

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ LORRAINE
(COTUTELLE)

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

COTUTELLE FRANCE-QUÉBEC

PAR
José RUIZ-VARGAS

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION DES MICROSTRUCTURES LORS DU
BRASAGE ISOTHERME DE SUPERALLIAGES À BASE DE NICKEL

MONTRÉAL, LE 24 MARS 2014



JRV, 2014



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE PAR UN JURY COMPOSÉ DE:

M. Philippe BOCHER, directeur de thèse
Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure

M. Alain HAZOTTE, codirecteur
Université de Lorraine, Laboratoire LEM3

Mme. Ruxandra BOTEZ, présidente du jury
Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure

Mme. Nathalie SIREDEY-SCHWALLER, membre du jury
ENIM, Laboratoire LEM3

M. Jean-Luc FIHEY, membre du jury
Département de Génie Mécanique, École de Technologie Supérieure

M. Dominique DALOZ, membre du jury
Université de Lorraine, IJL Nancy

M. Manuel CASTRO, membre du jury
Université de Saltillo, CINVESTAV

M. Daniel TURNER, examinateur externe
Pratt & Whitney Canada

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 6 FÉVRIER 2014

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été effectués aux Laboratoires LEM3 de l'Université de Lorraine et de l'École de Technologie Supérieure de l'Université du Québec. Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs M. Mikhail Lebedkin et M. Jean-Luc Fihey de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie également mesdames Ruxandra Botez de l'ÉTS et Nathalie Schwaller de l'UL, messieurs Jean-Luc Fihey de l'ÉTS, Manuel Castro du CINVESTAV, Dominique Daloz de l'IJL d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Je tiens également à remercier monsieur Daniel Turner d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes plus profonds remerciements vont à Alain Hazotte, Nathalie Gey, Nathalie Siredey et Philippe Bocher qui m'ont guidé tout au long de cette thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour le temps passé à encadrer mes travaux.

Je souhaiterais maintenant exprimer toute ma reconnaissance à Pierre Noyrez, qui m'a accueilli à deux reprises à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Je le remercie pour sa gentillesse et les discussions concernant les analyses chimiques. Je tiens aussi à remercier Johann Hamel-Akré et Mamy Andrianina, pour leur soutien dans la partie finale de ma thèse, ainsi que leur inestimable collaboration dans la lecture des chapitres.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes avec lesquelles j'ai collaboré lors de ma thèse. En particulier Bernard Bolle qui a traité les analyses de diffraction des rayons-X, Jean-Jacques Fundenberger pour la fabrication des échantillons, tous les deux du LEM3. Bernard Rouat de l'Institut Jean Lamour qui m'a accueilli pour le brasage du barreau, et Thierry Mazet pour avoir accepté de participer au jury de mon examen doctoral, et pour le matériel d'apport offert. Je remercie aussi Nicolas Stein de l'Institut de Physique et Chimie de l'Université de Lorraine pour leur aide lors de la préparation de la solution de placage.

II

J'exprime toute ma reconnaissance à l'équipe du LEM3 et l'ÉTS qui m'ont très bien accueilli dans leurs locaux et avec qui j'ai passé trois années qui me laisseront beaucoup de bons souvenirs. Je n'oublie pas les collègues doctorants sans qui les pauses café n'auraient pas été aussi joyeuses.

Enfin, mes derniers remerciements, mais pas les moindres, vont à celle qui a eu la patience et le courage de me supporter pendant cinq années de périple en Europe et au Canada, et surtout lors des derniers mois. *No tengo como agracertelo, Carola.*

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION DES MICROSTRUCTURES LORS DU BRASAGE ISOTHERME DE SUPERALLIAGES À BASE DE NICKEL

José RUIZ-VARGAS

RÉSUMÉ

Cette thèse avait pour but d'étudier les mécanismes de formation des microstructures lors du brasage isotherme utilisant des superalliages à base nickel pour métal de base. Les matériaux de base utilisés ont été les alliages Inconel 625 et MC2 et Ni pur. Le matériau d'apport a été l'alliage de brasage BNi-2.

Dans un premier temps, les études ont été réalisées sur le Ni pur afin de comprendre la formation des microstructures sur une chimie plus simple que celle des superalliages. Deux types d'étude ont été faites, à température fixe en faisant varier le temps (cinétique isotherme), puis en faisant varier la température pour des temps de maintien fixes (cinétiques isochrones). La composition chimique et la nature cristallographique des phases impliquées ont pu être identifiées. La fraction de métal de base dissoute a été mesurée proportionnelle à l'épaisseur du matériau de brasage. Cela suggère que la composition chimique du liquide reste homogène avec la composition précise de l'équilibre initial au cours du processus de brasage. La fusion du joint se passe en deux étapes. Dans la première (basses températures), le métal d'apport est partiellement fondu et la diffusion du bore dans le Ni pur conduit à la formation par précipitation de fins borures de type Ni_3B à l'interface. Dans la seconde étape (aux températures élevées), la fusion est complète et l'équilibre thermodynamique nécessite la dissolution d'une partie significative du nickel, ce qui implique également la dissolution des borures initialement formés.

Dans un deuxième temps, la technique de placage de nickel ou, nickelage, a été mise en oeuvre sur l'Inconel 625. Une fine couche de Ni d'épaisseur variable a été déposée afin d'observer la dissolution graduelle de l'Inconel et la formation des microstructures sous l'influence de la chimie du superalliage. Il a été observé que le placage épais n'empêche pas la précipitation dans le superalliage car le bore diffuse rapidement à travers le placage. Dans le placage d'épaisseur intermédiaire, il a été observé des microstructures fragiles de borures de nickel dans le joint brasé, car le placage limite la participation des éléments d'addition du métal de base. L'absence de placage sur le superalliage provoque la formation de borures de Nb et de Cr-Mo dans le joint brasé.

La technique de quantification chimique par spectroscopie des rayons-X par dispersion d'énergie ou EDS a été optimisée pour les mesures sur le superalliage MC2 et l'alliage de brasage BNi-2. La méthode la plus précise pour quantifier le bore est par « différence de composition », permettant d'obtenir une précision de 5 at.% avec une acquisition optimisée des données et un système de post-traitement adéquat. La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) combinée à l'analyse EDS localisée s'est avérée précieuse pour identifier de façon concluante les précipités de borures de taille micrométrique.

IV

Mots-clés: TLP ; Brasage ; Superalliages ; Diffusion ; Bore ; EDS ; EBSD

ÉTUDE DES MÉCANISMES DE FORMATION DES MICROSTRUCTURES LORS DU BRASAGE ISOTHERME DE SUPERALLIAGES À BASE DE NICKEL

José RUIZ-VARGAS

ABSTRACT

This thesis reports theoretical and experimental investigations carried out to understand the mechanisms of microstructure formation during isothermal brazing, produced by brazing Inconel 625 and MC2 nickel-based superalloys with filler metal BNi-2.

Firstly, studies were made on pure Ni to interpret microstructure's formation with simplified alloy chemistry. Microstructure formation have been studied when varying time at constant temperature (isothermal kinetics), but also when varying temperature for constant hold time (isochronal kinetics). The chemical composition and crystallography of the present phases have been identified, with the following results : (i) the fraction of dissolved base metal has been found proportional to the initial thickness of the brazing alloy, so that the composition of the liquid remains homogeneous with a precise initial equilibrium composition during the whole brazing process, (ii) the melting of the joint occurs in two steps : at lower temperature, it involves only partially melting, and boron diffusion in pure Ni leads to the precipitation of fine Ni₃B borides at the interface ; in a second stage, at higher temperature, melting is complete and thermodynamic equilibrium requires significant dissolution of nickel, which also involves the dissolution of part of borides already formed.

Secondly, nickel plating technique was used on Inconel 625 nickel-based superalloy. A thin layer of Ni with varying thickness, has been electrodeposited to observe the gradual dissolution of Inconel and microstructural features formation due to the presence of superalloy alloying elements. It has been observed that the nickel coating does not prevent precipitation in the base metal as boron diffuse rapidly through the coating width. In the intermediate nickel plating width, fragile precipitates of nickel borides have been observed, because the contribution of Inconel alloying elements to the melt was very limited. In absence of nickel plating on the superalloy, the formation of Nb and Cr-Mo borides phase has been observed. Efforts have been made to evaluate the accuracy of Boron measurement by energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) in the MC2 superalloy and BNi-2 filler metal. The most accurate method to quantify Boron using EDS is by composition difference. A precision of 5 at.% has been reached when using optimized data acquisition and post processing schemes. Ultimately, Electron Backscatter Diffraction (EBSD) combined with localized EDS analysis has been proven invaluable in conclusively identifying micrometer sized boride precipitates ; thus further improving the characterization of brazed Ni-based superalloys.

Keywords: Transient liquid phase bonding ; Brazing ; superalloys ; BNi-2 ; Boron ; Inconel ; MC2 ; TLP

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1 Principes du brasage isotherme	3
1.1.0.1 Cas du brasage binaire	5
1.1.0.2 Cas du brasage ternaire	6
1.1.0.3 Cas du TLP ternaire avec précipitation	8
1.1.1 Diffusion	10
1.2 Pratique du brasage isotherme	11
1.2.1 Les matériaux d'étude	12
1.2.1.1 Métal de base no.1 : Le nickel.....	12
1.2.1.2 Métal de base no.2 : Le MC2	12
1.2.1.3 Métal de base no.3 : Le superalliage IN625	13
1.2.1.4 Métal d'apport unique : Brasure BNi-2	14
1.2.2 Capillarité et mouillabilité.....	16
CHAPITRE 2 ARTICLE 1 : MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT DURING ISOTHERMAL BRAZING OF NI/BNi-2 COUPLES	19
2.1 Introduction	21
2.2 Materials and methods	24
2.3 Results and discussion.....	26
2.3.1 Complete melting/solidification process of BNi-2 alloy	26
2.3.1.1 Thermal cycle and microstructure evolution	26
2.3.1.2 Thermodynamic predictions	29
2.3.2 Diffusion brazing of Ni sample with BNi-2	32
2.3.2.1 General aspect of DTA curves	32
2.3.2.2 Microstructure of the brazing region	33
2.3.2.3 Phase identification	36
2.3.2.4 Quantitative analysis of the brazing kinetics	38
2.3.2.5 Mechanisms of isothermal brazing	41
2.4 Summary	43
2.5 Acknowledgments	44
CHAPITRE 3 ARTICLE 2 : FIRST MELTING STAGES DURING ISOTHERMAL BRAZING OF NI/BNi-2 COUPLES	45
3.1 Introduction	48
3.2 Materials and methods	49
3.3 Results.....	51
3.4 Discussion.....	56
3.5 Conclusions	61

CHAPITRE 4 ARTICLE 3 : POTENTIAL AND LIMITATIONS OF MICROANALYSIS SEM TECHNIQUES TO CHARACTERIZE BORIDES IN BRAZED NI BASED SUPERALLOYS	65
4.1 Introduction	67
4.2 Experimental	69
4.2.1 Ni-based superalloy and brazing conditions	69
4.2.2 Methods for elemental quantitation and phase identification	70
4.2.2.1 Electron microprobe	73
4.2.2.2 Electron Dispersive Spectrometry (EDS)	75
4.2.2.3 Coupling Wavelength and Electron Dispersive Spectrometry	75
4.2.3 Electron Backscatter Diffraction analysis	76
4.3 EDS accuracy for the multi-element Ni-based matrix (Boron-free)	77
4.3.1 Microanalysis results on Boron-free regions	77
4.3.2 Discussion	79
4.4 Accuracy of the elemental analysis of borides	80
4.4.1 Special care linked to the quantitation of Boron	80
4.4.2 Boron quantitation : what is the best approach ?	81
4.4.3 Boron quantitation results	83
4.5 Contribution of coupled EBSD/EDS techniques for the identification of borides	86
4.6 Conclusions	91
CHAPITRE 5 BRASAGE ISOTHERME DU SUPERALLIAGE INCONEL 625 PLAQUES AVEC DES FINES COUCHES DE NI ET BRASÉS AVEC BNI-2	93
5.1 Introduction	93
5.2 Matériaux et méthodes	94
5.2.1 Placage ou dépôt électrolytique de nickel	94
5.2.2 Méthode de brasage de l'IN625 plaqué	97
5.3 Résultats	98
5.3.1 Courbes de solidification DTA	98
5.3.2 Examen métallographique des échantillons plaqués et brasés	98
5.3.2.1 Profondeur de diffusion	104
5.3.2.2 Quantification des PL	104
5.3.3 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon plaqué d'épaisseur 42 μm ...	105
5.3.4 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon plaqué d'épaisseur 19 μm ...	107
5.3.5 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon sans placage IN625	108
5.4 Discussion	110
5.5 Conclusions	112
CONCLUSION	115
ANNEXE I TREMPE EN COURS DE BRASAGE SOUS GRADIENT (TBG)	117
BIBLIOGRAPHIE	129

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Tableau des coefficients de diffusion du bore et silicium à l'état solide 12
Tableau 1.2	Composition chimique d'Inconel 625, tiré de Durand-Charre, 1997 13
Tableau 1.3	Composition chimique d'Inconel 625 tiré de ASM, 2002..... 14
Tableau 1.4	Composition chimique de BNi-2, tiré de ASM, 2002 15
Tableau 2.1	Composition and amount of phases present in the re-solidified BNi-2 alloy. 28
Tableau 2.2	Equilibrium phases (composition and amount) predicted by THERMO-CALC with TTNI7 database for BNi-2 alloy at 1050 °C and 650 °C. 32
Tableau 4.1	Chemical at.% composition in Ni-based homogenized MC2 alloy; nominal composition and EDS results with two quantitation methods (FS parameter prior to normalization is also indicated)..... 78
Tableau 4.2	Elemental at.% composition at various locations inside the solidification front using the microprobe and EDS system $\phi(\rho Z)$ method and 10^6 count standards were applied). 79
Tableau 4.3	Composition (expressed as at.%) of boride B-1 obtained using different techniques..... 82
Tableau 4.4	Composition (expressed as at.%) of the three selected borides inside the brazed MC2 joint. 85
Tableau 4.5	Composition (expressed as at.%) of B-2 and B-3 borides. More than 15 points were measured per boride type. 85
Tableau 5.1	Composition et pH du bain de Watts 94
Tableau 5.2	Tableau des résultats des quantifications chimiques sur les constituants observés dans les échantillons..... 111

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Diagramme binaire simplifié du processus du brasage.....	4
Figure 1.2	Section isotherme d'un diagramme ternaire hypothétique.....	7
Figure 1.3	Section isotherme d'un diagramme ternaire hypothétique avec un intermétallique.....	9
Figure 1.4	Diagramme de phase de Ni-B. Image tiré de ASM (2002).....	15
Figure 1.5	Cristallographie des phases de B-Ni. Image tiré de ASM (2002).....	16
Figure 1.6	Forces de tension superficielle lorsqu'un liquide mouille un solide. Image adapte de Philibert (1998).....	17
Figure 2.1	Schematic illustration of the different stages of isothermal brazing in the case of a pure metal.....	22
Figure 2.2	Scheme of the experimental setup used for DTA analysis during the Ni/BNi-2 brazing experiment.....	25
Figure 2.3	DTA curves recorded during heating and further cooling of a BNi-2 foil ...	27
Figure 2.4	XRD diffractograms of the as-received BNi-2 foil (raw foil) and after heating up to 930 °C.....	28
Figure 2.5	Typical microstructure of a resolidified BNi-2 alloy.....	30
Figure 2.6	Amount of equilibrium phases as a function of temperature, calculated with THERMO-CALC and TTNI7 database for BNi-2 alloy.....	31
Figure 2.7	Evolution of DTA curves recorded during heating and cooling after different brazing times of Ni/BNi-2 couple.....	34
Figure 2.8	Optical micrograph of a Ni/BNi-2 sample heat treated at 1050 °C for 15 min. Pure Nickel is at bottom of the image (Base Metal BM).....	34
Figure 2.9	Evolution of the brazing layer (BL) thickness as a function of the BNi-2 foil(s) thickness.....	35
Figure 2.10	Exemple of EBSD analysis of the Ni-BNi-2 sample brazed for 60 min at 1050 °C.....	37

Figure 2.11	EDX maps of Ni–BNi-2 sample heat treated for 15 min for Si and Cr	39
Figure 2.12	Evolution of mean thickness of the isothermal brazing layer (IBL) and the boride precipitate layer (PL) as a function of brazing time.....	40
Figure 2.13	Correlation between CBL/BL and A_s/A_M ratios	40
Figure 2.14	Evolution of the mean Fe, Si, B, Cr concentrations in the continuous brazing layer (CBL) as a function of isothermal brazing time. ..	42
Figure 3.1	Schematic representation of the different layers of a brazed sample	51
Figure 3.2	Typical DTA curve recorded during heating of a Ni/BNi-2 brazing couple, indicating the different temperatures at which the melting process was stopped	52
Figure 3.3	Optical microstructures observed after heating cycles stopped at different temperatures.....	54
Figure 3.4	SEM image of the sample heated up to 980 °C	55
Figure 3.5	Part 1 : Evolution of the brazing layer thickness as a function of maximum heating temperature	56
Figure 3.5	Part2 : Evolution of the mean area and mean size of interface borides as a function of maximum heating temperature.....	57
Figure 3.6	Microstructure of the brazing sample heated up to 1050 °C with a rate of 1 °C/min.....	57
Figure 3.7	Part of the solidus surface of the ternary diagram from Lebaili et Hamarthibault (1987).....	61
Figure 3.8	Schematic illustration of the different melting paths as a function of heating rate	62
Figure 4.1	SEM-BSE micrograph of the brazing area	69
Figure 4.2	Detailed view of Fig 1. for three different kinds of borides observed inside the brazing zone	71
Figure 4.3	EDS spectrum acquired at an accelerating voltage of 15 kV of a Ni, Ti & Ta	72
Figure 4.4	Normalized spectral scans of various Boron-containing standard samples recorded with a SEM-WDS.....	82

Figure 4.5	Spectra of <i>B-1</i> type borides recorded in the 0.40 – 0.15 keV energy range using the JEOL JXA-8530F electron microprobe fitted with an LDE2H analyzing crystal.....	84
Figure 4.6	Experimentally measured amount of Boron vs. measured amount of Ni in <i>B-2</i> type borides.....	86
Figure 4.7	Crystal structure Identification of various borides using coupled EBSD/EDS analysis.	87
Figure 4.8	EBSD and EDS elemental mapping images of the brazing area described in figure 4.2–a.	90
Figure 5.1	Schéma du montage électrique pour le placage de nickel.....	95
Figure 5.2	Comparaison des épaisseurs plaquées sur l'IN625 avec la prédiction par l'équation 5.1	96
Figure 5.3	Pics DTA au refroidissement des échantillons brasés de IN625, IN625 plaqué 19 μm , IN625 plaqué 42 μm et Ni pur avec du BNi-2	99
Figure 5.4	Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur du Ni pur.....	100
Figure 5.5	Micrographies optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 plaqué à 42 μm	101
Figure 5.6	Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 plaqué à 19 μm	102
Figure 5.7	Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 sans placage	102
Figure 5.8	Détail de la zone BDPL sur l'échantillon plaqué 42 μm et la zone CBL sur l'échantillon plaqué 19 μm	103
Figure 5.9	Évolution de la pénétration des solutés dans le BMI avec l'épaisseur de placage	104
Figure 5.10	Image binarisé des bandes des précipités PL dans les échantillons plaqué 40 μm et Ni pur.	105
Figure 5.11	Cartographie chimique de l'échantillon 42 μm de placage sur l'IN625 pour les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.	106
Figure 5.12	Cartographie chimique de l'échantillon 19 μm de placage sur l'IN625 pour les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.	107

Figure 5.13 Cartographie chimique de l'échantillon IN625 sans placage, pour
les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.108

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AWS	American Welding Society
at.%	Pourcentage atomique
BNi-2	Désignation de l'AWS pour un matériaux de brasage à base de Ni contenant du B, Si, Cr et Fe.
CFC	Réseau cubique à faces centres
DTA	Differential Thermal Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ETS	École de Technologie Supérieure, QC.
IJL	Institut Jean Lamour à Nancy, FR.
IN625	Superalliage Inconel 625.
LEM3	Laboratoire d'Études des Microstructures et de Mécanique des Matériaux
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MPD	Melting Point Depressant
TBG	Trempe en cours de Brasage sous Gradient
TLP	Transient Liquid Phase
TSD	Trempe en cours de Solidification Dirigée

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

φ .	Page
D_X	Coefficient de diffusion de un élément X
$\alpha, \beta, \gamma, \tau$	Phases
θ	Angle de mouillage
T_B	Température de brasage
T_f	Température de fusion d'un métal quelconque
Q, Q_b, Q_L	Énergie d'activation
Pa	Pascal
F_C	Force de capillarité
ρ	Masse volumique
g	Accélération de la gravité
W	Écartement d'un joint de brasage
h	Hauteur d'équilibre pour un fluide qui pénètre un joint
$\gamma_{LV}, \gamma_{SV}, \gamma_{SL}$	Tension de surface entre un liquide et le vapeur, entre un solide et le vapeur, entre un solide et un liquide, respectivement
\parallel	Parallèle

INTRODUCTION

Le brasage est une méthode de jonction utilisée actuellement dans l'industrie aéronautique pour l'assemblage des superalliages. Ces joints contiennent des microstructures fragiles connues comme phases eutectiques qui nuisent aux propriétés mécaniques de l'assemblage. L'industrie aéronautique cherche donc à optimiser les procédés de brasage et même si le brasage présente plusieurs bénéfices, une meilleure compréhension des mécanismes de formation des microstructures fragiles est nécessaire. À partir de ce besoin, cette thèse apporte de nouvelles connaissances sur la formation de microstructures dans le brasage de superalliages.

La complexité de l'étude des microstructures réside dans la grande quantité de variables qui interviennent dans les processus de brasage, par exemple le grand nombre d'éléments chimiques présent dans les superalliages. En conséquence nous avons démarré cette étude sur un système de brasage plus simple, le brasage du nickel pur et du matériau d'apport BNi-2, pour ensuite le complexifier avec un système superalliage / BNi-2. Pendant les expériences, la formation des microstructures va dépendre de la façon dont se répartissent les éléments d'alliage au cours du temps, lors du cycle de brasage.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous faisons une revue de littérature où nous abordons les principes théoriques du brasage binaire et ternaire pour mieux comprendre le brasage des superalliages. Néanmoins, ce document est une thèse par articles et chaque chapitre contiendra également une partie consacrée à la revue de littérature.

Les chapitres II et III, montrent les résultats expérimentaux sur l'analyse des microstructures formées à l'intérieur des joints de brasage du nickel pur / BNi-2. Dans le chapitre II, nous étudions l'évolution microstructurale sous une température fixe de brasage mais à différents temps de traitement. Par contre dans le chapitre III, nous faisons varier la température de brasage sous un temps fixe de traitement.

Dans le chapitre IV, nous optimisons la technique de quantification chimique par EDS, spécifiquement sur le bore présent dans les microstructures de brasage dans le système superalliage MC2 / BNi-2. En outre, nous montrons l'utilité du couplage EDS et de la technique de détec-

tion d'orientation cristallographique EBSD, ce qui nous a permis de déterminer la nature des phases avec du bore.

Finalement, dans le dernier chapitre nous employons les connaissances acquises dans les chapitres précédents pour analyser les microstructures fragiles formées dans le système superalliage IN625 / BNi-2. Ces études apportent à la compréhension des mécanismes de formation de microstructures.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Principes du brasage isotherme

Selon l'*International Institute of Welding (IIW)* « Le brasage est une opération consistant à assembler des pièces métalliques, à l'aide d'un alliage d'apport à l'état liquide, ayant une température de fusion inférieure à celle des pièces à réunir et mouillant le métal de base qui ne participe pas par fusion à la constitution du joint », (Nöel, 1984). Bien que le brasage puisse actuellement se faire entre des pièces non métalliques, par exemple des céramiques et hybrides métal-céramique (Nicholas, 1998) cette définition reste valable.

Cette thèse traite du brasage fort effectué au four aux environs de 1050 °C. Dans l'enceinte, on maintient tout l'assemblage à la même température pendant toute l'opération, raison pour laquelle ce type de brasage est connu comme brasage isotherme. Il a été étudié depuis les années 1970 quand il a été breveté par les ingénieurs de Pratt & Whitney (Owczarski *et al.*, 1970). Le nom qui a été adopté pour l'étudier dans le milieu scientifique est *Transient Liquid Phase Bonding*, généralement abrégé TLP. La base de la théorie de ce processus, pour un cas binaire, est détaillée dans la section §2.1. Elle est rappelée ici.

On peut diviser le cycle de brasage en différentes étapes, schématisées sur la figure 1.1 :

- Chauffage des pièces à braser. i.e. matériau de base et matériau d'apport, jusqu'à la fusion de ce dernier. Figure 1.1 point 1.
- Maintien à température isotherme T_B .
- Début de la dissolution du métal de base, permettant au liquide de rejoindre sa composition d'équilibre en passant du point 1 au point 2.
- Début de la solidification isotherme à T_B . Ce changement de phase $L \rightarrow \alpha$ se fait grâce à la migration atomique ou diffusion.

- Refroidissement de l'ensemble sans atteindre la solidification totale du joint, depuis le point 3, Figure 1.1.

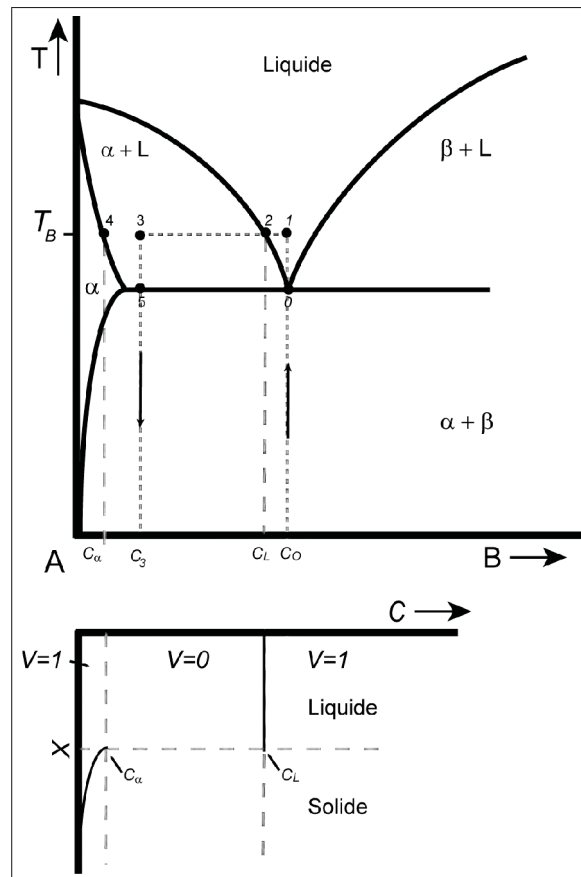


Figure 1.1 Diagramme binaire simplifié du processus pour expliquer le cycle de brasage. (V est le degrés de liberté §1.1.0.2)

Le point 4 explique la différence entre le *Brazing* et le *Diffusion Brazing*. En effet lors du brasage diffusion, on attend la solidification isotherme totale du joint (American Welding, 2007), ce qui demande des temps de maintien plus longs (Figure 1.1 du point 2 au 4), par contre pour le brasage, on commence le refroidissement de l'ensemble alors qu'une partie du joint est encore à l'état liquide (point 3). La solidification au cours du refroidissement entraîne la formation de phases eutectiques $\alpha + L \rightarrow \alpha + \beta$ (point 5).

1.1.0.1 Cas du brasage binaire

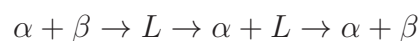
La règle de phases de Gibbs prédit, pour un système donné, que V , le nombre de variables indépendantes ou degrés de liberté, dans le cas isobare et isotherme est :

$$V = N - P, \quad (1.1)$$

où N est le nombre de composants et P le nombre de phases en présence. Dans le cas binaire, pendant la solidification isotherme, V vaut 0 (coexistence des 2 phases L et α), et les conditions de diffusion sont complètement spécifiées pour les conditions initiales T_B .

Le diagramme binaire permet de représenter simplement les phénomènes qui se succèdent lors du brasage. Pour expliquer le TLP plusieurs auteurs se servent d'un diagramme binaire $A-B$ simplifié (Tuah-Poku *et al.*, 1988; Ramirez et Liu, 1992; Corbin et Lucier, 2001, etc). Cette simplification implique quelques considérations :

- Le matériau de base a la composition du point A , dans le cas d'un matériau de base pur la simplification est appropriée.
- Le matériau d'apport est fait de A contenant une concentration C_0 d'atomes de B . Cet élément B est un dépresseur du point de fusion (*Melting Point Depressant ou MPD*).
- Lors de la fusion, on néglige des effets de convection dus à la petite taille des joints. (Tuah-Poku *et al.*, 1988; Schnell *et al.*, 2006)
- Le TLP suggère que la dissolution et diffusion se produisent séquentiellement. Cependant il est plus réaliste d'admettre qu'elles se produisent simultanément (Gale et Wallach, 1991a).
- Le processus est irréversible dû à la diffusion et la dissolution, la transformation proposée est :



- On fait l'hypothèse que la diffusion a lieu dans la masse car l'influence des joints des grains n'est pas prise en compte.
- La précipitation lors de la diffusion n'est pas possible dans le cas d'un binaire.

1.1.0.2 Cas du brasage ternaire

Les brasages sont, le plus souvent, réalisés avec des matériaux (métal de base ou brasure) contenant plusieurs éléments d'alliage, ce qui complexifie quelque peu leur étude. On introduit ici le brasage sur les ternaires, qui est plus facilement généralisable à un nombre d'élément supérieur. On note une absence de diagrammes de phases pour les alliages complexes. Dans le chapitre §2, grâce à des simulations THERMOCALC, on parvient à retrouver la plupart des phases solidifiées, mais des limites ont été observées.

Dans cette section on présente un diagramme ternaire simplifié pour expliquer le processus du brasage avec trois éléments. Pour ce faire, le diagramme ternaire de la figure 1.2 est analysé. (Laux, 2010; Schnell, 2004; Sinclair *et al.*, 2000)

Le point A représente un matériau de base de composition C_A . L'élément B représente le MPD (*Melting Point Depressant*), dont la diffusivité est D_B , qui est allié avec A et C dans la brasure dont la composition initiale est C_F . Le matériau de base et la brasure sont soumis à une température de brasage T_B . L'élément C est le troisième élément d'alliage, son coefficient de diffusion est D_C . Il n'est pas allié avec A dans le matériau de base, mais participe à la solution solide α .

D'après la règle de phases de Gibbs équation 1.1, pour un système ternaire à deux phases $V=1$, et les concentrations peuvent varier dans l'isotherme T_B . (Philibert, 1998; Bâillon et Dorlot, 2000).

Ces simplifications conduisent aux considérations suivantes :

- Les effets dus au chauffage sont négligés, on fait l'hypothèse que le système parvient à la température T_B de manière instantanée.

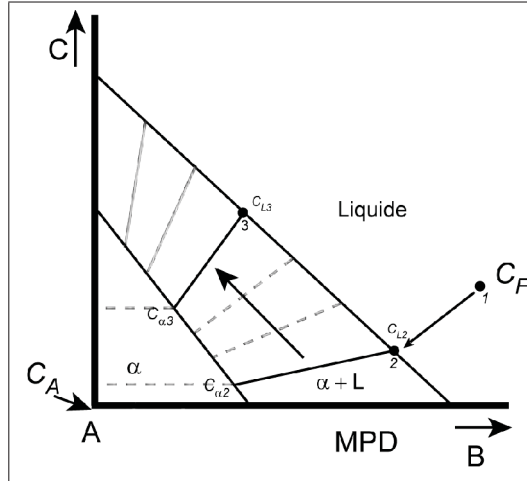


Figure 1.2 Section isotherme d'un diagramme ternaire hypothétique. Adapté de Schnell 2004

- À partir de cette température, la concentration de l'élément B varie en raison de la dissolution du matériau de base (entre les points 1 et 2). Le liquide et le solide coexistent avec les concentrations C_{L2} et $C_{\alpha2}$ respectivement.
- Les coefficients de diffusion de B et C ne sont pas égaux et $D_B \gg D_C$. La solidification isotherme et le déplacement de la frontière solide/liquide va nécessairement dépendre de la diffusion de B . Le processus est donc contrôlé par le MPD.
- La variation de la concentration est pilotée par la diffusion de B et C , ce qui oblige au déplacement sur une autre conode dans la zone biphasé $\alpha + L$, de concentrations C_{L3} et $C_{\alpha3}$. (Sinclair *et al.*, 2000), Figure 1.2.
- En regardant le joint en cours de solidification, cette hypothèse indique que la composition finale du centre du joint aura un pic de concentration de B et C qui varie entre $C_{\alpha2}$ et $C_{\alpha3}$ respectivement.
- La précipitation n'est pas expliquée par cette représentation.

La principale différence entre les systèmes binaires et ternaires, repose dans la variation de la composition en condition isotherme. À la différence du cas binaire, le cas ternaire propose une phase α dont la composition varie au fur et à mesure que le joint se solidifie. Dans les deux

cas, on néglige les effets du chauffage et on suppose que la dissolution du métal de base et la diffusion des éléments d'alliage sont séquentielles.

1.1.0.3 Cas du TLP ternaire avec précipitation

Dans ce cas, le substrat est également allié, avec l'élément D . Comme dans le cas précédent, la brasure contient les éléments B et C . L'interprétation sur un diagramme quaternaire est plus complexe, donc l'on se concentre sur les principaux éléments, ceux qui vont jouer un rôle important. À part l'élément B , l'élément D qui favorise la formation de précipités, est pris en compte. On fait l'hypothèse que les éléments restants vont faire partie de la solution solide α . Une modification de la représentation hypothétique de la figure 1.2 permet d'introduire la formation de précipitations comme cela est représenté dans la figure 1.3 :

- Le matériau de base de composition C_P est allié avec D . Au départ il ne contient pas de B .
- La brasure a une composition C_F et ne comporte pas l'élément D .
- L'élément qui diffuse le plus facilement est B , il a une diffusivité D_B supérieure aux autres éléments. C'est également l'élément fondant (MPD).
- Le brasage est fait à une température instantanée T_B , le chauffage est négligé.
- Partant de C_F , la dissolution du métal de base conduit à l'équilibre C_{L2} et $C_{\alpha2}$ pour le liquide et solide α respectivement (Figure 1.3 points 1 et 2). La concentration de C_F va être modifiée par l'arrivée d'une fraction de D .
- Au fur et à mesure que le MPD diffuse, le substrat s'enrichit en B puis les conodes se déplacent.
- La composition de la phase α varie de $C_{\alpha2}$ à $C_{\alpha3}$. Par conséquent, le métal solidifié à température isotherme, présente un pic de composition D et B .
- La diffusion vers le métal de base provoque une augmentation de B (C_{PB}) ce qui favorise la précipitation du précipité (de la phase) τ de type $A_x B_y D_z$ stable à T_B .

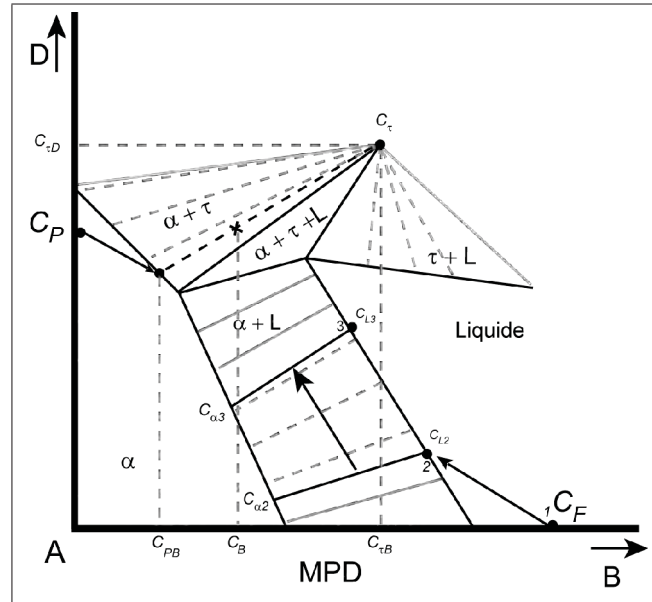


Figure 1.3 Section isotherme d'un diagramme ternaire hypothétique avec un intermétallique.
Adapté de Schnell 2004

Cette représentation permet de prévoir la variation de la composition dans le métal de base et dans le solide formé à température isotherme. Le chemin de diffusion ne peut être prévu car il peut prendre des formes très variées. (Philibert, 1998; Porter et Easterling, 2004).

Schnell avait déterminé la composition de C_B dans le métal de base, à un point arbitraire, suivant la règle du levier basée sur la conservation de la matière :

$$C_B = x \cdot \tau(C_{\tau B}) + y \cdot \alpha(C_{PB}), \quad (1.2)$$

où x et y sont les fractions des phases τ et α respectivement. Dans le diagramme on observe que la phase τ se forme sur la limite de solubilité du métal de base C_{PB} . $C_{\alpha 3}$ a une limite de solubilité supérieure à C_{PB} . Une sursaturation de B dans le métal de base est alors attendu. En conséquence, la formation in-situ de τ dans le métal de base peut survenir.

On peut observer que le processus est contrôlé par le MPD. En effet lors de la diffusion, plusieurs éléments dont préférentiellement ceux de petite taille atomique (e.g. le bore et silicium)

diffusent, rendant plus difficile la modélisation. Lors de la solidification isotherme, le déplacement des conodes se traduit par une variation de la composition du liquide. Ce liquide solidifie à chaque instant, et des variations des compositions seront observées sur la phase α . La précipitation dans le métal de base est aussi expliquée avec le dernier diagramme. On observe que cette précipitation est assurée par la différence de concentrations de MPD.

1.1.1 Diffusion

Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent à la migration des atomes sous l'effet de l'agitation thermique. En effet les atomes se déplacent dans les défauts des cristaux, comme les dislocations, les lacunes interfaces, les bords de grains et les surfaces libres. Les principaux mécanismes de diffusion sont la diffusion par insertion et par substitution. Ce n'est qu'à haute température (entre $T_f/2$ et T_f)¹, que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin, toujours pour minimiser l'énergie libre de Gibbs, (Baïlon et Dorlot, 2000; Porter et Easterling, 2004; Philibert, 1998). Partant d'un couple en parfait contact A et B , le flux net d'atomes A qui diffuse d'une distance x dans le corps B est déterminé par la première loi de Fick :

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx}; [at/(m^2 \cdot s)], \quad (1.3)$$

où D_A est le coefficient de diffusion [m^2/s] de l'élément A dans B et dC_A/dx le gradient de concentration de A mesuré à partir de l'interface initiale de contact [at/m^4]. Le signe négatif de l'équation 1.3 vient du fait que le flux de diffusion de A se fait d'une zone riche à une zone pauvre en A . La variation de l'espèce diffusant C_A par rapport au temps est déterminée par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

1. T_f température de fusion

Si la variation de D_A par rapport à la concentration est ignorée, la deuxième loi de Fick se simplifie à :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Cette dernière équation est utilisé par (Tuah-Poku *et al.*, 1988). Il propose, pour le cas binaire, l'expression de la seconde loi de Fick comme :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

où C_L est la concentration du liquide de MPD, et x la distance à travers le joint. En effet cette équation est formulée dans d'autres études de la diffusion lors du brasage (Ohsasa *et al.*, 1999; Schnell *et al.*, 2006; Piegert, 2011).

Le coefficient de diffusion D_A d'un élément diffusant varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$D_A = D_0 \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \quad (1.7)$$

où D_0 est une constante, Q_A est l'énergie d'activation de la diffusion [J/mol], T est la température absolue et R est la constante des gaz parfaits 8.31 [J/K]. (Philibert, 1998; Bâillon et Dorlot, 2000; Porter et Easterling, 2004). Le tableau suivant montre une synthèse des valeurs rencontrées :

1.2 Pratique du brasage isotherme

On utilise trois substrats à base de nickel, du nickel pur (Ni) (au chapitres 2 et 3), le superalliage monocristalline MC2 (au chapitres 4) et le superalliage polycristalline Inconel 625 (IN625) (au chapitre 5). Le matériau d'apport BNi-2 (AMS 4777) est la seule brasure utilisé. L'utilisation du nickel pur comme substrat permet d'étudier dans un cas simple les différentes étapes et les phases formées lors du brasage isotherme. L'étude de ce procédé sera ensuite étendue au cas industriel de l'Inconel 625. L'utilisation de MC2 permet de mettre au point la technique EDX pour le dosage du bore, présent dans le matériau d'apport BNi-2.

Tableau 1.1 Tableau des coefficients de diffusion du bore et silicium

Réf.		Si dans Ni	B dans Ni
Johston cité par Schnell	D_0	$1.5 \times 10^{-4} [m^2/s]$	$6.67 \times 10^{-7} [m^2/s]$
	Q	$258 [kJ/mol]$	$96.3 [kJ/mol]$
	$D(1423K)$	$3.13 \times 10^{-14} [m^2/s]$	$1.64 \times 10^{-10} [m^2/s]$
Wang <i>et al.</i>	D_0	—	$6.67 \times 10^{-7} [m^2/s]$
	Q	—	$96.3 [kJ/mol]$
	$D(1375K)$	—	$1.088 \times 10^{-10} [m^2/s]$
Kucera cité par Gale et Wallach	D_0	—	—
	Q	—	—
	$D(1375K)$	$3.09 \times 10^{-14} [m^2/s]$	$6.22 \times 10^{-11} [m^2/s]$
Nakao <i>et al.</i>	D_0	—	—
	Q	—	$296 [kJ/mol]$
	$D()$	—	—
Ramirez et Liu	D_0	—	$3.27 \times 10^{-4} [m^2/s]$
	Q	—	$166.3 [kJ/mol]$
	$D(1375K)$	—	$1.5625 \times 10^{-10} [m^2/s]$

1.2.1 Les matériaux d'étude

1.2.1.1 Métal de base no.1 : Le nickel

Le nickel de nombre atomique 28, masse atomique $57.59u$ et masse volumique $8.89 \text{ Kg}/m^3$. Le nickel pur est légèrement noble, à l'air il forme l'oxyde NiO qui le passive ((Badé, 1983)), la solubilité de l'oxygène dans le nickel est 0.012% à $1473K$ ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) à une pression de $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. La structure cristallographique du Ni est CFC ($a_0 = 0.3524nm$). Il reste stable en CFC depuis la température ambiante jusqu'au son point de fusion à $1728K$ ($1455 \text{ }^\circ\text{C}$), Reed (2006). Les échantillons de Ni utilisés ont une taille de grains de $20 \mu\text{m}$.

1.2.1.2 Métal de base no.2 : Le MC2

Le MC2 est un superalliage monocristallin. Il est obtenu pour les procédés modernes à la cire perdue et la solidification dirigée. Sa composition est affichée dans le tableau 1.2. En éliminant les joints de grains les propriétés mécaniques d'un superalliage sont augmentées. Cela évite d'utiliser de renforceurs du joints des grains tel que carbone, zirconium et bore. Microstruc-

turalement le MC2 est formé d'une matrice de structure cubique à faces centrées γ qui contient une dispersion de précipités intermétalliques dur γ' . Les études de résistance au fluage montrent qu'elle augmente avec la fraction volumique de γ' . Cependant une condition en γ' supérieur à 80% le réduit. La fraction volumique de γ' contenue dans le MC2 est 70%. La distribution chimique entre ces deux phases est la suivante : la phase γ contient le Cr, le Co, le Mo, et le W. Les plus favorables pour durcir la matrice sont le Mo et W. Aussi le Ta et Nb qui ne sont pas associés avec la phase gamma prime. La formation de borures avec le Cr ou Mo se produit de préférence dans la phase gamma. Le Cr favorise la résistance à la corrosion. La phase γ' est riche en éléments tel que l'Al, le Ti, et le Ta, qui forment des particules de type $Ni_3(Al, Ta, Ti)$. Cet intermétallique a une bonne ductilité et une résistance mécanique élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion à chaud. (Durand-Charre, 1997) (Reed, 2006).

Tableau 1.2 Composition chimique de MC2. Tiré de Durand-Charre (1997)

Matériau	Composition chimique (wt%)							
	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
Monocristal MC2	bal.	8.0	5.0	2.0	8.0	5.0	1.5	6.0

1.2.1.3 Métal de base no.3 : Le superalliage IN625

Les alliages de nickel font partie des alliages de haute résistance à la température, ils sont présents dans les turbines à gaz, échangeurs de chaleur et moteurs d'avions (dans les aubes, rotors, hélices, etc.). L'Inconel 625 est un superalliage créé dans les années 50 à l'époque où les superalliage étaient fortement alliés avec du Cr. Il a surtout pour rôle d'offrir une forte résistance à la corrosion et accessoirement une bonne résistance à haute température. L'Inconel est allié avec un forte teneur en Mo. Cet élément permet un léger durcissement par solution solide et améliore avec le Cr la résistance aux atmosphères humides corrosives. Mo et Ni forment un alliage résistant à l'oxydation chimique. (Sims *et al.*, 1987; Reed, 2006; Donachie et Donachie, 2002). Le Ti et l'Al sont connus pour former la phase $\gamma'Ni_3(Al, Ti)$ ici très peu présente.

Le Nb stabilise l'alliage et prévient la corrosion intergranulaire. La phase stable γ'' -Ni₃Nb à une structure orthorhombique Ni₃Nb δ , peut être formée dans certaines conditions et favorise le durcissement à températures intermédiaires, mais elle est instable à hautes températures. (Durand-Charre, 1997; Donachie et Donachie, 2002).

L'alliage Inconel 625 est polycristallin, à grains maclés de taille moyenne de 18 μm . La composition chimique de l'Inconel est indiquée dans le tableau 1.3. Afin d'assurer une bonne mouillabilité entre l'Inconel et la brasure, la surface de l'Inconel est, après traitement, revêtue d'une couche de Ni déposée par voie électrolytique. Différentes épaisseurs ont été testées : 0 μm , 19 μm et 40 μm .

Tableau 1.3 Composition chimique de IN625. Le Co avait la note "if deter." Tiré de ASM (2002)

Matériau	Composition chimique (wt%)										
	Ni	Cr	Mo	Nb +Ta	Al	Ti	Co	Fe	Si	Mn	C
Inconel 625	bal.	20–30	8–10	3.15–4.15	0.4 max	0.4 max	1.0 max	2.5	0.25	0.5 max	0.1 max

1.2.1.4 Métal d'apport unique : Brasure BNi-2

Le BNi-2 est une classification de la AWS, et fait partie des brasures à base de Ni. La composition chimique est indiquée dans le tableau 1.4. Le B et le Si jouent le rôle de dépresseurs du point de fusion (MPD). La plage de brasage suggéré d'après American Welding est entre 1010 °C et 1177 °C.

La brasure BNi-2 à été choisi principalement parce que elle a une bonne compatibilité chimique avec les substrats de brasage (Ni et Inconel 625). C'est un des matériaux d'apport le plus utilisé pour le brasage de superalliages. Elle présente un faible point de fusion et une bonne résistance à la corrosion particulièrement à haute température. Couramment utilisé pour le brasage d'équipements de l'industrie alimentaire, des pièces des moteurs d'avion, dans l'industrie nucléaire et pour le brasage des outillages. (American Welding, 2007; Schwartz, 1987).

Nous utilisons ici cette brasure sous forme de feuillard, d'un épaisseur de $50 \mu m$. Le paragraphe §2.3 de l'article 1 traite en détail des phases formées lors de la solidification du B-Ni2 seul. La figure 1.4 montre le diagramme de phases du Ni et B dont le pourcentage de B contenant dans le matériau d'apport BNi-2, nous amène au coin gauche du diagramme où la phase est Ni₃B. La figure 1.5 nous montre la cristallographie pour cette et autres phases formées à partir du Ni et B. Le diagramme de phases Ni-B-Si est montré dans la Fig. 3.7.

Tableau 1.4 Composition chimique de BNi-2.
Tiré de ASM (2002)

Matériau	Composition chimique (wt%)				
	Ni	Cr	B	Fe	Si
BNi-2	bal.	7.0	3.1	3.0	4.5

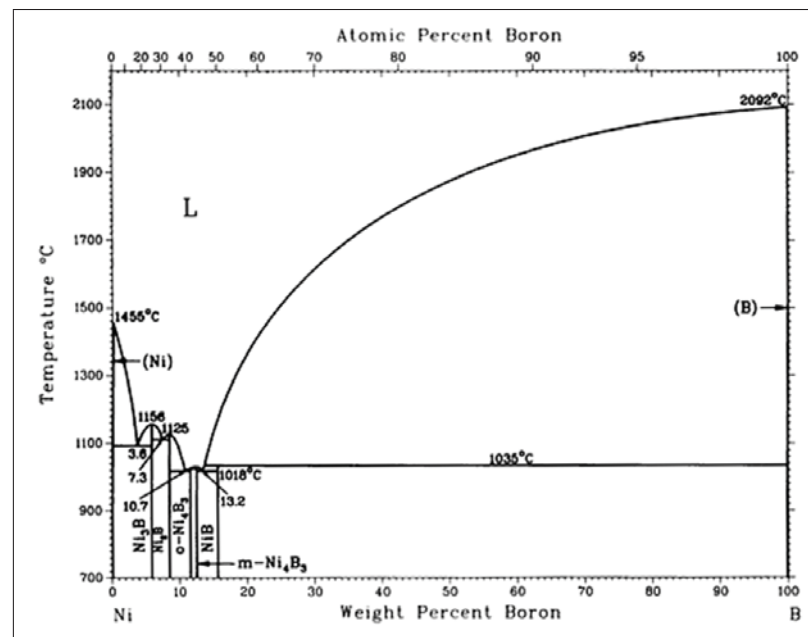


Figure 1.4 Diagramme de phase de Ni-B. (Image tiré de ASM (2002))

B-Ni crystallographic data			
Phase	Composition, wt% B	Pearson symbol	Space group
(Ni)	0	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Ni ₃ B	6	<i>oP6</i>	<i>Pnma</i>
Ni ₂ B	8.4	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>
o-Ni ₄ B ₃	11.5	(a)	<i>Pnma</i>
m-Ni ₄ B ₃	12.5	(b)	<i>C2/c</i>
NiB	16	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>
NiB ₂ ^(c)	26.9	(d)	---
NiB ₁₂ ^(c)	68.8	(d)	---
(β B)	100	<i>hR108</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>

(a) Orthorhombic.
 (b) Monoclinic.
 (c) Existence of these compounds has been reported, but is highly unlikely.
 (d) Cubic

Figure 1.5 Cristallographie des phases de B-Ni. (Image tiré de ASM (2002))

1.2.2 Capillarité et mouillabilité

Le remplissage des joints se fait par capillarité avec le matériau d'apport liquide. Partant des besoins de braser des joints d'une faible séparation (quelques dizaines de microns), garantir un remplissage total du joint et ses cavités est primordial dans la jonction de pièces. La capillarité est le phénomène par lequel la tension de surface attire le matériau d'apport à l'intérieur du joint pour la formation du joint. Le contact matériau d'apport liquide – substrat peut entraîner des tensions surfaciques qui empêchent la pénétration du liquide fondu à l'intérieur des joints. Or les impuretés et les oxydes sur la surface solide peuvent augmenter les tensions surfaciques. Dans la pratique, l'angle que forme une goutte du métal d'apport liquide sur le substrat solide, détermine l'angle de mouillage θ , Figure 1.6. L'angle de mouillabilité est le résultat des énergies de surface et forces cohésives entre le solide (S), le liquide (L) et le vapeur (ou vide, V).

L'équilibre des tensions superficielles γ est exprimé par l'équation d'Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{VL} \times \cos \theta \quad (1.8)$$

La force de capillarité F_C dépend de θ , tel que exprimé dans l'équation 1.9, plus cet angle est faible mieux c'est.

$$F_C = \rho g W h = 2 \gamma_{LV} \cos \theta, \quad (1.9)$$

où ρ est la masse volumique de la brasure, g est l'accélération de la gravité, W est la séparation du joint, et h est hauteur d'équilibre. Dans la pratique on cherchera des angles θ inférieurs à 90° . Un angle de mouillage ayant environ 10 à 40° est considéré comme optimal. (Schwartz, 1987; Nicholas, 1998; Jacobson et Humpston, 2005; American Welding, 2007).

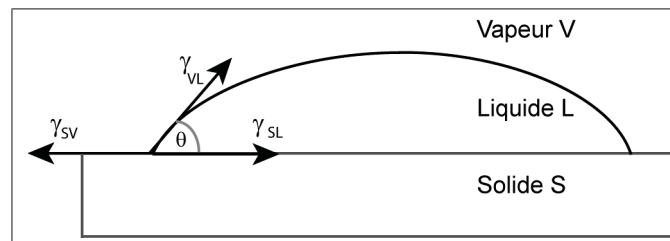


Figure 1.6 Forces de tension superficielle lorsqu'un liquide mouille un solide. Où γ est la tension de surface, γ_{SL} est la relation entre la tension de surface d'un liquide et un solide, γ_{SV} entre un solide et le vapeur (ou vide) et γ_{LV} entre un liquide et le vapeur. (Image adaptée de Philibert (1998))

Exemple

La norme ASM 2675G suggère un écart W compris entre $20 \mu m$ et $100 \mu m$ (SAE, 2002). La valeur de h attendue pour un liquide de nickel dans une séparation W $100 \mu m$ est $460 mm$. D'après Nicholas (1998) le temps employé pour pénétrer $10 mm$ est d'environ $0.0092s$.

Les préparatifs pour le brasage sont importants. Les impuretés et oxydes sont à éviter. Les impuretés sont facilement éliminées avec un nettoyage et manipulation soigné des surfaces

à braser. L'utilisation de dégraissants, décapants, d'oxydants est normalement conseillé. Les abrasifs mécaniques, par exemple *blasting* peuvent être utilisés pour nettoyer les surfaces oxydées. (American Welding, 2007).

Gale et Wallach 1990 ont fait une étude sur l'influence des oxydes du Ni dans le brasage, en brasant différents types de brasures dont BNi-2. De ce travail on peut conclure que le BNi-2 ne forme pas des oxydes qui puissent provoquer des soucis de mouillage. Leurs expériences ont été réalisées sous une pression 7×10^{-5} mbar (5.3×10^{-5} torr) sans trouver des inconvénients. Des problèmes de mouillage n'ont pas été reportés pour le brasage avec du Ni.

Par rapport à l'IN625 Lugscheider *et al.* 1982 a fait des brasages entre Inconel et BNi-2 sans reporter des problèmes de mouillage mais il ne reporte pas des placages protectrices ni leur pression de brasage. Par contre (Arafin *et al.*, 2007) cite un *micro blast* et un placage fin de Ni dans les pièces d'Inconel. Ensuite elles ont été brasées sous une pression 1.33 mPa (10^{-5} torr). Dans le présent travail des problèmes d'oxydation, donc de mouillabilité, sont reportés après brasage avec BNi-2 sous pression atmosphérique. Pour contourner les problèmes de mouillage un placage de Ni est effectué sur l'IN625. Le chapitre 5 traite en détail les conséquences du placage dans les brasages des superalliages. Par la suite on décrit le placage de Ni employé dans cette thèse.

CHAPITRE 2

ARTICLE 1 : MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT DURING ISOTHERMAL BRAZING OF NI/BNI-2 COUPLES

J. Ruiz-Vargas ^{1 2}, N. Siredey-Schwaller ^{1 3}, N. Gey ^{1 3}, P. Bocher ², A. Hazotte ^{1 3}

Article publié. Journal of Materials Processing Technology, 2013.

Résumé

Des traitements thermiques d'assemblages en Ni-BNi-2 ont été effectués à 1050 °C, à différents temps de brasage, dans un appareil d'analyse thermique différentielle. La composition chimique nature et cristallographie des phases impliquées ont été identifiées. Une capacité limitée du logiciel THERMO-CALC avec la base de données TTNI7 (développé pour les alliages à base de Ni) à prédire les phases en présence a été soulignée. L'évolution des microstructures de brasage par rapport au temps a été analysée quantitativement et utilisée pour discuter le mécanisme de brasage isotherme ainsi que la solidification lors du refroidissement. La fraction de métaux de base dissous a été trouvée proportionnelle à l'épaisseur du matériau de brasage. Cela suggère que la composition du liquide reste homogène avec la composition précise d'équilibre initial au cours du processus de brasage. Enfin, une analyse spécifique des courbes DTA est proposée pour estimer la cinétique de brasage.

Mots-clés : Transient liquid phase brazing, borures du nickel, alliages base nickel, Analyse thermique différentiel, Microstructure

1. a) Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine /CNRS, Metz-France

2. b) École de Technologie Supérieure (ÉTS), Université du Québec, Montréal-Canada

3. c) Laboratory of Excellence for Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

Abstract

Heat treatments of the Ni–BNi-2 assemblies were performed at 1050 °C, for different brazing times, in a Differential thermal analysis apparatus. The nature, chemical composition and crystallography of the involved phases were identified. Limited predictive capability of THERMO-CALC SOFTWARE with the TTNI7 data base (developed for Ni-based alloys) was pointed out. The microstructure evolution with brazing time was quantitatively analyzed, and used to discuss the mechanism of isothermal brazing and further solidification during cooling. The fraction of dissolved base metal was found proportional to the initial thickness of brazing material. This suggests that the composition of liquid stays homogeneous with a precise initial equilibrium composition during the brazing process. Finally a specific analysis of DTA curves is proposed to estimate the brazing kinetics.

Keywords : Transient liquid phase brazing, Nickel borides, Ni-based alloys, Differential thermal analysis, Microstructure

2.1 Introduction

Since Owczarski *et al.* (1970) patented the process for Pratt and Whitney, joining of metallic components by isothermal brazing -also called diffusion brazing or transient liquid-phase brazing (TLP) was found more and more relevant for industrial applications in metallic and ceramic materials. In the case of simple brazing systems, Tuah-Poku *et al.* (1988) decomposed into the process several elementary stages and founded the thermodynamic analysis of the different mechanisms involved. A few years after MacDonald et Eagar proposed a first review of the TLP process from either theoretical, experimental and applicative points of view, while many industrial process parameters can be consulted in Mel et Schwartz (2003) book or in the recent overview paper by Cook et Sorensen (2011). TLP principle is schematized in Fig. 2.1, with the simplified example of two sheets of a pure metal A brazed using a binary alloy A–B of eutectic chemical composition $C_0(B)$. This brazing alloy (BA) is initially placed between the two components of the base metal (BM) to be joined (Fig. 2.1a). BA can be in the form of a thin sheet, a paste, or a coating co-laminated with BM. Then, the BM/BA/BM assembly is heated up to the brazing temperature (T_B), which is chosen higher than the melting temperature of BA but lower than that of BM. BA fuses and fills the joint by capillarity (Fig. 2.1b). At the brazing temperature, partial melting of BM is required in order for the liquid to reach the liquid equilibrium composition (C_L) at the BM surface, and at the same time some B elements have to diffuse in the BM in order to reach the solid equilibrium composition at the solid surface (C_S). For simplification, liquid is supposed to be homogeneous in the present example and C_L becomes the composition of the liquid. On the other hand, the equilibrium composition C_S of BM is reached only at the interface between solid and liquid and a gradient is found below the surface. During further isothermal treatment at T_B , element B progressively diffuses from the liquid into the BM. This diffusion is associated with the moving of the liquid/solid interface to compensate the lost of B element in the joint and conserve the equilibrium composition of liquid at the brazing temperature (isothermal solidification, Fig. 2.1c). The process can be stopped by cooling when the isothermal solidification was completed (Fig. 2.1d) or before its completion (Fig. 2.1e). In the latter case, the remaining liquid solidifies during cooling by the usual formation of a pro-eutectic phase and lastly of a eutectic component.

Due to the slow kinetics of solid state diffusion, long processing times or high temperatures are necessary to achieve a complete isothermal kinetics. This could hinder industrial applications. If good mechanical properties are not required (e.g., in case of heat exchangers), eutectic phases

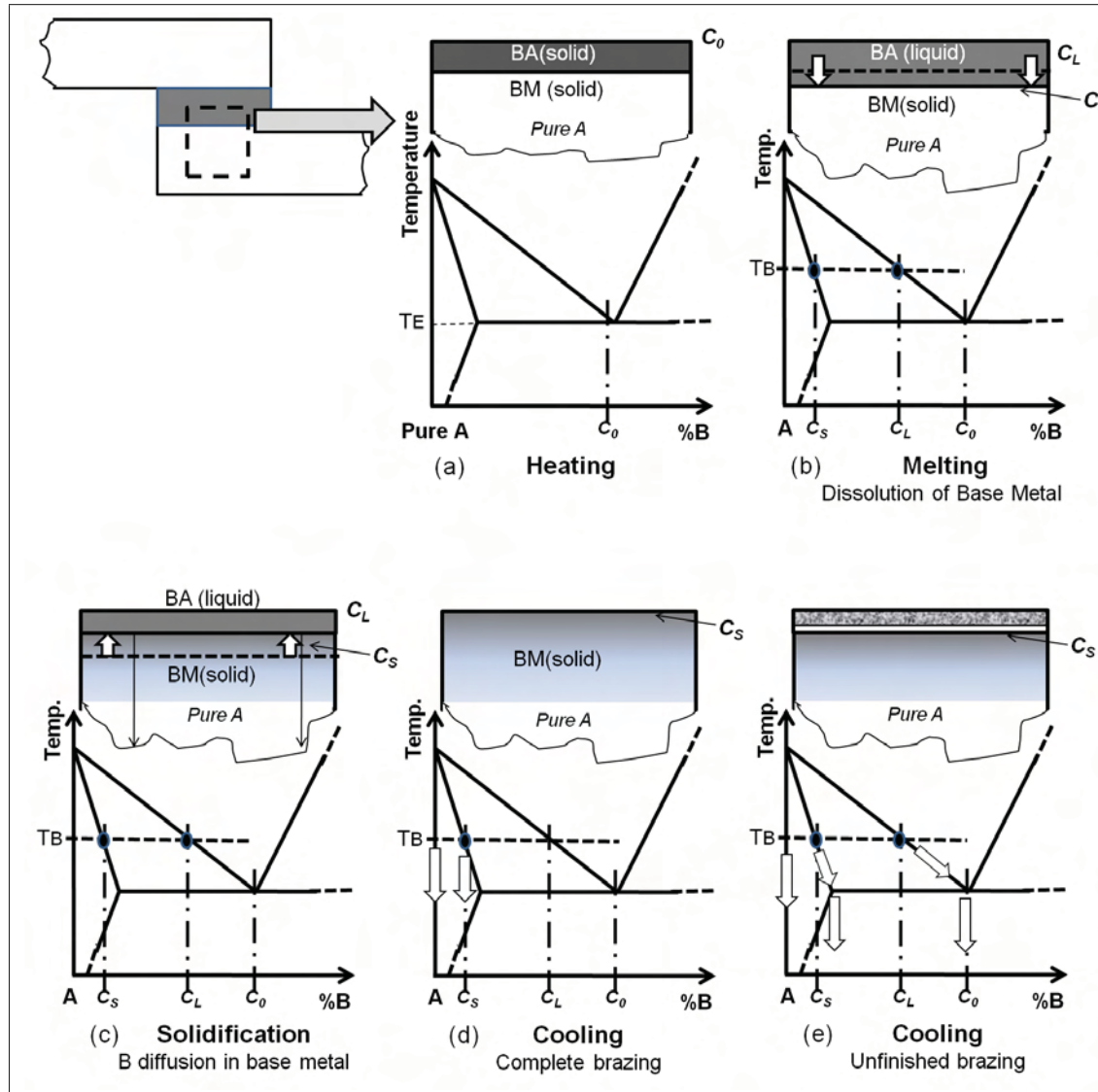


Figure 2.1 Schematic illustration of the different stages of isothermal brazing in the case of a pure metal A brazed using a low-melting-temperature A-B alloy (see introduction for more details)

are acceptable and processing time can be reduced. However, in the case of structural applications, these eutectic phases should be eliminated as they are generally known to be brittle. One challenge of the R&D in this field is to ensure strong assemblies for reasonable treatment times. In other words : better understand the formation of the brittle phases to better control the process.

Aeronautics is one of the industrial sectors where isothermal brazing is currently used, either for joining pieces or for re-filling cracks in components. Series of filler alloys have been developed to braze nickel-based superalloys. In particular, Ni–B–Si alloys with various amounts of boron and/or silicon are currently used to control the melting point. The liquidus surface of Ni-rich corner of ternary Ni–B–Si phase diagram was experimentally determined by (Lebailly et Hamarhibault, 1987) and calculated by Tokunaga *et al.* (2001). In this system, B and Si are added to lower the melting temperature. As the fastest diffusion element, boron determines the isothermal solidification kinetics, as verified for instance by Gale et Wallach (1991a) or Ramirez et Liu (1992). However, as showed for instance by Gale et Orel (1996) on simple diffusion couples or by Idowu *et al.* (2005) on multi-constituted alloys, the solidification mechanisms are complex and the phases involved can depend on the brazing temperature and/or even on the joint gap size.

Alloy development and optimization of the process parameters (brazing temperature and time, heating and cooling rates, etc.) have been performed mostly empirically. Indeed, in case of multicomposed alloys, the process appears much more complex than schematized in Fig. 2.1. Several elements dissolve from BM into BA at step b) and several others diffuse from BA into BM during step c). Different phases can precipitate either in the liquid, at the interface or in the base metal. Actually, this precipitation can be the main driving force for diffusion (rather than « classical » chemical homogenization). From a general point of view, the equilibrium compositions at the solid-liquid interface are not known during the isothermal solidification. Furthermore, solid diffusion is faster at grain boundaries than through the grains, so that BM grain boundaries do play a significant role in the process kinetics. Finally, the composition of the liquid is most probably neither homogeneous nor constant during the whole process. All

these aspects make the brazing mechanisms of chemically complex BM/BA/BM assemblies far from being clear and more fundamental understanding of simplified systems is required.

Thus, the issue investigated in the present paper was to study the basic mechanisms involved in the progress of the solidification front for a model brazing/diffusion system using a pure Ni-base metal brazed with an insert alloy currently used for aeronautics applications, BNi-2 alloy. Simplified brazing heat treatments were performed and monitored with a differential thermal analysis (DTA) apparatus. The microstructure evolutions for different brazing times were analyzed to deduce the brazing kinetics, to identify the phases involved, and to discuss the solidification path. Moreover, we showed how the recorded DTA curves can be worked out to estimate kinetic aspects of the solidification.

Additional thermodynamic calculations can be helpful in this context. However, their predictive capabilities for nickel based brazing joints first need to be demonstrated. This point is also discussed in a first part of this paper, on the basis of results obtained on the melting and re-solidification cycle of pure BNi-2 alloy. The corresponding microstructure evolutions are characterized and compared with thermodynamic calculations using THERMO-CALC SOFTWARE and the TTN17 data base developed for Ni-based alloys.

2.2 Materials and methods

Nickel of commercial purity and mean grain size equal to $170\mu\text{m}$ was chosen as base metal to reduce the number of elements to be taken into consideration in the analysis of the mechanisms involved. The brazing alloy was the so-called BNi-2 alloy (designation of the American Welding Society), which is widely used for brazing of nickel-based superalloys. Its nominal composition in wt.% is : Ni-7Cr-3Fe-4.5Si-3B (in at.% : 6.65Cr, 2.65Fe, 7.9Si, 13.7B, Ni-balance). It was used in the form of $50\mu\text{m}$ thick foils. Heat treatments representative of typical industrial processes were performed within a DSC 404 equipment from NETZSCH GMBH, which was used as a differential thermal analyzer (DTA). All heat treatments were performed under pure argon flux (50 mL/min). Our reference brazing heat treatment consisted in a heating stage with a heating rate of $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ($0.42\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$) up to $1050\text{ }^\circ\text{C}$, then an isothermal step at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ during

various times ranging from 1 to 60 min, and finally a continuous cooling at 25 °C/min down to room temperature. To analyze the complete melting/solidification process of BNi-2 alloy only, additional treatments were performed with BNi-2 foils alone. These heat treatments were then carried up to 1175 °C. Concerning the Ni/BNi-2 brazing DTA experiments, the setup schematized in Fig. 2.2 was used. One or several circular BNi-2 foil(s) of diameter 5.5 mm was (were) placed between the bottom of an alumina crucible and a cylinder of pure nickel of about 1 mm height with the same diameter. Kuntz *et al.* (2005) showed that this configuration favors the detection of DTA signals associated with melting of brazing alloy and re-solidification of residual liquid, whereas a Ni/BNi-2/Ni sandwiched configuration results in much lower or even undetectable peaks due to the thermal inertia of the Ni cylinder between the brazing metal and the crucible. An alumina crucible filled with same weight of alumina powder than the analyzed sample was used as reference for the DTA measurement, which was continuously monitored during the whole thermal cycle.

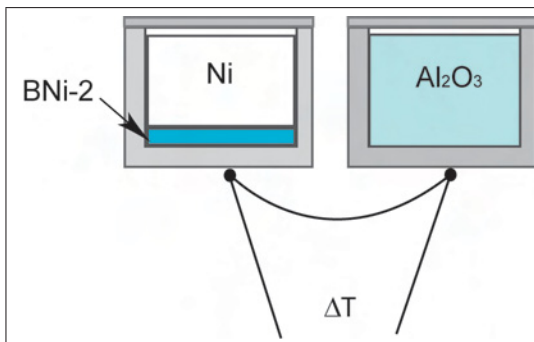


Figure 2.2 Scheme of the experimental setup used for DTA analysis during the Ni/BNi-2 brazing experiment. See text in section 2 for details

As discussed by Dezellus et Eustathopoulos (2010) in their review on wettability, liquid Ni-based alloys have a poor wettability with aluminum oxides. Therefore, Ni/BNi-2 samples retrieved at the end of DTA cycles were easily separated from the alumina crucible and presented a continuous and homogeneous film of re-solidified alloy limited to the bottom face of the Ni cylinder. Consequently, they were available for microstructure observations allowing the brazing process to be documented. Although the microstructures observed near to the sample

surface at the very last stage of solidification have to be considered prudently due to possible contamination effects. Samples were cut with a diamond wheel perpendicular to the Ni/filler metal interface along the diameter, mechanically polished down to 0.2 μm diamond suspension, then etched in Kalling reagent (100 ml ethanol, 100 ml HCl, 5 g CuCl_2) for about 10 s. Quantitative characterization of the evolution of the brazing joint was performed with a light microscope OLYMPUS BX61 equipped with ANALYSIS software. Images at higher magnification were obtained with a scanning electron microscope (SEM) equipped with a field emission electron gun (JEOL JSM 6500F), which was mostly used in back-scattered electron (BSE) observation mode, under an acceleration voltage of 15 kV. The chemical compositions of the different phases present in the brazing joint were analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), using the BRUKER QUANTAX system and the SPIRIT 1.8 software. Spectra were analyzed with phirhoZ method using standards, and B amount was estimated by difference. In that condition, uncertainty on B amount was found to be about 2.5 wt.%. Phase crystallography and grain orientations were determined by electron back-scattered diffraction (EBSD), using the CHANNEL 5 system (OXFORD INSTRUMENTS, HKL TECHNOLOGY) for data acquisition and analysis. XRD measurements were performed with the LEM3 homemade goniometer. A $\text{K}\alpha\text{-Co}$ source, a collimator $\varnothing 0.8$ mm and a linear detector BRUKER LYNXEYES were used. Diffractograms were recorded for 2θ angles ranging from 20° to 100° and averaged on ψ angles from 1.25° to 78.75° .

2.3 Results and discussion

2.3.1 Complete melting/solidification process of BNi-2 alloy

2.3.1.1 Thermal cycle and microstructure evolution

Fig. 2.3 shows typical DTA curves recorded in the case of BNi-2 foils heated up to 1175°C at $25^\circ\text{C}/\text{min}$, held at this temperature for 15 min, and finally cooled down at $25^\circ\text{C}/\text{min}$. Only the heating and cooling parts of the signal are reported, since no significant singularity was detected during the isothermal step of this treatment. During the heating stage, the DTA signal displays a group of exothermic peaks between 450°C and 650°C , with no equivalent neither

during cooling nor during a second heating. Such peaks have already been observed on another brazing alloy of similar type by Raju *et al.* (2007), who related them to the transition from an amorphous to a crystallized state. This point was confirmed in the present work. Fig. 2.4 compares XRD patterns obtained for both the as-received brazing alloy and a foil heated at 25 °C/min up to 930 °C, i.e. just below the melting point, then cooled down at 25 °C/min. The amorphous character of the as-received BNi-2 foil is proved by the high-level continuous background on its diffraction pattern. On the opposite, the XRD diffractogram obtained after the 930 °C heat treatment shows well defined peaks representative of a crystalline state. These peaks are associated with the presence of two phases, the face-centered cubic (fcc) Ni-based one (about 60%), and the orthorhombic Ni₃B phase (about 40%). A very small additive peak is also detected, which could only be related to the main diffraction peak of pure Si.

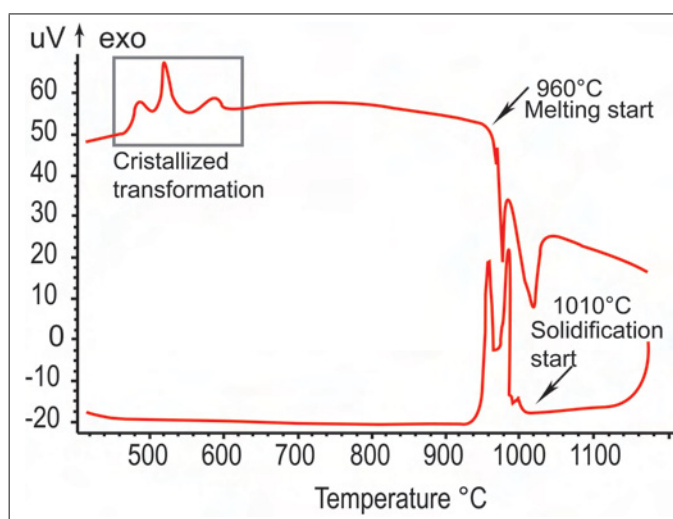


Figure 2.3 DTA curves recorded during heating and further cooling of a BNi-2 foil

For the chosen heating and cooling rates (25 °C/min), melting took place in the temperature range 960 °C -1050 °C (endothermic peaks in Fig. 2.3), while solidification occurred between 1010 °C and 940 °C (exothermic peaks). This confirms that the alloy is fully liquid at 1050 °C, the brazing temperature used in the present study. At the end of the thermal cycle, the brazing alloy was found in the form of a spherical drop due to the bad wettability between alumina cru-

cible and brazing material. It showed a coarse solidification structure, which hindered accurate XRD characterization of the final structure.

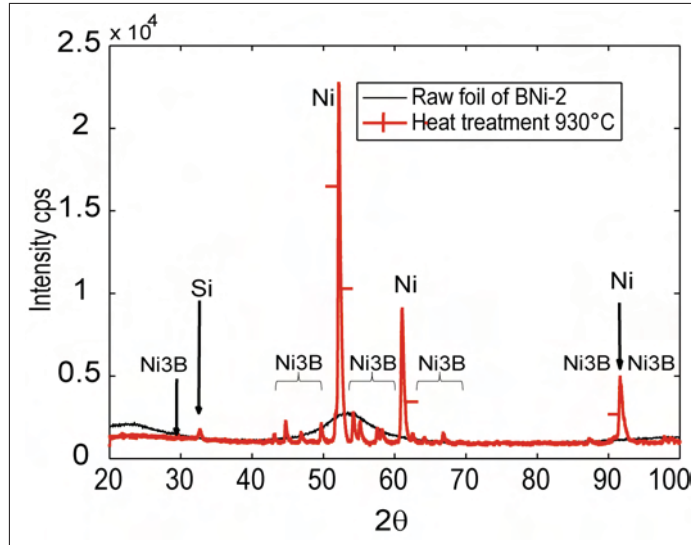


Figure 2.4 XRD diffractograms of the as-received BNi-2 foil (raw foil) and after heating up to 930 °C

Tableau 2.1 Composition and amount of phases present in the re-solidified BNi-2 alloy. Please note that b content is given with about 2.5 wt% error bar. The vol% was calculated using 3.3 gr/cm³ for CrB, 8.2 gr/cm³ for Ni₃B and the estimated value of 8.9 gr/cm³ as density for the other Ni-based constituents.

Temperature	Phase	vol%	wt%	Chemical composition (wt%)				
				Ni	B	Si	Fe	Cr
20°C	CrB	7	2.6	3.6	19.1	0.2	0.6	76.5
	Ni ₃ B	36	35.8	85.4	8.2	0.2	2.3	3.9
	αNi + γNi ₃ Si	40	43.3	82.0	2.1	5.5	4.5	5.9
	Eutectic γ' + Ni ₃ B	17	18.3	85.7	1.6	8.6	1.6	2.4

Fig. 2.5 shows a typical microstructure of a resolidified BNi-2 alloy, as well as the related chemical maps. Table 2.1 reports the mean chemical compositions measured on the different components of this microstructure. Four main components can be detected : (i) chromium borides of CrB type with low Si content (pink phase in Fig. 2.5c), (ii) nickel borides of Ni₃B type, with addition of Fe and Cr and low Si content (blue phase), (iii) an α-Ni-based component

with Si addition (green phase), containing cuboidal precipitates which are likely the ordered fcc Ni₃Si-based γ' phase (Fig. 2.5b) and (iv) a multi-phase component rich in Si and B (blue/green regions of Fig. 2.5c). The latter component presents the aspect of a fine eutectic structure, the constitutive phases of which cannot be identified by EDX nor by EBSD due to the resolution limitations of these techniques. The volume fractions of CrB, bulky Ni₃B, α (Ni)/ γ' (Ni₃Si) and eutectic phase mixture were estimated to 7%, 36%, 40% and 17%, respectively. It can be noted that the XRD analysis on the crystallized state (Fig. 2.4) and the microstructure characterization on the resolidified state (Fig. 2.5 and Table 2.1) are in rather good agreement. Indeed the two main components Ni₃B and α/γ' are detected in both cases with a comparable value of their amount ratio. Ni₃Si based γ' phase can hardly be discriminated from α -Ni by XRD since it has the same fcc structure; the low intensity sub-structure peaks are covered by the background noise. CrB phase was observed with a low volume fraction after solidification, which could explain that it was not detected on the XRD patterns. However, it is also possible that CrB and Ni₃Si-based γ' phases were not present after crystallization from the amorphous state, due to an energy barrier for their solid state nucleation.

2.3.1.2 Thermodynamic predictions

Thermodynamic predictions performed using THERMO-CALC software coupled with TTNI7 database were compared to the experimental results. Fig. 2.6 shows the evolution of equilibrium phase amounts vs. temperature predicted from calculation. Table 2.2 details the chemical compositions of the expected phases at 1050 °C and 650 °C, the latter being considered as representative of the equilibrium composition at room temperature. Calculations predict that solidification starts with the development of two pro-eutectic phases, firstly CrB-type boride then α -Ni solid solution, and finishes by a ternary eutectic transformation also involving Ni₃B-type borides. Further solid precipitation of γ' Ni₃Si-based phase to the detriment of α phase is also expected during subsequent cooling. Thus, the calculation results agree reasonably well with the experimental results in terms of the phase types and proportions.

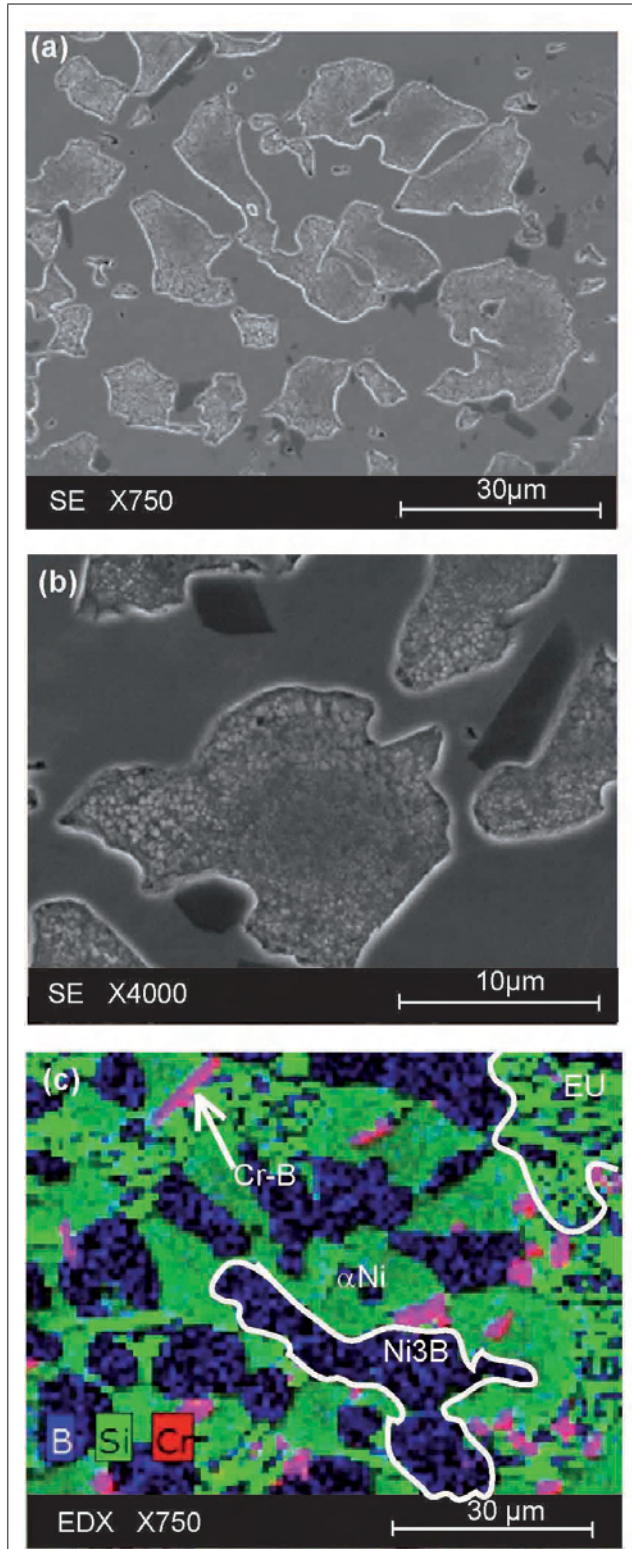


Figure 2.5 a) and b) Typical microstructure of a resolidified BNi-2 alloy ; c) B, Si and Cr EDX maps obtained on the same zone as in a), EU is the eutectique zone

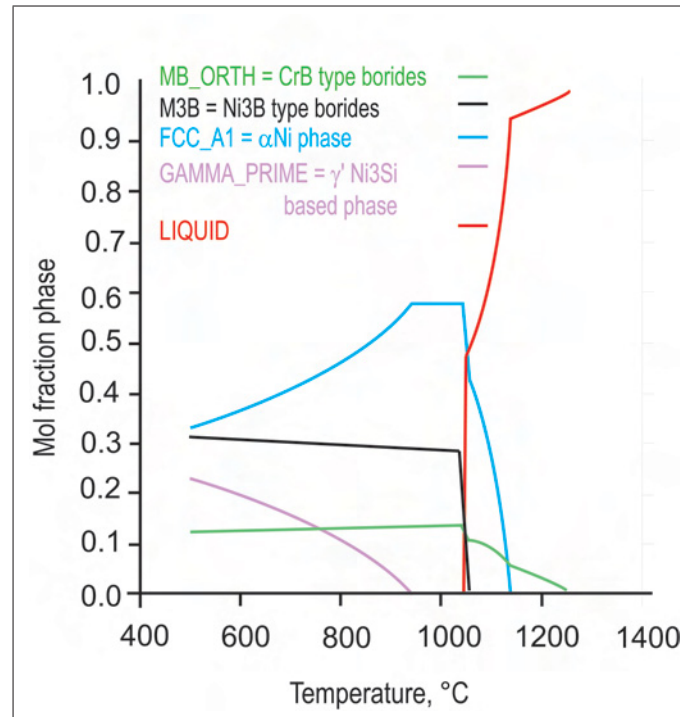


Figure 2.6 Amount of equilibrium phases as a function of temperature, calculated with THERMO-CALC and TTNI7 database for BNi-2 alloy

However, several major discrepancies appear between calculations and experimental evidences. First of all, calculations do not forecast that BNi-2 alloy is fully liquid at 1050 °C, but still predict the presence of 76.8% (in weight) of solid at this temperature (cf. Table 2.2). This point is in opposition with our results and with industrial experience, i.e., in ASM (2002). Secondly, the two predicted pro-eutectic phases are α -Ni and CrB, while microstructure observations rather suggest that Ni_3B also appears in equilibrium with liquid. In a pioneering work, Lebaili et Hamarthibault (1987) effectively evidenced the presence of a ($\alpha + \text{Ni}_3\text{B}$) eutectic valley in the Ni-corner of the B–Ni–Si ternary diagram. Thirdly, THERMO-CALC predicts lower Cr-contents in γ , γ' and Ni_3B phases, as compared with the values measured in the present study. The higher effective solubility of chromium in these phases could be the reason why CrB phase appears at lower temperature than that predicted by the calculation, which could therefore explain the discrepancy in liquidus temperature. Thus we conclude that thermodynamic calculation can help identifying complex phases in brazing joints, but its quantitative predictions have nevertheless

to be used with caution. TTNI7 database appears not fully adapted to the modeling of this type of alloys with high content of boron and silicon. This could be explained by the fact that it was optimized mostly from current Ni-based superalloys used for aeronautic application, in which B and Si contents remain relatively low. In particular, Tokunaga *et al.* (2001) already pointed out that the thermodynamic description of liquidus surface in the Ni-rich corner of ternary Ni–Si–B alloys yields temperatures that are about 80 °C higher than those experimentally measured, which is in agreement with our results. Consequently, in the following we will not try to use thermodynamical calculations for the analysis of diffusion/brazing between Ni and BNi-2.

Tableau 2.2 Equilibrium phases (composition and amount) predicted by THERMO-CALC with TTNI7 database for BNi-2 alloy at 1050 °C and 650 °C.

Temperature	Phase	wt%	Chemical composition (wt%)				
			Ni	B	Si	Fe	Cr
1050°C	CrB type boride	7.9	1.64	17.11	0.0	5.37	75.88
	Ni ₃ B type boride	13.5	87.48	5.81	0.0	6.15	0.56
	αNi phase	55.4	91.43	0.04	6.60	1.29	0.64
	Liquid	23.2	85.56	4.02	3.66	4.43	2.33
650°C	CrB type boride	8.2	0.13	17.17	0.0	2.94	79.76
	Ni ₃ B type boride	29.1	88.51	5.80	0.0	5.55	0.14
	αNi phase	43.9	92.05	0.0	5.19	2.46	0.30
	γNi ₃ Si phase	18.8	86.53	0.0	11.82	0.35	1.45

2.3.2 Diffusion brazing of Ni sample with BNi-2

2.3.2.1 General aspect of DTA curves

Some examples of DTA curves recorded during various brazing cycles with holding times ranging from 1 to 60 min are found in Fig. 2.7. During heating, the magnitude of the signal associated with melting of BNi-2 alloy is lower than the one observed in Fig. 2.3. This is due to the presence of pure nickel which absorbs a part of the transformation heat. During isothermal treatment, no evolution of the DTA signal can be detected in relation with progressive solidification of brazing liquid. As already discussed by Kuntz *et al.* (2005) or Turriff *et al.* (2010), no

signal change was expected with regards to the low transformation kinetics and the precision of the measurement method. During cooling, a small exothermic peak can be detected around 970 °C, and its magnitude decreases with increasing brazing time. This peak is most likely related to the solidification of the liquid remaining at the end of isothermal brazing. Since no exothermic peak can be detected after 60 min at 1050 °C (Fig. 2.7), isothermal solidification is supposed to be almost finished. Due to the relative low temperature position of this peak (80 °C below the brazing temperature), it may not mark the solidification of the whole liquid, but rather the appearance of the final eutectic transformation. Indeed, since the brazing liquid keeps the liquidus composition during isothermal treatment, it is expected to start solidifying from the early beginning of continuous cooling by forming the pro-eutectic phase(s). Unfortunately, the associated signal is most likely covered by the variation of the DTA base line. The amplitude of the peak detected during cooling is assumed to be proportional to the volume of eutectic phase(s) formed, which is a priori also expected to be proportional to the volume of liquid remaining at the end of isothermal step. This point will be discussed later.

2.3.2.2 Microstructure of the brazing region

The microstructure of the brazing region was first analyzed at a lower magnification to discriminate the layer formed during isothermal brazing from the one deposited during subsequent continuous cooling. Fig. 2.8 shows the typical optical micrograph of the diffusion/brazing zone of a Ni/BNi-2 sample heat treated at 1050 °C for 15 min. For this holding time, the exothermic peak was still detected during cooling, i.e., liquid was still present. Different layers are observed starting from the base metal to the surface (from bottom to top) : (i) the non-dissolved base metal (BM), (ii) a layer showing coarse and elongated aligned precipitates (PL for « Precipitation-rich Layer ») and (iii) the brazing layer (BL) made (a) a homogeneous polycrystalline layer (IBL for « Isothermal Brazing Layer ») and (b) a layer at the sample surface, with a multi-phased solidification structure (CBL for « Continuous cooling Brazing Layer »). As seen in Fig. 2.8, these various layers are wavy and it is rather difficult to define precisely their absolute thickness. The brazing layer (BL), i.e., the melted-then-resolidified layer, can easily be separated from the base metal owing to layer of precipitates.

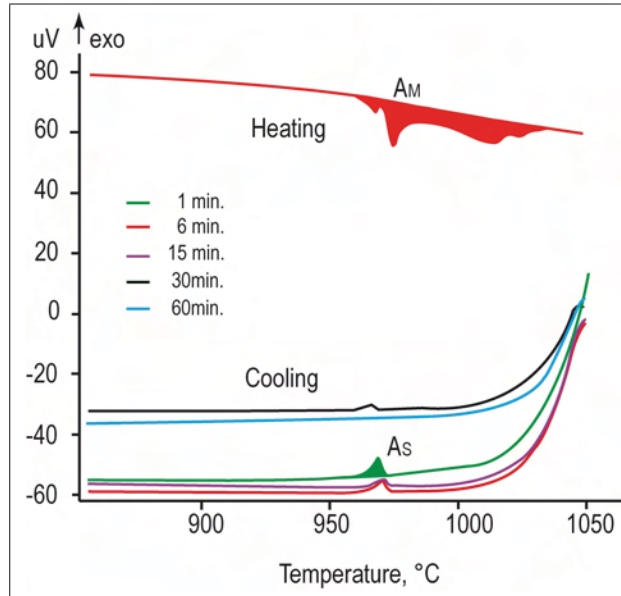


Figure 2.7 Evolution of DTA curves recorded during heating and cooling after different brazing times of Ni/BNi-2 couple. Only one heating curve is reported, since all of them were reproducible

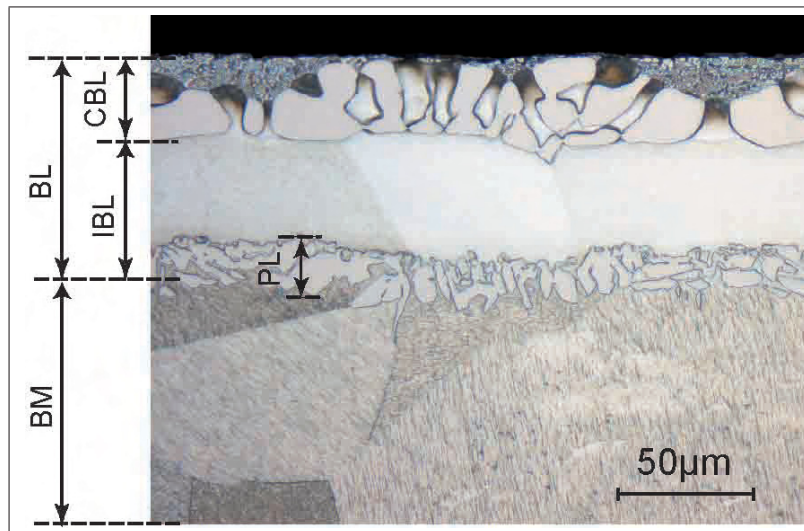


Figure 2.8 Optical micrograph of a Ni/BNi-2 sample heat treated at 1050 °C for 15 min. Pure Nickel is at bottom of the image (Base Metal BM)

These precipitates were already present after 1 min isothermal holding and were located at a constant distance from the surface whatever the time of isothermal brazing. This confirms that they formed at the very beginning of the brazing treatment. The nature of these precipitates will be discussed in the next section. The homogeneous polycrystalline layer can easily be associated with the region solidified during isothermal brazing (IBL). The same way, the more complex multi-phased layer can result from the continuous cooling (CBL) of the liquid region. Interestingly, additional DTA experiments were performed for the same isothermal brazing time (15 min) so that the microstructure obtained with three different cooling rates (60, 25 and 5 °C/min) were available. With decreasing cooling rate, the eutectic microstructure became coarser. This confirmed that the multi-phased structure developed during continuous cooling.

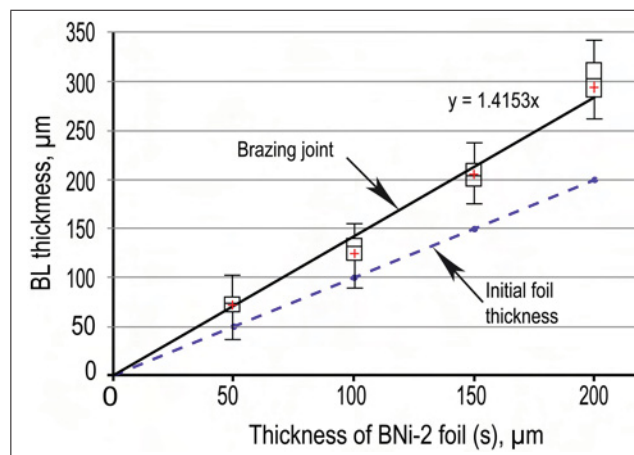


Figure 2.9 Evolution of the brazing layer (BL) thickness as a function of the BNi-2 foil(s) thickness. Box plots used for each point indicate the median value, 25% and 75% quartiles and minimum and maximum values of the set of measurements. The initial foil thickness is indicated for comparison.

Some DTA experiments on Ni/BNi-2 couples were performed with the same thermal conditions, but using several BNi-2 foils, i.e. different thicknesses of brazing alloy. The mean thickness of the brazing layer BL was measured at the end of each treatment. As exemplified in Fig. 2.8, all layers showed a very wavy morphology. Therefore, more than 200 thickness

measurements were performed at different locations for each sample, to obtain a representative averaged value. The position chosen for the boundary between non-melted base metal and initially liquid brazing layer (BM and BL in Fig. 2.8) will be justified in the next section. Fig. 2.9 shows the evolution of BL thickness as a function of the thickness of BNi-2 foil(s). This evolution is nearly linear, which means that the quantity of base metal dissolved at the beginning of isothermal step is proportional to the quantity of brazing alloy used. This observed proportionality strengthens the assumption of a homogeneous brazing liquid with a precise initial equilibrium composition. More precisely, the slope of the regression straight line is equal to 1.4 ; the depth of dissolved pure Ni is estimated to be $0.4 \mu\text{m}$ per micron of brazing alloy.

2.3.2.3 Phase identification

Further EBSD and EDX analyses were performed to identify the phases involved in the solidification process. Typical EBSD and EDX maps are shown in Figs. 2.10 and 2.11 after 60 min of brazing time (to focus on the transition between BM and IBL) and 15 min (to focus on CBL), respectively. The EBSD map in Fig. 2.10 shows that BM (pure Ni) and IBL phase have the same crystallographic structure, i.e. the fcc structure of *alpha*-Ni type. The EDX map indicates no long range diffusion of alloying elements within BM, whereas IBL appears enriched in silicon, chromium and iron. Its mean chemical composition is estimated in wt.% is : Ni-0.4B-6.3Cr-3.3Si-3Fe. No systematic epitaxial growth of IBL on BM was observed, although some orientation continuity between BM and IBL grains was sometimes evidenced. One example is given by the green grain in the middle of Fig.2.10 b, also marked with a white star in Fig. 2.10 c and d.

The precipitates formed along the initial solid/liquid interface have the orthorhombic crystallographic structure of Ni_3B type (Fig. 2.10 c). Their mean chemical composition is estimated in wt.% is : Ni-7.0B-0.2Cr-0.1Si-0.1Fe. Thus we can estimate that the amounts of alloying elements in these borides are negligible. Moreover, a careful crystallographic analysis pointed out that most of these borides present a specific orientation relationship (OR) with the BM grain they grew from (Fig. 2.10d.). This OR is characterized by the following parallelism between the planes and directions : $(-103)_{\alpha\text{Ni}} \parallel (100)_{\text{Ni}_3\text{B}}$ and $[-9-4-3]_{\alpha\text{Ni}} \parallel [001]_{\text{Ni}_3\text{B}}$. It differs from

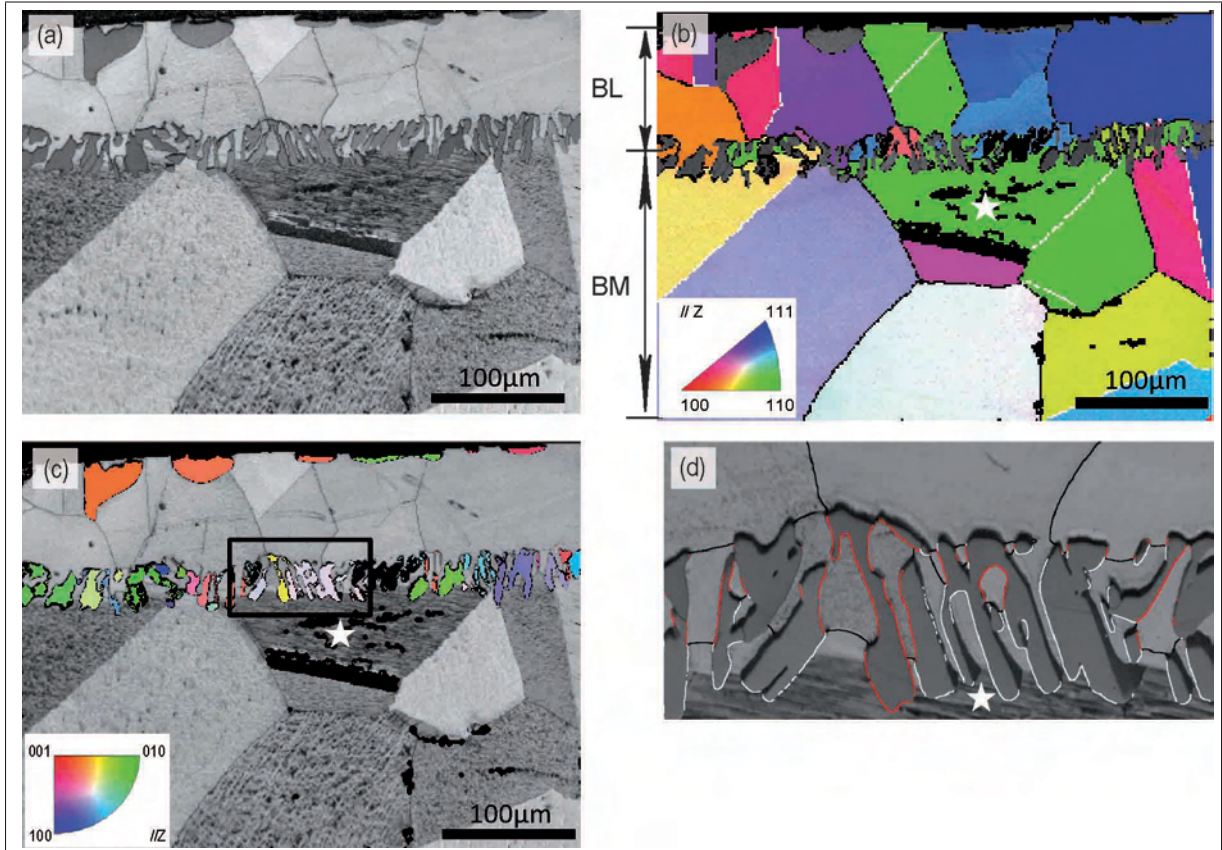


Figure 2.10 Example of EBSD analysis of the Ni–BNi-2 sample brazed for 60 min at 1050 °C (non indexed pixels are black in Fig.2.10-b,-c). *a*) EBSD pattern quality map revealing the microstructure. *b*) Grains indexed in α Ni structure (SG : 225 /Fm-3m) colored according to the attached IPF triangle. White lines indicates $60^\circ \langle 111 \rangle$ α Ni boundaries. Black lines indicates α Ni grain boundaries misoriented by more than 5° . *c*) Grains indexed in Ni_3B structure (SG : 62 /Pnma – NIST database) colored according to the attached IPF triangle. *d*) Close-up view of the black box in Fig.2.10-c. The white star point in Fig.2.10-b,-c,-d marks the same α Ni grain. Black lines indicates α Ni grain boundaries misoriented by more than 5° . White lines indicates α Ni/ Ni_3B phase boundaries respecting the mentioned OR at $5^\circ ((-103)_{\alpha\text{Ni}} \parallel (100)_{\text{Ni}_3\text{B}}$ and $[-9-4-3] \parallel [001]_{\text{Ni}_3\text{B}}$). All other phase boundary lines are red when orientation measurements are available at the boundary.

the relationships observed for unidirectionally solidified lamellar eutectic α Ni/ Ni_3B by Ajao et Hamar-Thibault (1988); Shapiro et Ford (1965). It is also different from the OR described by Gale et Orel (1996) between borides precipitates in Ni substrate. These discrepancies could be linked to the complex chemistry of the borides. In particular, Ajao et Hamar-Thibault (1988) noted that alloying elements have a strong influence on the solidification behavior of

these grades of alloys. Careful observations of Fig. 2.10 b between BM and IBL reveal that the changes of crystal orientation phases take place in the channels between borides. The transition between the non-melted BM and initial brazing liquid can roughly be located at about one third of the boride length (limit indicated on Figs. 2.8 and 2.10 b). This limit was used in the previous section for the evaluation of BL thickness, as well as in the following, for quantifying the evolution of IBL thickness with brazing time. Three main components are observed in the CBL as highlighted in Fig. 2.11 : two apparently homogeneous phases with coarse grain structure – a dark brown one (phase 1) and light brown one (phase 2) – and a fine eutectic structure adjacent to the free surface (green/red area). As discussed earlier, this final eutectic structure is likely to be the last solidified volume detected by DTA (Fig. 2.7). Phase 1 is relatively homogeneous, with a mean chemical composition equal to (wt.%) : Ni, 8B, 2.5Cr, 1Fe, 0.1Si. (at.% Ni, 32B, 2Cr, 0.8Fe, 0.15Si). Its structure is of Ni_3B type, but its Cr-content differs from the Ni_3B borides of the PL. Composition of these borides is near that of Ni_3B in pure BNi-2 (cf. Table 2.1), although with less Fe and Cr. Phase 2 is similar to the α -Ni phase of the IBL and develops in crystallographic continuity with it. Its mean composition is estimated to be (wt.%) : Ni, 6.3Cr, 2.4Fe, 4.6Si, 1B. However, its composition is not homogeneous ; Si concentration increases with increasing distance from the base metal (as illustrated by the concentration profile of Fig. 2.11). Contrary to what was observed for continuous solidification of BNi-2 alloy alone, no phase of CrB type was detected in the CBL.

2.3.2.4 Quantitative analysis of the brazing kinetics

Brazing couples made with one BNi-2 foil were isothermally treated at 1050 °C for different times (1, 6, 15, 30 and 60 min) to follow the brazing kinetics (Fig. 2.7). Both optical micrographs and DTA signals were used and compared to get a quantitative analysis of the process. Fig. 2.12 reports the evolution of the thickness of the isothermal brazing layer (IBL) as well as of the length of boride precipitates (PL) as a function of brazing time. The continuous progression of the solidification front is associated with a concomitant elongation of boride precipitates. These borides are present from the very early stage of isothermal brazing, with a mean

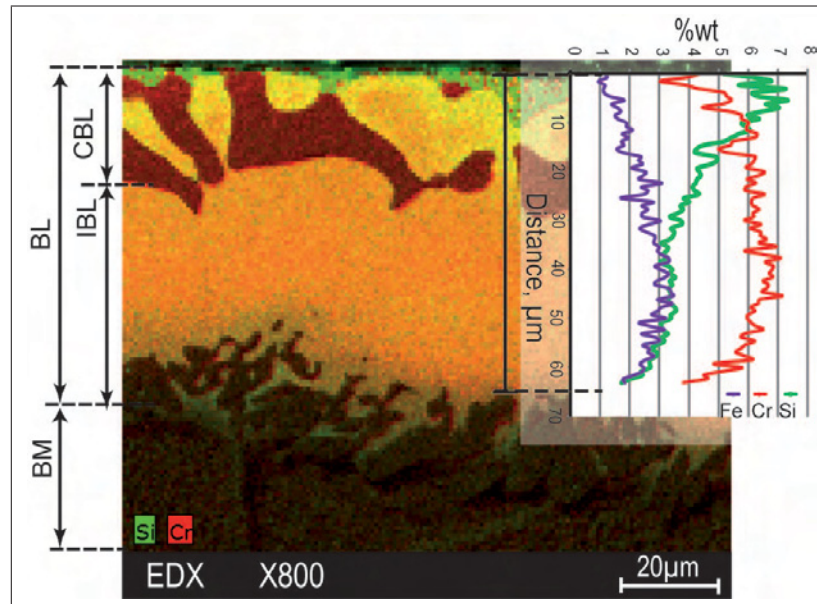


Figure 2.11 Si and Cr EDX maps of Ni-BNi-2 sample heat treated for 15 min. at 1050 °C as well as Si, Cr and Fe concentrations profiles along the black line.

length already reaching about 10 μm after 1 min of treatment. Note that we did not perform shorter isothermal treatments since they would have no significance with regard to the time required for heating up to 1050 °C. The isothermal solidification seems to proceed in different stages. After a rapid initial regime, a progressive slowing down is noted up to about 6-15 min, then solidification rate increases towards an apparently stationary regime. After 60 min the solidification is actually not completed, some traces of CBL being still detected from place to place (see Fig. 2.10 for an example). However, it is difficult to confirm the presence of different stages with regard to the inherent scattering of measurements.

We attempt to compare the amount of non-solidified brazing liquid estimated from quantitative image analysis to the magnitude of DTA peak measured during continuous cooling. However, as for a given brazing time, this latter parameter slightly depends on the geometry (size) of Ni/BNi-2 samples, we chose to weight the integrated area of the peak observed during cooling, A_S , with the area of the peaks recorded during melting of the same sample, A_M (see Fig. 2.7 for an illustration). Fig. 2.13 reports the evolution of the ratio between CBL and BL averaged

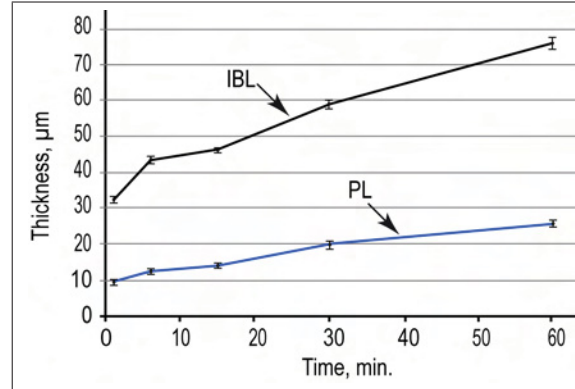


Figure 2.12 Evolution of mean thickness of the isothermal brazing layer (IBL) and the boride precipitate layer (PL) as a function of brazing time (brazing couple made with one BNi-2 foil). The bars indicate the 95% confidence interval.

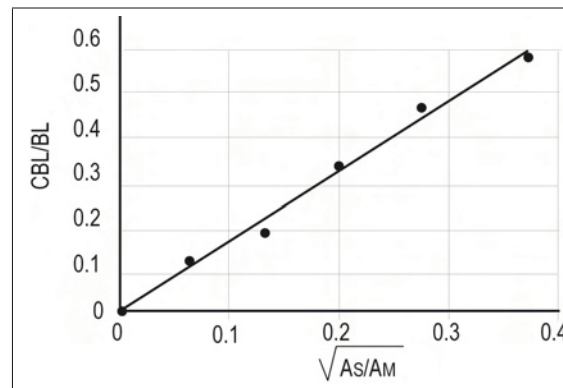


Figure 2.13 Correlation between CBL/BL and A_S/A_M ratios (see figures 2.7 and 2.8 for explanation) for different isothermal brazing times ranging from 1 to 60 min.

thicknesses, as a function of A_S/A_M ratio measured on DTA curves for different brazing times. It can be seen that CBL/BL ratio evolves almost linearly with the square root of A_S/A_M . As stated in Section 3.1, the amplitude of the peak detected during cooling is expected to be proportional to the volume of liquid remaining at the end of isothermal step so that a linear relationship between CBL/BL and A_S/A_M to be obtained. The unexpected experimental observation might be explained by a possible evolution of the liquid composition due to some

diffusion of others alloying elements. In that case, the enthalpy of final eutectic liquid could differ and be a function of brazing time. This assumption can actually be correlated with the observation made in Fig. 2.14 where the concentration of Si in CBL was found to decrease as a function of brazing time. Diffusion of Si in Ni is much lower than those of B and does not control the first stage of brazing, as calculated by Gale et Wallach (1991a) on the basis of formulae given by Crank (1987). However, this diffusion has to be taken into account to model properly the long term brazing processes towards complete solidification.

2.3.2.5 Mechanisms of isothermal brazing

Our microstructure analysis showed that isothermal solidification at 1050 °C begins with precipitation of Ni_3B at the base metal interface. The first precipitation stage is likely due to the diffusion of boron in solid nickel at the early stage of the process. A precise crystallographic orientation relationship is found between these borides and the Ni base metal. Then, a stationary regime of solidification is reached with the non - epitaxial growth of a boron - depleted, α -Ni solid solution. This stage is controlled by the diffusion of boron from the liquid to Ni_3B borides and - in a lesser extend - by the diffusion of silicon. During cooling, the remaining liquid decomposes into a binary eutectic of Ni_3B enriched in Cr and Fe (compared with interfacial borides) and α -Ni phase, then finally in a complex eutectic phase mixture.

Most parts of our results are in agreement with previous works of Gale et Wallach (1991a); Gale et Orel (1996), who studied the bonding of Ni/Ni and Ni/NiAl samples using a different Ni-B-Si brazing alloy. These authors noted the precipitation of Ni_3B borides at the interface between base metal and brazing layer when brazing treatment was performed at 1065 °C, but not when performed at 1150 °C . Remarking that the kinetics of boron diffusion in solid nickel is comparable with the kinetics of dissolution of nickel into the liquid, these authors proposed that the precipitation of borides could be associated with the former phenomenon. Boron diffuses from the brazing layer into pure nickel during heating and mostly during the early stage of melting. If the brazing treatment takes place below the eutectic temperature of B-Ni – which is about 1065 °C, as can be found for instance in the handbook of Massalski et Subramanian (1965) – this can rapidly result in boron saturation, the solubility limit of B in Ni being about

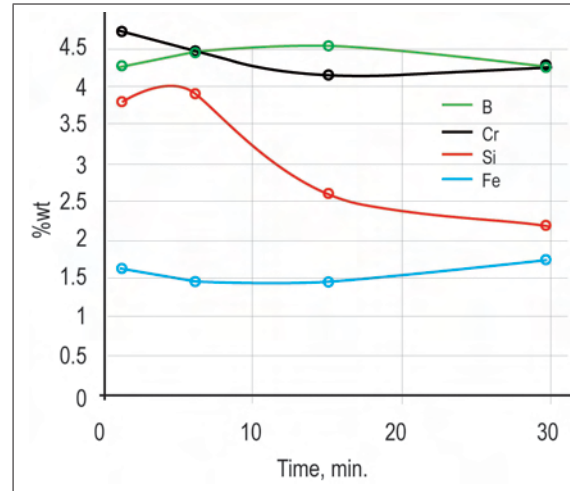


Figure 2.14 Evolution of the mean Fe, Si, B, Cr concentrations in the continuous brazing layer (CBL) as a function of isothermal brazing time ; no measurement was made for 60 min. since the liquid remaining at the end of this treatment was discontinuous and in very low amount.

0.3 at.% at eutectic temperature. Consequently, nucleation and growth of Ni_3B boride is expected in equilibrium with α -Ni, which is observed in the present case. When the liquid joint has reached its equilibrium, isothermal solidification can proceed, firstly by reconstruction of α -Ni phase in between Ni_3B borides, then by deposition of α -Ni phase. This latter stationary step is mostly driven by boron diffusion, the borides acting as boron sinks. Silicon diffusion also influences the process, although in a lesser extent, by modifying the equilibrium composition of the liquid layer. Gale et Wallach (1991a) situated the beginning of this « stabilized regime » after 5-10 min of holding time, which is also in agreement with our observations. However, some of our observations disagree with these previous results. Firstly, as already noted, the crystallographic orientation relationship (OR) between α Ni and Ni_3B , i.e. $(-103) \parallel (100)_{Ni_3B}$ and $[-9-4-3]_{\alpha Ni} \parallel [001]_{Ni_3B}$, is different from the ORs reported by Gale et Orel (1996), which also differ from those of previous studies by Ajao et Hamar-Thibault (1988); Shapiro et Ford (1965). We have no strong explanation for that point. It can just be argued that the layer composition could influence the crystallography of borides. The second discrepancy with previous

works concerns the fact that we rarely observed crystallographic continuity between grains of base metal and of isothermally formed α -Ni phase, whereas Gale et Orel (1996) noted this point. This difference could also be related to the different OR observed. Thirdly, these authors also noted the presence of very small Ni_3B precipitates in pure nickel some microns away from the layer of coarse borides. Such secondary precipitation was not detected in the present work, which does not ensure that it is not present. Indeed, these precipitates have been described as very fine (some hundred of nanometers), which hinders their detection through scanning microscopy. Moreover, they are present in low amounts, which also prevent their detection by EDX analysis with regard to the poor accuracy of this technique when applied to boron.

2.4 Summary

In the present work, isothermal brazing treatments at 1050 °C were performed on model brazing couples constituted of pure Ni as base metal and foils of BNi-2 as filler alloy. The global transformation kinetics encountered during a typical brazing heat treatment was followed using Differential Thermal Analysis (DTA). Different microstructure characterization techniques were used to quantify the thickness of the (re)solidified layer as a function of brazing time, as well as to analyze the nature, chemical composition and crystallography of the different phases present in this layer. The main conclusions of this experimental work can be summarized as following :

- Limited predictive capability of THERMO-CALC SOFTWARE with TTNI7 data base was pointed out. Indeed, experimental and simulated results on the simplified BNi2 alloy showed large discrepancies in terms of predicted melting temperature, phase amount and solidification path. One origin of these discrepancies was related to the underestimation of the solubility of chromium in the solid phases present at higher temperatures.
- Microstructure analysis revealed that the isothermal brazing process starts with Ni_3B boride precipitation due to boron diffusion into Ni substrate during the early stage of melting, then mostly proceeds by non-epitaxial growth of a boron-depleted α -Ni solid solution. This stationary process is driven by boron solid diffusion from the liquid alloy to Ni_3B borides and in a lesser extent by silicon diffusion toward homogenization in

α - Ni phase. This results in the development of coarse and stable Ni_3B borides at the interface between base metal and brazing layer.

- If final continuous cooling is applied before completion of isothermal solidification, the remaining liquid firstly decomposes into a binary eutectic of Ni_3B enriched in Cr and Fe (compared with interfacial borides) and α -Ni phase, then finally in a complex eutectic phase mixture.
- We showed that the DTA curves can be used to deduce some aspects of the brazing kinetics. Indeed, a linear relationship was found between the amount of liquid still present at the end of isothermal brazing and the square root of the surface of the exothermal peak detected on DTA signal during subsequent cooling.
- Finally, the fraction of dissolved base metal was found proportional to the initial thickness of brazing material, i.e., the number of BNi-2 foils. This suggests that the composition of liquid stays homogeneous with a precise initial equilibrium composition during the brazing process.

2.5 Acknowledgments

One author (JRV) thanks the French Région Lorraine and NSERC of Canada for funding his Ph.D. work. All of them are very grateful to Dr U. Hecht, from Access e.V., Aachen (D), for performing the THERMO-CALC calculations. XRD patterns were analyzed with the help of B. Bolle (LEM3). BNi-2 foils were provided by T. Mazet, from CRT Métall2T, Nancy (F).

CHAPITRE 3

ARTICLE 2 : FIRST MELTING STAGES DURING ISOTHERMAL BRAZING OF NI/BNI-2 COUPLES

J. Ruiz-Vargas ^{1 2}, N. Siredey-Schwaller ^{1 3}, P. Bocher ², A. Hazotte ^{1 3}

Article publié. Journal of Materials Processing Technology, 2013.

Résumé

Le présent travail porte sur les mécanismes de brasage isotherme (ou TLP *transient liquid bonding*) de Ni pur en utilisant l'alliage d'apport BNi-2. Plus précisément, les expériences sont centrées sur les premières étapes de la fusion de l'alliage d'apport et de son interaction avec le métal de base. Les couples de brasage Ni/BNi-2 ont été chauffés à 25 °C/min jusqu'à des températures différentes déterminées par analyse thermique différentielle (DTA). Leurs microstructures ont été observées et quantitativement caractérisées par analyse d'image. Cela a permis la détection de deux étapes de fusion du métal d'apport. Dans la première (basses températures), le métal d'apport est fondu partiellement et de la diffusion du bore dans le Ni pur conduit à la précipitation de fins borures Ni₃B formés à l'interface entre l'alliage d'apport et le métal de base. Dans la seconde étape (températures élevées), la fusion est complétée et l'équilibre thermodynamique nécessite une dissolution significative du métal de base nickel, ce qui implique également la dissolution des borures déjà formés. Ensuite, le TLP procède comme décrit dans les modèles habituels, avec une re-précipitation des borures Ni₃B sur la nouvelle interface entre l'alliage liquide et le métal solide. Les contributions relatives de chaque étape de fusion dépendent de la vitesse de chauffage, ce qui détermine également la microstructure finale.

1. Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Université de Lorraine /CNRS, Metz–France

2. École de Technologie Supérieure (ÉTS), Université du Québec, Montréal–Canada

3. Laboratory of Excellence for Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

Mots clés : Transient liquid phase bonding ; TLP ; Superalliages base Ni ; Diffusion du bore ;
Précipitation des borures.

Abstract

Ni/BNi-2 brazing couples were continuously heated at 25 °C/min and their melting temperature range was determined by differential thermal analysis (DTA). Samples were cooled down from different temperatures in the melting domain. Their microstructures were observed and quantitatively characterized through image analysis. Melting proceeds in two steps : The first one (lower temperatures) involves the filler metal being only partially melted, and boron diffusion in pure Ni leading to the precipitation of fine Ni₃B borides at the initial interface between the filler alloy and the base metal. In the second step (higher temperatures), melting completes and thermodynamic equilibration requires significant dissolution of nickel, which also involves the dissolution of the borides already formed. Afterwards, transient liquid bonding can proceed as described in the usual models, involving re-precipitation of Ni₃B borides on the new fresh interface between liquid alloy and solid metal. High heating rates allow avoiding the first step (direct melting of brazing alloy then dissolution of base metal), whereas very low heating rates can result in brazing without significant dissolution of base metal (no second step).

Keywords : Transient liquid phase bonding ; Ni-based superalloys ; boron diffusion ; boride precipitation.

3.1 Introduction

This joining process is also known as Transient Liquid Phase (TLP) bonding, whereby a metal with a lower melting point is inserted between the components to join. This « filler alloy » can come in the form of a thin sheet, a paste, or a cladding deposited by co-lamination with the alloy to braze (called « base metal »). Then, the structure is heated up to a temperature in between the melting temperature of the filler alloy and that of the base metal. The filler alloy fuses and fills the joints by capillarity, while dissolving part of the base metal to reach the equilibrium liquid composition. During the subsequent isothermal treatment, the joint slowly re-solidifies due to diffusion into the base metal of the element(s) responsible for the low melting temperature. Tuah-Poku *et al.* (1988) proposed to break down the process into four steps : *a*) melting of filler alloy, *b*) widening of the joint through dissolution of the base metal, *c*) isothermal solidification through diffusion from the liquid joint into the base metal, and *d*) final homogenization. In industrial context, the last steps are usually not fully achieved. The process is often stopped by final cooling, inducing the non-isothermal solidification of the liquid still present inside the joint. In aeronautics, TLP bonding is used to assemble turbine components made of nickel-based superalloys, and even to repair some of them by filling cracks. Different filler alloys are available, which are all based on the addition of boron and silicon to more or less alloyed Ni based alloys. As a matter of fact, both B and Si strongly lower the melting temperature of Ni alloys, as shown in early studies on B-Ni-Si ternary diagram, such as Omori *et al.* (1972) or Lebailly et Hamarhibault (1987). Boron is also considered to drive the re-solidification phase since it is the fastest diffusing element. As is usual for multi-alloyed materials, filler alloy compositions and heat treatment conditions have been optimized mostly empirically so far. The mechanisms which drive bonding kinetics and microstructural development are still not well known, which makes them hard to predict based solely on alloys' composition and the parameters of thermal cycles.

In a recent previous work (Ruiz-Vargas *et al.*, 2013b), the kinetics and mechanisms of brazing were determined, as well as the phases involved in the joint formation, in the case of pure nickel brazed with a usual filler alloy called BNi-2. This work focused on Tuah-Poku *et al.*'s

steps *b*) and *c*), through the characterization of joints formed at different times of the isothermal treatment and during subsequent continuous cooling. In line with previous studies by Gale et al. (1991a; 1996), it was showed that the whole process is driven by the diffusion of boron from the liquid towards Ni_3B borides present at the liquid/solid interface from the very beginning of the isothermal treatment. However, these results lead to two related questions : *i*) when and how do Ni_3B borides precipitate during heating ? and *ii*) if they appear before or right when the melting of the filler alloy starts, as proposed by Gale et al., why is the final interface where they are located larger than the initial width of the filler foil ?. In other words, during steps *a*) and *b*) of Tuah-Poku's brazing process, what are the mechanisms driving the competition between the melting of the filler alloy, the dissolution of the base metal, the solid diffusion of boron and the precipitation of borides ?.

This study was designed to answer those questions. Ni/BNi-2 brazing couples were heated in a differential thermal analysis (DTA) device to precise the temperature range of melting. The heating process of several Ni/BNi-2 brazing samples was stopped at different temperatures within the melting domain. The observation and the quantification of their microstructures allowed identifying a precipitation process occurring in two steps.

3.2 Materials and methods

Details of the DTA experiments and sample preparation are similar to those given by Ruiz-Vargas *et al.* (2013b). They are briefly described below. Nickel of commercial purity was used as base metal. The filler was BNi-2 alloy (designation of the American Welding Society), which is widely used for brazing of Nickel-based superalloys. Its nominal composition in weight percent is : Ni, 7Cr, 3Fe, 4.5Si, 3B (at.% : Ni, 6.65Cr, 2.65Fe, 7.9Si, 13.7B). It was available in the form of foils about 50 μm thick. All heat treatments were performed within a DSC 404 equipment from Netzsch GmbH, under pure argon flux (50 ml/min). Cylindrical brazing couples were constituted of a 5.5 mm diameter foil of BNi-2 placed at the bottom of a DSC alumina crucible and covered by a 5.5 mm diameter cylinder of pure Ni about 1 mm thick. This configuration allows producing a detectable thermal signal associated with the melting of filler alloy, as showed by Kuntz *et al.* (2005). Since calibration is not possible for such heterogeneous

and continuously evolving sample, the device was not used for calorimetric measurement, but only for differential thermal analysis (DTA), i.e. monitoring the difference of temperatures between the crucible containing the brazing couple and an empty alumina crucible, in order to document the ongoing thermodynamic reactions. Using a continuous 25 °C/min (0.42 °C/s) heating rate, the melting domain was determined based on the DTA signal (see Results §3.3).

Then, the brazing couples were continuously heated at 25 °C/min and immediately cooled from different temperatures within and above the melting domain. As a DSC device does not allow for rapid cooling, a constant rate similar to the one used in previous study, i.e. -25 °C/min, was chosen. Also, one specific sample was heated to 1050 °C, but at a very low heating rate (1 °C/min). The same cooling rate, i.e. -25 °C/min, was then used to cool it. Heat treated samples were polished with SiC abrasive paper, then with a diamond suspension down to 0.25 μm . They were slightly etched with Kalling's reagent (100ml ethanol, 100ml HCl, 5g CuCl₂) for observation through optical microscopy (BX61 Olympus light microscope) and scanning electron microscopy (JEOL JSM 6500F SEM). A quantitative analysis was performed based on the optical images to characterize joint thickness as well as the size of borides formed at the interface between the brazing layer and the base metal (see below). Figure 3.1 illustrates how the analysis parameters were quantified. Joint thickness was measured using the dedicated module « Thickness Measurement Layer » of the AnalySIS program. This tool allows assessing the mean distance from the surface of the sample to the layer of borides which was manually delineated. The size of the borides was quantified using the Aphelion program. To do so, 5 to 8 images of constant area, 140x110 μm^2 , were taken for each sample. The borides were manually contoured to obtain binary images. Since they are interconnected and have erratic shapes, their individual size was impossible to measure and to define even. Therefore, two quantitative parameters were extracted from the binary images. First, we measured the mean global area taken up by borides (in μm^2). Since all images have the same surface, this parameter characterizes the relative amount of borides. Second, a specific image treatment was applied : successive morphological openings of increasing diameters were applied on the binary images. The relative area of borides lost at each opening step was iteratively measured. The evolution of the lost area fraction vs. the size of the opening (often called « opening size

distribution ») was averaged over all images taken for a given sample. The mean value of this distribution (in μm) is a robust size parameter which does not require prior segmentation of the particles. In the following, it will be denoted as « boride mean size ».

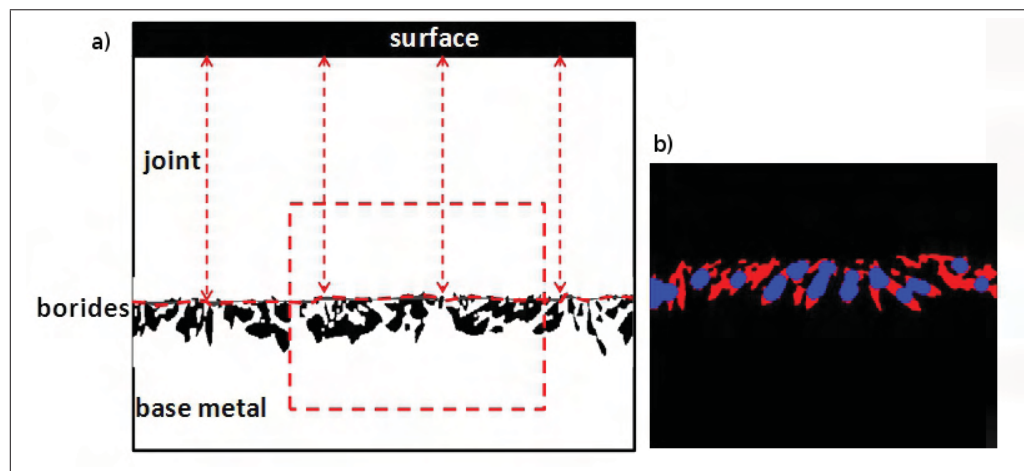


Figure 3.1 Quantitative analysis of microstructures : a) Schematic representation of the different layers of a brazed sample, along with the method used to measure joint thickness and a frame used for boride size and amount measurement ; image is not to scale ; b) image interrupted at a given step of the iterative process used to measure boride mean size (see section above) ; initial borides in red and blue, surface still present at this opening step in blue.

3.3 Results

Figure 3.2 shows typical DTA signals recorded during continuous heating, starting from room temperature up to 1125 °C at a rate of 25 °C/min. As already reported by Ruiz-Vargas *et al.* (2013b), the melting of BNi-2 and the dissolution of part of the base metal occur at over 960 °C and are achieved at 1050 °C. These transformations are associated with several endothermic peaks which we discuss below. If the joint does not fully solidify at high temperature, an exothermal DTA peak is detected during final cooling. In the present study, such a peak was observed for all samples heated at 25 °C/min then cooled from the different temperatures tested. Figure 3.2 provides an example for a cooling from 1016 °C. Conversely, no singularity was detected during cooling for the sample heated up to 1050 °C at 1 °C/min.

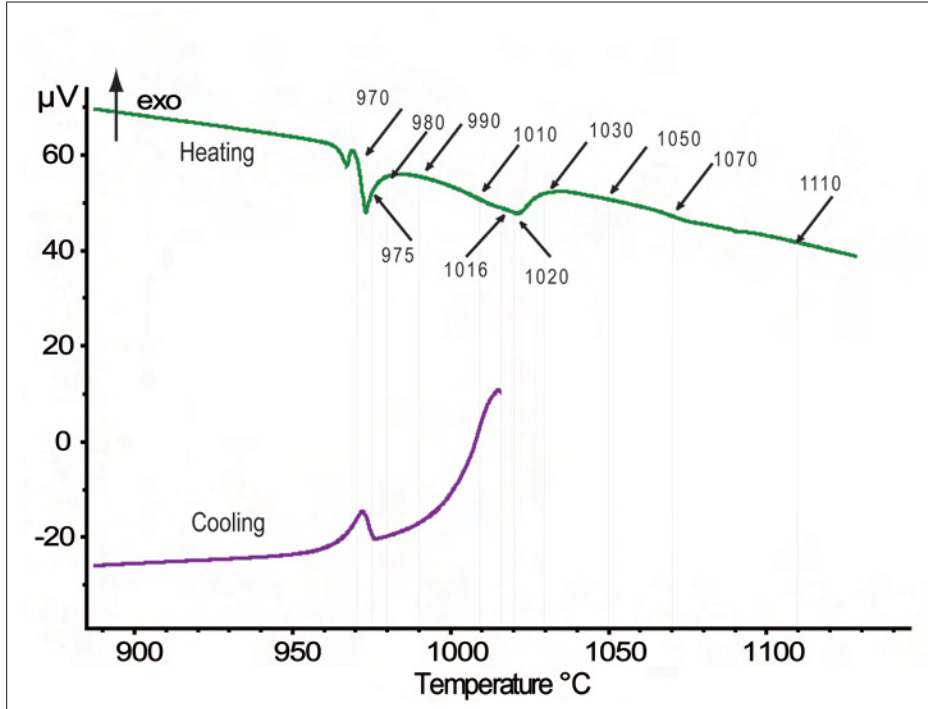


Figure 3.2 Typical DTA curve recorded during heating of a Ni/BNi-2 brazing couple, indicating the different temperatures at which the melting process was stopped in this study ; the figure also shows an example of a DTA curve recorded during cooling from 1016 °C.

Figure 3.3 shows examples of optical micrographs taken from samples heated at 25 °C/min up to different temperatures, then immediately cooled down to room temperature. The micrographs corresponding to 970 °C and 1020 °C are not reported since they are close to the ones at 975 °C and 1016 °C, respectively. At 975 °C (figure 3.3a), no contact is observed between filler alloy and base metal. Although some voids are still observed along the interface at 980 °C, the contact is established at this temperature and above figure (3.3b). Figure 3.4 shows a SEM micrograph of the sample heated up to 980 °C. As soon as the contact between the brazing alloy and the base metal is effective, precipitates are observed along the surface of the base metal. These precipitates were identified by (Ruiz-Vargas *et al.*, 2013b) to be Ni₃B borides, which this study confirmed through point WDX analysis. The evolution of the brazing joint microstructure as a function of temperature can be observed in Figure 3.3. Three distinct melting regimes are detected : one from 970 to about 1020 °C, a second one from about 1030 to 1070 °C, and a third one at 1110 °C and over. In the first temperature range (Figure 3.3a to

3.3e and Figure 3.4), the filler metal clearly exhibits two constituents characteristic of partial melting : white homogeneous grains surrounded by grey multi-phase zones. The size of the microstructure appears to increase with melting temperature, which may be explained by a diffusion-driven coarsening phenomenon. The brazing alloy and the borides are separated by a thin homogeneous layer. Observation of the extremities of the joints provides evidence that this layer was liquid at high temperature and that it wetted the base metal. Between 1030 °C and 1070 °C (Figure 3.3f and 3.3g), the aspect of the brazing joint is characteristic of a fully molten brazing metal undergoing further re-solidification through boron diffusion. From the bottom to the top, micrographs show the base metal, a layer of Ni₃B borides, a layer of isothermally solidified α -Ni phase, and a complex multi-phased layer. The multi-phase layer corresponds to the remaining liquid re-solidified during final cooling. It consists of a (α + Ni₃B) binary eutectic and a complex ternary eutectic.

It must also be remarked that while the layer of borides appears regular and flat in the first melting regime (from 980 °C to 1016 °C, Figure 3.3b to 3.3e), it becomes somehow wavy at 1030 °C and at temperatures up to 1070 °C (Figure 3.3f to 3.3h). Finally, at 1110 °C, the microstructure of the joint appears completely different, as exemplified in Figure 3.3i. It is much larger, free of borides at the interface, and shows evidence of nickel grain boundaries penetrated by liquid (wetting). This microstructure, explained by Gale et Wallach (1991a), is characteristic of a brazing treatment performed above the temperature of the B-Ni binary eutectic. This eutectic occurs at about 1095 °C, as demonstrated for instance in Massalski et Subramanian (1965). In the following, we will not elaborate on the investigation concerning this third regime and will now focus on the transition between the first and the second one.

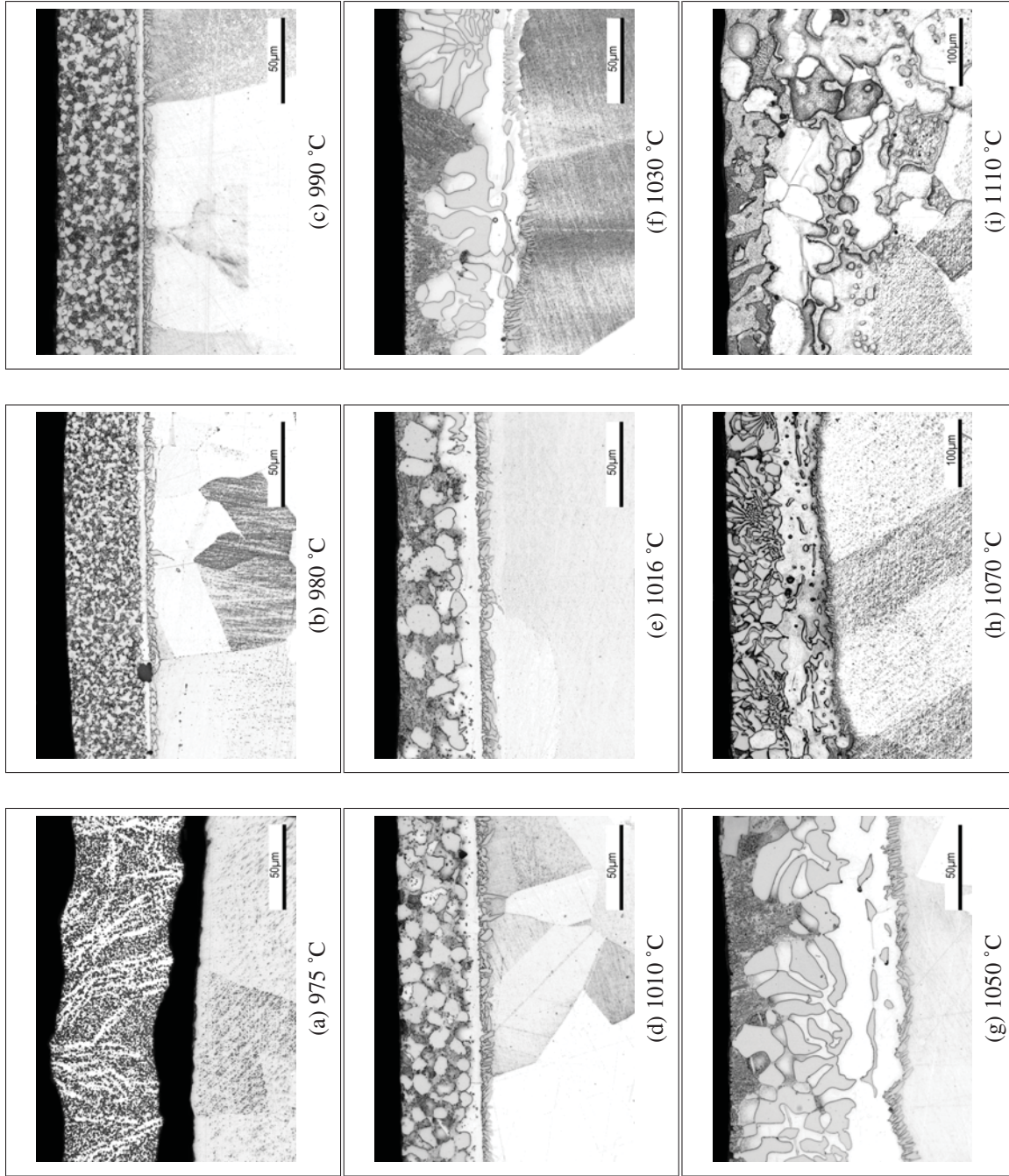


Figure 3.3 Optical microstructures observed after heating cycles stopped at different temperatures.

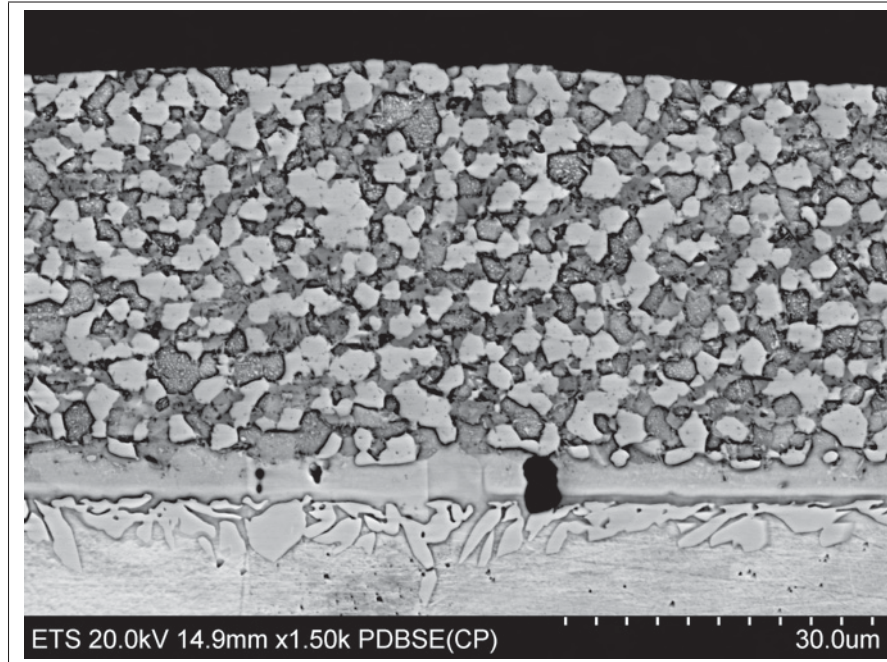


Figure 3.4 SEM image of the sample heated up to 980 °C

The evolution of the mean thickness of the final brazing layer as a function of maximum temperature is reported in Figure 3.5, on which binary images illustrate the transitional morphology of typical strings of borides, from flat to wavy. This transition is also exemplified by the increase of the standard error of thickness measures, also reported in Figure 3.5b. Figure 3.5c shows the evolution of the mean area and mean size of borides vs temperature. The change in melting regime detected between 1020 °C and 1030 °C in Figure 3.3 is clearly associated, in Figure 3.5, with a sudden increase of the thickness of the brazing layer and with an apparent halt in boride growth. Indeed, while the measured joint thickness remains close to that of the brazing foil up to 1010 °C, it begins to increase continuously starting from about 1030 °C. In parallel, the evolution of the area of borides reaches a plateau, and their mean size decreases even. Then, growth appears to start again above approximately 1050 °C.

The point noted « slow heating » in Figure 3.5b corresponds to the sample heated up at a rate of 1 °C/min. Interestingly, the brazing layer remains thin in that case, even thinner than the brazing foil initially. The microstructure of this sample is shown in Figure 3.6. Very coarse borides are observed at the interface, forming a rather flat layer. For the sake of legibility, their

area and mean size have not been reported on Figure 3.5b. They were measured equal to $2475 \mu\text{m}^2$ and $23 \mu\text{m}$, respectively, which is much higher than the size parameters measured for all other samples. In that sample, the brazing layer shows a homogeneous microstructure typical of diffusion driven re-solidification. Here, solidification seems to have been almost achieved at the maximal temperature, since there is no evidence of solidification structure formed during continuous cooling. The complete solidification is also supported by the absence of exothermal DTA peak during final cooling.

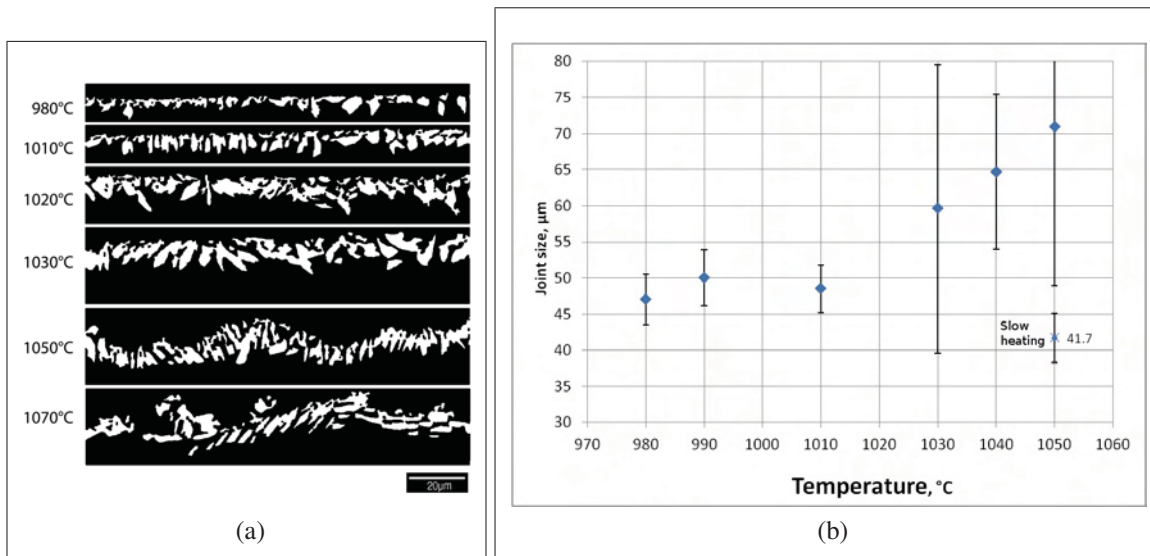


Figure 3.5 Part 1 : Evolution of the brazing layer thickness as a function of maximum heating temperature. The heating rate is $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, except for the point referred as « slow heating », which was heated at $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; bar lengths are equal to 2σ , where σ is standard error of measurements

3.4 Discussion

In order to explain the whole set of observations, we propose a scenario based on a melting process occurring in two successive steps. In the first one, the melting of the brazing alloy is heterogeneous and incomplete, and only a thin film of liquid brazing alloy comes into contact with the base metal. The boron present in this film is drained by precipitation and boride growth at the initial flat interface between the base metal and BNi-2.

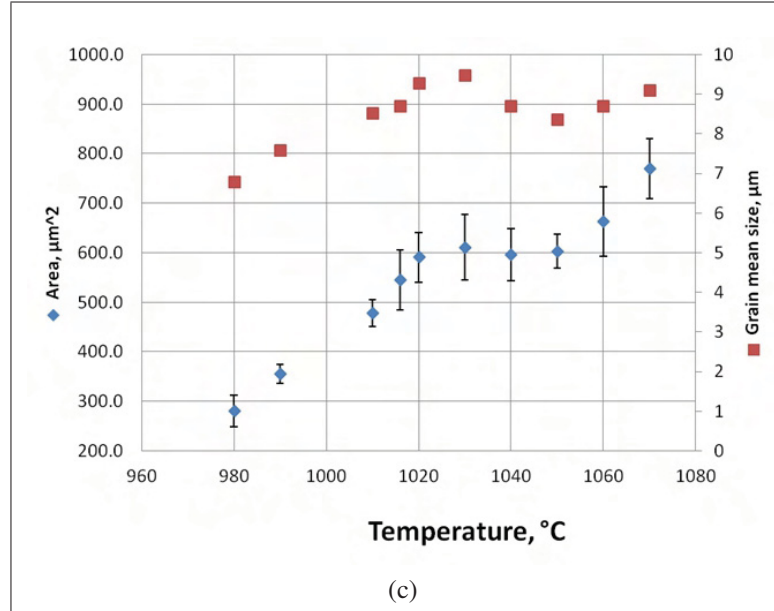


Figure 3.5 Part2 : Evolution of the mean area and mean size of interface borides as a function of maximum heating temperature.

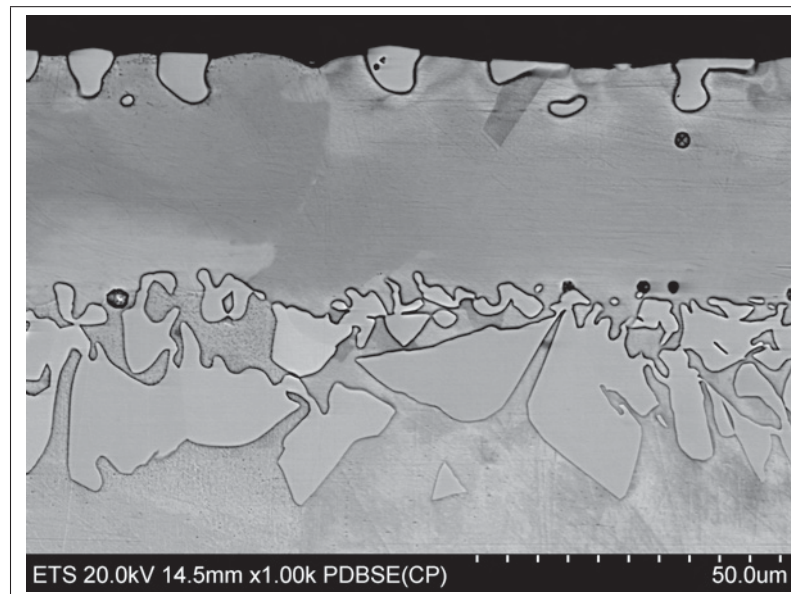


Figure 3.6 Microstructure of the brazing sample heated up to 1050 °C with a rate of 1 °C/min.

In a second step, at higher temperatures, the entire brazing alloy melts, and the excess of boron now available in the liquid forces the dissolution of the base metal, thus destabilizing the borides already formed. At the end of this second step, the liquid reaches its equilibrium composition and, if heating is stopped, isothermal solidification can occur as described by Gale *et al.* (1991a; 1996) and Ruiz-Vargas *et al.* (2013b). This process involves the re-precipitation of a new set of borides at a higher distance from the surface. This scenario can be analyzed step by step in more detail. Since BNi-2 alloy is a multiconstituted alloy, such analysis would benefit from thermodynamic calculations. Unfortunately, as pointed out by Tokunaga *et al.* (2001) and confirmed by Ruiz-Vargas *et al.* (2013b), current thermodynamic databases of Ni-based alloys fail to correctly describe the equilibrium for B- and Si- rich alloys such as BNi-2, probably because they have been developed for structural superalloys with low amounts of these elements. Consequently, in the following we will mostly analyze the results on the basis of experimental knowledge and well-founded data on B-Ni-Si ternary diagrams, such as the solidus surface proposed by Lebaili et Hamarthibault (1987) and partially reported on Fig. 3.7 In this Figure, the position of BNi-2 alloy is indicated, assuming that Cr and Fe substitute for Ni. If we consider that i) the heating rate is relatively low in our experiments, ii) boron and, to a lesser extent, silicon are fast diffusing elements, and iii) diffusion distances are short since the initial microstructure of the foil was amorphous (see Ruiz-Vargas *et al.* 2013b), then we can assume that BNi-2 brazing alloy comes close to its equilibrium structure before melting. By analyzing the structure of slowly solidified BNi-2 samples, Ruiz-Vargas *et al.* (2013b) identified at least four phases, i.e. α -Ni, γ' -Ni₃Si, Ni₃B, and CrB, in addition to a ternary eutectic whose constitution was not investigated. For Lebaili et Hamarthibault (1987), this ternary structure could be constituted by α -Ni, Ni₃B and δ -Ni₆Si₂B as the third phase. They measured the temperature of the ternary eutectic (point b in Fig. 3.7) at about 985 °C. Taking into account that Cr addition decreases the melting temperature of Ni alloys, this value reasonably supports initial melting temperature values as measured by DTA in the present study (960 °C). Therefore, it may be assumed that the two fine peaks observed between 960 °C and 975 °C on DTA curves could be associated with the fusion of a ternary, or probably more complex, eutectic⁴. Afterwards, the

4. The first peak might also be due to the dissolution of the γ' -Ni₃Si phase, which is expected to become unstable a few tens of degrees below the melting temperature. However, our experiments do not allow concluding on this point.

stabilization of the DTA base line could be associated with the slower dissolution of α -Ni and Ni_3B phases, as the liquid composition follows the binary eutectic valley while enriching itself with boron to the detriment of silicon. The last broader peak would correspond to the final general melting of the remaining solid when the heating temperature reaches the liquidus one. Probably for kinetics limitations or local heterogeneities (see hereafter), this transformation occurs over a rather large temperature range, with a maximum rate at about 1020 °C (extremum of the peak). This model is consistent with the microstructure evolution exemplified in Figure 3.3. Below 1010- 1020 °C, the brazing alloy has a two-phased solid-liquid structure. Due to capillarity, the liquid remains mostly located around the solid grains and only a small part of it can wet the surface of pure Ni, leading to a partial interaction with the base metal. This contact promotes the precipitation of a first population of borides at the interface. Due to the small thickness of this liquid film, no detectable dissolution of base metal occurs at this step and the measured thickness of the joint is close to the initial thickness of the brazing foil. At this stage, boride growth and local chemical equilibrium conservation are mostly ensured by boron migration within the network of thin liquid films. The liquid is probably heterogeneous and supplied by boron diffusion from the solid grains. When the whole brazing alloy finally gets exposed to temperatures above the liquidus one, a complete liquid forms and homogenization is possible over higher distance owing to convection. Additional nickel is now required in the liquid to ensure the thermodynamic equilibrium. Dissolution of pure nickel adjusts the composition of the liquid at the liquidus value, as it is assumed in the usual models of TLP bonding. This is coherent with the brazing joint continuously thickening at a temperature above 1020 °C. Indeed, the quantity of base metal to dissolve required to achieve chemical equilibration increases with overheating. At this stage of the process, most part of the first generation of borides gets eliminated by extraction then dissolution in the convecting liquid. Afterwards, a second generation has to nucleate and grow at the new liquid/solid interface for the process to start again. This transition is associated with the plateaus observed on Fig. 3.5b. The absence of drastic drop in the size parameters is due firstly to observing the samples at room temperature after growth of the second generation of borides during rather slow cooling. Secondly, the dissolution of prior borides does probably not proceed homogeneously along the interface. Figure 3.3f (1030 °C)

illustrates the case of an interface showing a sudden transition from the initial position (right) to the new one (left).

This model can also explain why the interface keeps its initial position in the case of very slow heating. In fact, below a critical heating rate, it may be expected that the mean concentration of boron in filler metal can progressively decrease by diffusion from the liquid-solid layer, in such a way that the complete re-solidification could be achieved before reaching the liquidus temperature of the brazing alloy. In other terms, the depletion of the mean concentration of boron in the brazing layer down to the solidus concentration can take place just by diffusion towards the first generation of borides. In that case, one can imagine that borides will grow from both sides of the initial Ni/BNi-2 interface, which also explains why the final thickness of the joint is found to be smaller than the original one. The possibility to suppress the melting/dissolution step in the case of a low heating rate was already modeled by Cain (1997) for the Au-Sn system. Figure 3.8 provides a schematic description of the different possible melting paths as a function of heating rate. In the figure, the different arrowed lines symbolize the evolution of the lowmelting element(s) *nominal* (mean) concentration in the brazing alloy. Path *A* represents the idealized condition for which the heating rate is so high that the brazing alloy completely melts before the base metal begins dissolving (both steps are independent). In contrast, path *C* corresponds to very slow heating. In this case, borides initially precipitated at the Ni/BNi-2 interface drain all the boron in excess before reaching the liquidus temperature (1 °C/min heating rate in the present study) and no base metal dissolution occurs. Finally, path *B* exemplifies one intermediate case, observed for instance for 25 °C/min in this study, in which the two previous regimes are subsequently effective. As soon as the eutectic temperature is reached, some borides form at the surface of the base metal and α -nickel phase grows; but as the temperature increases, the driving force for additional dissolution of nickel increases to a point where the newly formed nickel layer rapidly dissolves to establish a new thermodynamic stability. In industrial context, heating up to the temperature of isothermal brazing is generally considered not to be an important step of the process. For large structures requiring good mechanical properties such as turbine components or heat exchangers for the chemical industry, a rather low heating rate is preferred, mostly in order to avoid overheating and thermal deformation of

the structure. The present study shows that the heating rate can also have consequences on the final microstructure of the brazing joint. Paths *A* and *B* in Figure 3.8 are equivalent for the subsequent re-solidification. Indeed, in both cases the process will start after the dissolution of the base metal and the homogenization of the liquid at the liquidus composition. Conversely, the transition between paths *B* and *C* will result in a change in the position of the interface and in the final size of borides. For critical heating rates, the first generation of borides can even only partly dissolve in the liquid, which results in the presence of brittle precipitates parallel to the interface, as observed for instance in Figure 3.3g. The consequences of these microstructural changes on the mechanical behavior of the brazing joint are to be investigated further.

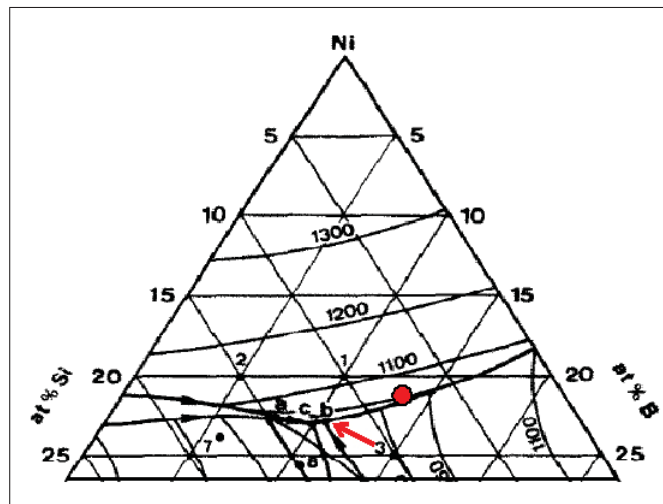


Figure 3.7 Part of the solidus surface of the ternary diagram ; red arrow points on the ternary eutectic (point *b*) ; red point indicates the approximate position of BNi-2 alloy, assuming that Cr and Fe are equivalent to Ni.
Diagram from Lebaili

3.5 Conclusions

The present study investigated the mechanisms involved in isothermal brazing of pure nickel bonded with BNi-2 filler alloy (wt% : Ni, 7Cr, 3Fe, 4.5Si, 3B). More precisely, it focused on the very first stage of melting in order to understand the competition between melting of filler alloy, dissolution of base metal, diffusion of boron and precipitation of borides. Ni/BNi2 bra-

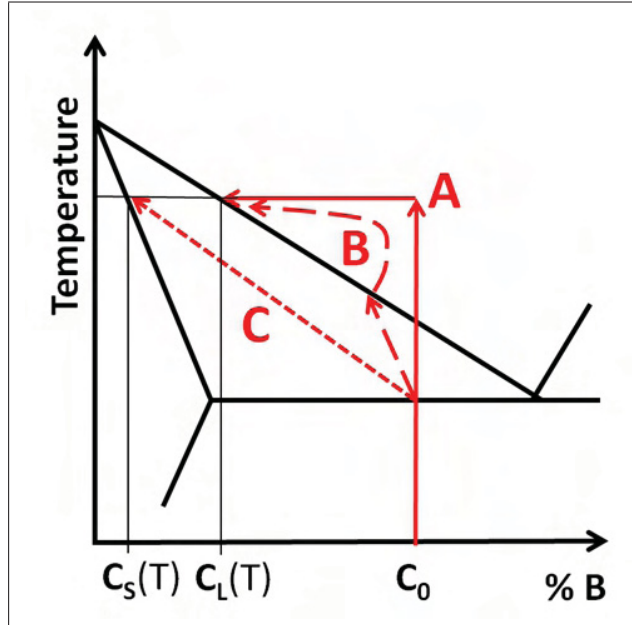


Figure 3.8 Schematic illustration of the different melting paths as a function of heating rate : A represents a very fast heating rate, C a very slow heating rate and B an intermediate one.

zing couples were heated in a differential thermal analysis (DTA) device, then cooled from different temperatures within the melting domain. Microstructures were observed and quantitatively characterized as a function of temperature. The main results are :

- For the heating rate tested (25 °C/min), the melting interval occurs between 960 °C and 1040 °C.
- The melting process involves two steps, due to the heterogeneity of the initial brazing alloy. The transition between both steps occurs between 1020 °C and 1030 °C.
- At low melting temperature, thin liquid films develop between solid grains. The wetting of the base metal induces the precipitation of a first generation of Ni₃B borides at the initial base metal / brazing alloy interface.
- At high temperature, the complete melting and homogenization of the brazing alloy induce the dissolution of the first borides, associated with a shift of liquid/solid interface, then the reprecipitation of new borides.

- The competition between the melting/homogenization of the brazing alloy and the extraction of boron by diffusion from liquid to borides depends on the heating rate. At higher heating rates, these phenomena are expected to occur consecutively, whereas at lower rates (e.g., 1 °C/min in the present study), complete boron extraction can be achieved without significant dissolution of base metal.

Acknowledgments

One author (JRV) wishes to thank the French Région Lorraine and NSERC of Canada for funding his PhD work. BNi-2 foils were provided by T. Mazet, from CRT Métall2T, Nancy (F).

CHAPITRE 4

ARTICLE 3 : POTENTIAL AND LIMITATIONS OF MICROANALYSIS SEM TECHNIQUES TO CHARACTERIZE BORIDES IN BRAZED NI BASED SUPERALLOYS

J. Ruiz-Vargas ^{1 2}, N. Siredey-Schwaller ^{1 3}, P. Noyrez ⁴, S. Mathieu ⁵, P. Bocher ², N. Gey ^{1 3}

Article publié. Journal of Materials Characterization, 2014.

Résumé

Les joints brasés de superalliages à base nickel contiennent des phases complexes dont la teneur en bore reste difficile à mesurer à l'échelle micrométrique. En effet, le bore est un élément léger dont la composition est difficile à mesurer avec précision. Plusieurs systèmes de microanalyse ont été testés sur le superalliage monocristallin MC2 brasé avec l'alliage BNi-2 afin d'identifier les précipités à base de bore formés. Des efforts ont été fait pour évaluer la précision de la quantification du bore. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et à dispersion de longueur d'onde (WDS) fixées à un microscope électronique à balayage (SEM), ont d'abord été utilisées pour déterminer la composition élémentaire des phases ne contenant pas de bore, puis utilisées sur divers types de borures. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à l'aide de la microsonde électronique (EPMA) considérée ici comme la technique de référence. La méthode la plus précise pour quantifier le bore avec l'EDS est celle par différence de composition. Une précision de 5 at.% peut être atteinte avec une acquisition optimisée des données et un système de post-traitement adéquat. Les tentatives qui visent à quantifier directement le bore avec différents témoins, utilisant l'EDS ou le couple EDS/WDS ont donné des résultats moins précis. Enfin, la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) combinée à l'analyse EDS localisée s'est avérée inestimable pour identifier de façon concluante les précipités de borures de taille micrométrique, ce qui améliore encore la caractérisation des joints brasés de superalliages à base de nickel.

Mots clés : Ni superalliages ; Quantification du bore ; EDS ; SEM-WDS ; EPMA ; EBSD.

Abstract

Brazed Ni-based superalloys containing complex phases of different Boron content remain difficult to characterize at the micrometer scale. Indeed Boron is a light element difficult to measure precisely. State-of-the-art microanalysis systems have been tested on a single crystal MC2 based metal brazed with BNi-2 alloy to identify boride precipitates. Effort has been made to evaluate the accuracy in Boron quantitation. Energy-dispersive and wavelength-dispersive X-ray spectroscopy attached to a scanning electron microscope have first been used to determine the elemental composition of Boron-free phases, and then applied to various types of borides. Results have been compared to the ones obtained using a dedicated electron probe microanalysis, considered here as the reference technique. The most accurate method to quantify Boron using EDS is definitely by composition difference. A precision of 5 at.% could be achieved with optimized data acquisition and post processing schemes. Attempts that aimed at directly quantifying Boron with various standards using EDS or coupled EDS/WDS gave less accurate results. Ultimately, Electron Backscatter Diffraction combined with localized EDS analysis has proved invaluable in conclusively identifying micrometer sized boride precipitates ; thus further improving the characterization of brazed Ni-based superalloys.

Keywords : Ni-based superalloys ; Boron quantitation ; EDS ; SEM-WDS ; EPMA ; EBSD

1. Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, 57045 Metz, France

2. École de Technologie Supérieure (ÉTS), Université du Québec, Montréal-Canada

3. Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France

4. Institut Jean Lamour (IJL), UMR CNRS 7198, Université de Lorraine, 54011 Nancy, France

5. e Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM), Université de Lorraine, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France

4.1 Introduction

Complex Ni-based superalloy components used in aeronautic applications are often joined together by isothermal brazing (Piegert, 2011). Chemically complex microstructures result from such a process. The base metal is usually a multi-element alloy that often contains more than seven elements. During isothermal solidification its constituting elements interact with the diffusing elements of the filler metal, Boron in particular. Dissolution of the base metal occurs at the initial stages of the brazing process (Ruiz-Vargas *et al.*, 2013a). Should isothermal solidification not be completed then bulky borides are expected inside the brazed joint. On the other hand, the diffusing elements are prone to precipitate in the base metal. Very limited microstructural studies including accurate phase identifications are available in the literature for brazed Ni-based superalloys (e.g., Piegert, 2011; Gale et Wallach, 1991b; Kim et Nishimoto, 2002; Yuan *et al.*, 2009; Abdelfatah et Ojo, 2009). A few authors (Abdelfatah et Ojo, 2009) have used laser abrasion coupled with ICP mass spectrometry that is a very specialized technique. Transmission electron microscopy and X-rays diffraction (Gale et Wallach, 1991b) have also been employed to determine the nature of the borides. Unfortunately, tedious sample preparation is required and the precise location of the phases inside the brazed area is not very well known. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) has also been applied to identify orientation variations over the solidification front (Piegert, 2011). Electron probe microanalysis using wavelength dispersive spectroscopy is also an excellent technique but is time consuming and requires expensive equipment. The usual way to detect the presence of Boron remains X-ray microanalysis like Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) or sometimes Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) attached to a Scanning Electron Microscope (SEM). Unfortunately both techniques exhibit severe limitations for the quantitation of light elements. As a result, published papers dealing with the quantitation of Boron and the identification of phases located within the brazed joint are very often more than approximate. Precision on the Boron content is seldom indicated and very limited information is provided with regard to the measurement conditions. Experimental results are thus often compared with thermodynamic calculations to confirm the nature of the borides (Egbewande *et al.*, 2008; Ohsasa *et al.*, 1999; Arafim *et al.*, 2007).

Quantitative analysis of Boron is of major importance since Boron is considered as the most important diffusing element that drives the solidification process. As a result, the uncertainty on Boron values leads to a true lack of understanding of the isothermal brazing process of Ni-based superalloys. Recent progresses in X-ray microanalysis systems should help improve the quality of the analyses in such challenging situations. Indeed, SDD detectors in EDS systems allow higher counting rates, improved peak-to-background ratios; thus lead to more precise measurements (Ritchie *et al.*, 2012; Maniguet *et al.*, 2012). Spectral resolution has also improved. Peak deconvolution processes have become more accurate thanks to better software mathematical treatments of the acquired datasets. In parallel, latest progresses in the EBSD technique have made it a powerful tool for phase identification.

This study aims (1) at evaluating the precision of state-of-the-art microanalysis systems attached to a SEM (EDS, WDS, EBSD) for the determination of the elemental composition and crystal structure of phases present in brazed Ni-based superalloys, and (2) at deducing the best technique or combination of techniques for the accurate identification of borides. For that purpose the different phases formed in a brazed MC2 superalloy have been investigated thoroughly : EDS and WDS attached to a SEM were tested on Boron-free phases then applied to different Boron-rich phases. SEM-EDS and SEM-WDS results were compared to the ones obtained using electron probe microanalysis (EPMA), considered here as the reference technique. Various parameters impacting the quality of the quantitation processes have been recalled and an optimized methodology proposed to decrease discrepancies, especially when measuring Boron. Finally it was shown that EBSD coupled with EDS can be useful for further phase identification, taking the crystal structure into account. Results from this study may help researchers set the best measurement conditions for their microanalysis system in order to improve the characterization of brazed Ni-based superalloys.

4.2 Experimental

4.2.1 Ni-based superalloy and brazing conditions

A Ni-based single crystal superalloy of MC2 type containing seven alloying elements was investigated. Its nominal composition (expressed as wt%) was : Ni, 8W, 8Cr, 6Ta, 5Co, 5Al, 2Mo, 1.5Ti (Caron *et al.*, 1999). Prior to brazing, a 5 μm thick Ni coating was electrodeposited at its surface. Filler metal was a BNi-2 paste with composition (expressed as wt%) : Ni, 7Cr, 3Fe, 4.5Si, 3B. The system was isothermally brazed at 1323 K (1050°C) for 30 min, then slowly cooled down to 811 K (538°C). A sample was cut perpendicular to the brazed interface and mechanically polished with a 0.25 μm diamond suspension.

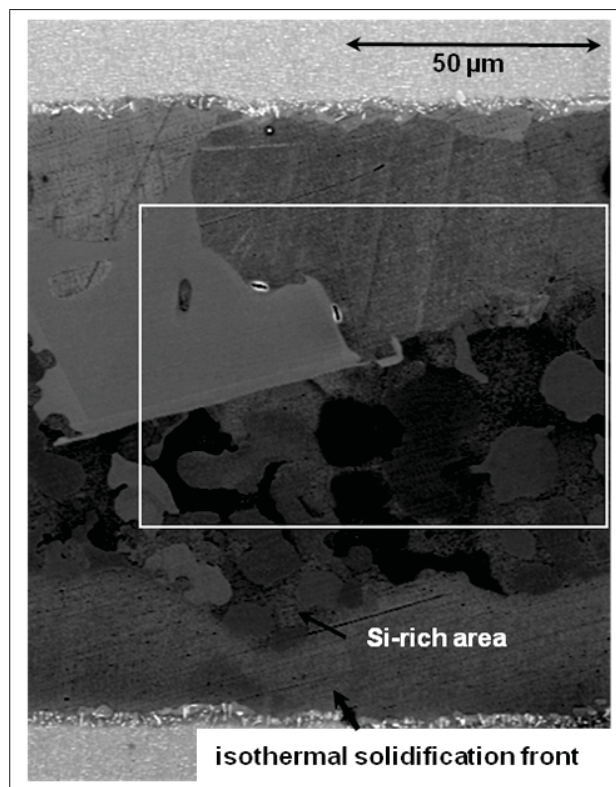


Figure 4.1 SEM-BSE micrograph of the brazing area. The white box marks the area in figure 4.2.

The complex microstructure of the brazed assembly (base metal including the diffusion zone and the filler zone) is visible in figure 4.1 and 4.2. MC2 base metal is classically characterized

by γ/γ' precipitates. Qualitative microstructural and chemical analyses of the brazed joint have shown that at the interface between the base metal and the brazed zone, two kinds of borides can be found : needle-shaped and bulky ones (figure 4.2-b). A few borides extend over the base metal within the γ -channels, up to a distance of 50 μm from the interface. Those borides are usually too small for any reliable quantitative X-ray chemical analysis. In the brazed joint, five bulky phases can be found : (1) γ Ni rich isothermal solidification front (free of γ' precipitates) and without Boron (amount below detection limit) ; (2) Si-rich phase - most likely α -Ni, including Ni_3Si precipitates ; (3) very few Cr,Mo-rich borides (*B-1* in figure 4.2) ; and finally two types of Ni-rich borides (*B-2* and *B-3* in figure 4.2-a ; *B-2* containing Ta & Ti at significant level).

This Ni-coated MC2 superalloy brazed with BNi-2 alloy is especially challenging with regard to quantitative analyses. Up to 11 elements are involved : Ni (matrix element), Al, Cr, Ti, Co, Mo, Ta, W (already present in the base metal), and B, Fe and Si (present in the filler). A typical EDS spectrum (figure 4.3) highlights the main encountered difficulties. Many overlapping peaks can be noted :

- W- $L\alpha$ and Ta- $L\alpha$ peaks lie near the Ni- $K\beta$ peak,
- Si- $K\alpha$ peak overlaps W- $M\alpha$ and Ta- $M\alpha$ peaks,
- B- $K\alpha$ peak lies near the Mo- $M\xi$ peak and near the contamination C- $K\alpha$ peak.

The presence of Boron, as a light element, increases the difficulties for an accurate quantitative elemental analysis, but its exact determination is of great importance to understand the brazing process since the diffusion of Boron controls the progress of the solidification front.

4.2.2 Methods for elemental quantitation and phase identification

Three X-ray microanalysis techniques were used for the acquisition of elemental data : (1) electron microprobe considered in this study as the reference technique ; (2) EDS with and without standards and (3) coupled WDS/EDS on SEM. Finally, EBSD coupled to EDS was also tested since it can offer additional phase identification, taking crystallographic features into account.

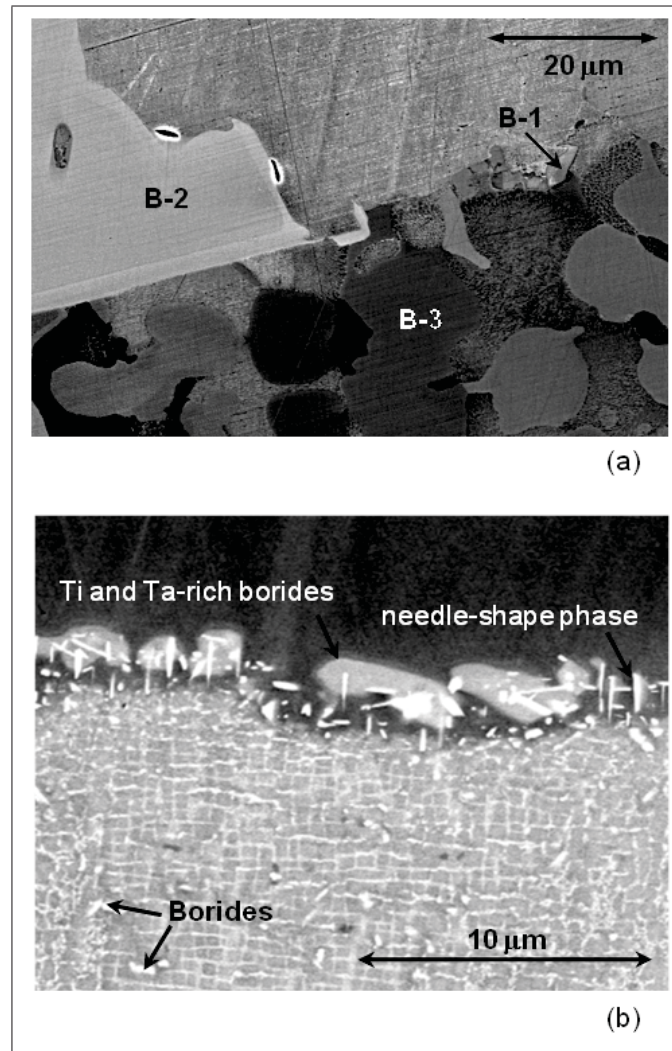


Figure 4.2 Detailed view of figure 4.1. (a) Three different kinds of borides are observed inside the brazing zone : Cr-rich ones (labeled *B1*), borides containing Ni, Ti & Ta (labeled *B-2*) and Ni-rich ones (labeled *B-3*). (b) Area around the interface between base metal (bottom) and brazing area (top). Various types of borides are also observed here.

The quantitation process using sample standards was carried out using advanced matrix correction methods, as described by Pouchou and Pichoir in (GN-MEBA et Brisset., 2008a, chap. XII) ; general principle being briefly summarized below. For each element present in the analyzed sample, intensity of the characteristic X-ray emission line was measured and compared to the one obtained from a suitable standard of known composition that was analyzed the

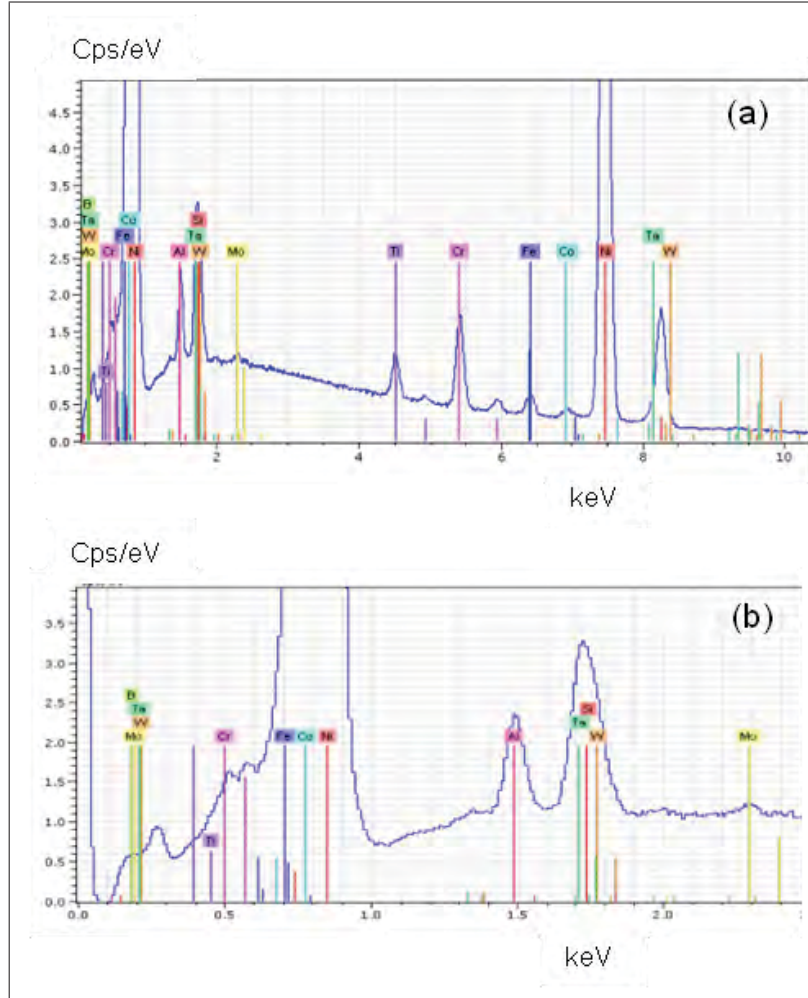


Figure 4.3 EDS spectrum acquired at an accelerating voltage of 15 kV of a Ni, Ti & Ta –containing boride (of B-2 type). (a) Spectrum up to 10kV. (b) Detailed view in the low energy range.

same way. Their ratio is called k-ratio ; latter being defined more precisely in Eq. 4.1. Post-processing calculations have to be run, in order to apply matrix corrections such as atomic number Z , absorption effects A (involving Mass Absorption Coefficients M.A.C.s) and also secondary fluorescence F . Elemental weight fraction C_i for any given element ' i ' is then obtained from the corresponding k_i -ratio according to Eq. 4.2. Since the correction coefficient

(called ZAF) depends on the concentration of all elements present in the sample, final solution is found using a converging iterative process.

$$K = \frac{I_{\text{emission-line}} - I_{\text{background-sample}}}{I_{\text{emission-line-standard}} - I_{\text{background-standard}}} \quad (4.1)$$

$$C_{i(\text{wt}\%)} = K_i [\text{ZAF}(C_1, \dots, C_i, \dots, C_{11})] \quad (4.2)$$

Sum of the elemental weight fractions obtained after matrix correction is called here FS (see Eq.4.3).

$$FS = \sum_i C_i \quad (4.3)$$

Ideally FS should equals 100%, but often discrepancies still subsist (over or below 100%). The sum of the elemental weight fractions can then be normalized to 100%.

4.2.2.1 Electron microprobe

Results obtained from the electron microprobe were used as reference datasets for the quantitative elemental analyses (Holton, 2012). This technique is known to offer a very high spectral resolution. Each characteristic emission line is selected based on its wavelength thanks to the accurate positioning of an analyzing crystal according to the Bragg diffraction law. The accelerating voltage of the electron beam can be chosen for each element in order to improve the signal / background ratio. Usually, several elements (typically 3) can be measured simultaneously. For quantitative analysis, each and every k-ratio is measured with regard to an appropriate standard of known composition. Unfortunately, analyses are rather time-consuming. Indeed, even when using several analyzing crystals simultaneously, peak and background intensities usually have to be measured sequentially. Special attention has to be paid to multi-

order peaks ($n = 2, 3, \dots$ in the Bragg law) and to the accurate positioning of the sample on the Rowland's circle.

Our measurements were performed using a JEOL FEG JXA-8530F microprobe. Analytical conditions (beam current & accelerating voltage) were chosen in order to maximize the intensity of the characteristic emission lines. A beam current of 300 nA and an accelerating voltage of 10 kV were chosen for the analysis of B, Al, Si and Mo, whereas for the other elements a beam current of 23 nA and an accelerating voltage of 20 kV were used (*B-2* & *B-3* borides). It might be worth mentioning that another series of analyses was also successfully carried out using a beam current of 50 nA and an accelerating voltage of 15 kV for all elements (*B-1* boride). Quantitative results were obtained from the StrataGem v 4.6 software (from SAMx); latter being able to cope with k-ratios obtained at different accelerating voltages. Matrix correction scheme was derived from the XPP model proposed by Pouchou & Pichoir in (GN-MEBA et Brisset., 2008a).

Thanks to the high spectral resolution of the analyzing crystals attached to the microprobe, all emission lines (except B- $K\alpha$ and Mo- $M\xi$) could be separated, thus analyzed without significant interferences from the other elements. When multi-order reflections occurred, standard energy filtering techniques (using narrow PHA windowing) enabled their elimination. Quantitation was carried out using pure metals and/or stoichiometric oxides (Al_2O_3 for instance). Boron was quantified using a pure B standard and with the LDE2H analyzer. Since the B- $K\alpha$ peak is sensitive to its chemical environment, the total area under the peak rather than its maximum intensity was used to measure the Boron k-ratio. For that purpose, wavelength scans (comprising the overall B- $K\alpha$ peak) were recorded over a region centered on the B- $K\alpha$ peak. Boride phases containing fairly large amount of Mo (i.e., *B-1* type borides) requested an additional mathematical treatment. In this case, the cumbersome overlapping Mo- $M\xi$ contribution was numerically subtracted from the B- $K\alpha$ peak using a pre-recorded Mo- $M\xi$ spectrum of pure Mo.

4.2.2.2 Electron Dispersive Spectrometry (EDS)

Electron dispersive spectrometry analysis was carried out with the Quantax Bruker system attached to the FEG SEM ZEISS SUPRA 40. A 10mm² SDD detector was used. Spectral resolution of the detector was such that full-width-at-half-maximum value was 131 eV for Mn-K α and 80 eV for Si-K α . Operating conditions for the primary electron beam were 4 nA and 15 kV. For each analyzed point, a spectrum of at least 10⁶ counts was recorded.

Elemental compositions were calculated using k-ratios, so standard spectra were also recorded. Datasets were post-processed with the ESPRIT-Bruker software. Special precautions were taken when analyzing Ta, W and Si. The M α rather than the L α emission lines were used to quantify Ta and W. Indeed, the Si-K α , Ta-M α , and W-M α peaks overlapped with similar intensities. In such a case, the post-processing software performed better when separating the different peaks. On the opposite, Ta-L α and W-L α peaks overlapped with the Ni-K β peak with significantly different intensities.

It was found that the most accurate quantitation of Boron was obtained by composition difference as proven later. However, this required precise quantitation of all the other elements. This has nowadays become possible with state-of-the-art EDS systems, as demonstrated later on Boron-free phases.

4.2.2.3 Coupling Wavelength and Electron Dispersive Spectrometry on SEM

Measurements were made on the JEOL FEG J7600F equipped with an Oxford INCA system. Its SDD detector had a surface of 20 mm². This higher surface allowed more signal to be obtained for a given beam current intensity. The working principle of the SEM-WDS system is close to that of an electron microprobe and the spectral resolution is greatly improved in comparison to EDS. WDS was used to quantify Boron and EDS for the other elements. This shortened the analysis time while improving spectral resolution for Boron. Regarding beam current, a compromise had to be found : not too high to avoid EDS detector saturation and limit carbon contamination but high enough to get sufficient signal for WDS measurements. The acquisition time was set to 300 seconds per point. Operating conditions were a beam

current of 29 nA and an accelerating voltage of 15 kV. For the measurement of Boron in WDS the LSM 200 spectrometer was used. K-ratios of the different elements were measured from various standards. Here the K-ratio for Boron was obtained from the maximum peak intensities measured from sample and standard. A NiB standard was chosen for Boron measurements. Its composition was as close as possible from the analyzed borides and it was anticipated that this would limit the effects due to the chemical environment.

4.2.3 Electron Backscatter Diffraction analysis

EBSA is a well-known SEM microanalysis technique that is used to measure the local orientation of known crystalline phases present in bulk materials (Schwartz *et al.*, 2000, Chap. 1 and Chap. 6). The orientation of individual grains is obtained based on reliable indexing of the Electron Backscatter Diffraction pattern that is recorded using an ultra-sensitive camera. Data is frequently acquired in mapping mode to determine the spatial orientation distribution in relation to the microstructure of the material.

More recently, it was demonstrated that EBSA could also be powerful tool for identifying and differentiating different phases [15, 16]. For such an application, it is of interest to combine EBSA and EDS data ; the richness of information provided by both techniques can be essential to discriminating crystal structures and determining their orientation simultaneously. Commercial solutions with fully integrated EBSA/EDS systems are now available ; they usually offer different routines to combine EBSA and EDS data for microanalysis. EDS provides qualitative information about the elemental composition to select a list of possible candidate phases from a relevant database. This list is used in a second step as an input to the EBSA indexing procedure. However, the coupled EBSA/EDS approach is limited by two aspects. First, both techniques have large differences in depth resolution : in the range of micrometer for EDS and a few tens of nanometers for EBSA. Secondly optimum data acquisition for EDS and EBSA analysis is also often very different in terms of counting time (a few seconds for EDS and few milliseconds for EBSA) and sample positioning (zero tilt for EDS and 70° tilt for EBSA). All these aspects make the fully automated routines less efficient for identifying the phases and de-

ducing their orientation, especially on sub-micrometer phases containing light elements. As a result, semi-automated routines are often recommended for the identification of tricky phases.

In this study, the integrated EBSD/EDS Quantax CrystAlign system (Bruker) attached to the SEM FEG ZEISS SUPRA 40 were used. The crystal structure of different borides was identified in a semi-automated way, with the advanced interactive phase identification mode available in the software tool box. At a given beam position, a high quality EDS spectrum was acquired and qualitatively analyzed to preselect a list of phases from the ICSD (Inorganic Crystal Structure Data) database. The list could result in more than 300 candidates. At the same beam position, a high resolution EBSD pattern was acquired and 12 diffraction bands detected and further used to index the pattern with all the preselected phases. Solutions were ranked based on a best fit index over the 12 detected bands between the experimental and simulated diffraction patterns. For complicated crystal structures, it is recommended to check visually the quality of the fits over a larger number of diffraction bands than the twelve automatically detected ones. Especially low diffraction intensity bands are key features for reliable indexing. Finally an EBSD map was acquired with the different identified phases (the step size of the map was $0.2 \mu\text{m}$). The EDS signal was simultaneously acquired to get a qualitative mapping of the elemental distribution.

4.3 EDS accuracy for the multi-element Ni-based matrix (Boron-free)

At first, the Boron-free regions of the brazed MC2 superalloy were analyzed to evaluate the ability of X-ray microanalysis techniques to provide reliable compositions (even if the case of strongly overlapping peaks as shown in figure 4.3). Our final goal was to determine how accurately Boron can be quantified by difference with EDS (once reliable quantitation of all others elements is demonstrated).

4.3.1 Microanalysis results on Boron-free regions

Table 4.1 shows quantitative EDS results obtained on a region of the MC2 base metal, far away from the brazed interface. Two correction methods were applied : the $\phi(\rho z)$ method as available in the EDS software with 10^6 counts standard spectra and the classical P/B ZAF method

without any standards (in that case, peak intensity is compared to background intensity). Since the superalloy got homogenized before brazing, its chemical composition is assumed to be equal to the nominal composition (recalled in table 4.1).

Tableau 4.1 Chemical at.% composition in Ni-based homogenized MC2 alloy ; nominal composition and EDS results with two quantitation methods (FS parameter prior to normalization is also indicated).

at.%	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Si	B	FS wt%
Nominal composition (Caron <i>et al.</i> , 1999)	11.2	1.9	9.3	5.15	66.5	1.3	2.0	2.6	0	0	—
EDS with the $\phi(\rho Z)$ method 10 ⁶ count standards	10.9	1.9	9.3	5.3	66.7	1.1	1.6	2.8	0.4	n.d	101.4
EDS system with P/B ZAF method	10.5	2.0	8.7	5.3	68.5	1.1	1.4	2.4	0	n.d	92.9

As expected, the $\phi(\rho z)$ matrix correction method was the only method able to reach FS values close to 100% (table 4.1). Using the P/B ZAF correction method, the sum was far from 100%. This method is definitely not adapted to the quantitation of Boron by difference, which is in agreement with the already known recommendations for reliable EDS analyses. Comparing the EDS results with the nominal composition of the base metal shows that a precision of about 0.5 at.% can be obtained for each element with the $\phi(\rho z)$ method. One can note that the quantitation was performed supposing the presence of Si even if MC2 base metal contains no Si. Si is only present in the filler metal and consequently some areas of the brazed joint contain this diffusing element. It was important to check that the tested method was able to measure the Si amount. Indeed, Si is especially difficult to measure in this alloy since the post-processing software has to separate strongly overlapping peaks (between Ta, W and Si). The result shows that Si level got overestimated with an error of only about 0.5 at.%. The result is even lower when considering the sum of the three overlapping elements. Similar EDS analyses were repeated over the base metal. The quantitation results were always within the error range observed in table 4.1. FS parameter was always close to 100% with a deviation of 1wt% (at best). Thus if Boron would be quantified by difference, about 1wt% would be obtained. This corresponds to an error in Boron quantitation of about 5 at.% in MC2 alloy.

Table 4.2 gives similar EDS results on the isothermal solidification region that is Boron-free, according to the electron microprobe. Chemical segregations can be found in this phase and may explain the observed variations for points 1, 2 and 3. However, Table 4.2 confirms that no Boron was detected by optimized EDS analysis. FS factor prior to normalization was 101.5%.

Tableau 4.2 Elemental at.% composition at various locations inside the solidification front using the microprobe and EDS system. ($\phi \rho Z$ method and 10^6 count standards were applied).

at. %	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Si	Fe	B
Microprobe point 1	1.5	0.5	5.35	0.6	82.4	0.2	0.25	0.35	6.85	2.4	0, (B standard)
EDS point 2	1.35	0.2	5.45	0.65	82.75	0.15	0	0.6	6.4	2.45	0, (difference)
EDS point 3	1.2	0.1	6.5	0.4	81.7	0.1	0	0.45	6.7	2.9	0, (difference)

4.3.2 Discussion

Our analyses demonstrate that state-of-the-art EDS systems can quantify the multi-elements of Ni based superalloys with a precision of about 0.5 at.% for each element (Table 4.1). To reach this precision level, classical recommendations for high resolution EDS must be applied. The best spectral resolution mode of the detector should be used and a spectrum comprising at least 10^6 counts recorded. The $\phi(\rho z)$ correction method must be applied. It is further recommended to select peaks of the same order of magnitude to correctly determine k-ratios on overlapping peaks. For example, in MC2 superalloys, Si, Ta and W elements were satisfactorily quantified by deconvolution of the three peaks of similar intensities. This shows the performance of nowadays post-processing software to separate overlapping peaks.

Consequently the Boron content can reasonably be determined by difference. In most of the cases, no Boron was detected in Boron free phases using $\phi(\rho z)$ method with 10^6 count for the standards. However, according to variation in FS parameter from one measurement to the next, an error in Boron quantitation of about 5 at.% in MC2 alloy must be considered. Of course this requires an accurate quantitation of all other elements. Moreover, it is worth mentioning that Boron can be evaluated by difference only if no additional element is missing in the quantitation. Special care is required if other elements, like H or Li not detectable by EDS could be present. Fortunately, they are not present in Ni-based superalloys. Once these precautions have

been taken, it becomes possible to quantify Boron by difference with an accuracy of less than 5 at.%.

4.4 Accuracy of the elemental analysis of borides

Three types of bulky borides were selected for those additional EDS analyses : *B-1* :Cr-Mo-W rich , *B-2* : Ni-Ta-Ti rich, *B-3* : Ni-rich (4.2-a). Different methods were applied to quantify the Boron content and the EDS results were compared to the results obtained using the electron microprobe. To optimize the analysis, the specific issues linked to the quantitation of Boron are first described below.

4.4.1 Special care linked to the quantitation of Boron

The direct quantitation of Boron in Ni-based superalloys is tricky with EDS and even with WDS systems for the reasons detailed below. First, the B-K α peak has a low intensity due to its high absorption in the Ni matrix. In addition, its peak position in the spectrum is located in the low energy range where the quality of windows detector transmission is reduced. Moreover the mass absorption coefficient (M.A.C.) of B-K α in Ni is not well-known, as already mentioned by Bastin et Heijligers 2000. With our electron microprobe measurements and using StrataGem software, a MAC value of 41,500 cm²/g for B-K α in Nickel was suitable to obtaining an FS parameter close to 100% on all the analyzed borides. This value corresponds to the highest value reported by Bastin et Heijligers for the absorption of B-K α in Nickel. The choice of the standard is thus of great importance ; unfortunately Ni-based superalloys standards containing a certified amount of Boron cannot easily be found. Should this be possible, then an empirical MAC value for B-K α in Nickel could be directly obtained from electron probe microanalysis experiments carried out at various voltages using the XMAC software from Pouchou 1996. Finally, it must be emphasized that in the B-K α energy range, numerous additional emitted peaks also do exist. Even with a high spectral resolution such as the one provided by WDS systems, a few peaks may still overlap. This is especially true for the Mo-M α and the B-K α emission lines (when analyzed by EDS). Thus the presence of Mo in the boride to be analysed strongly increases the error associated with the Boron measurement.

For WDS systems, additional difficulties must be pointed out. First, the signal strongly depends on the analyzing crystal (here the LDE2H crystal was used for Boron). In addition, several cumbersome multi-order peaks could exist in the wavelength range of interest. As an example, BN is not a suitable standard for the analysis of Boron. Indeed, the 2nd order N-K α peak lies very close to the B-K α peak and cannot be totally eliminated, even electronically using tight Pulse Height Analyzer windowing. Finally, like with other light elements, peak position (its centroid) and shape of the B-K α peak is sensitive to its chemical environment. Figure 4.4 shows the B-K peak of various Boron-containing standards, recorded by WDS. One can observe that the wavelength at the maximum of the peak shifts between 6.75 nm and 6.86 nm. Also, can we notice subtle changes in the shape of the peak. Both effects illustrate the effect of chemical bonds for light elements (GN-MEBA et Brisset., 2008b, Chap. XIIa). Thus, a careful analysis of Boron requires either the same type of standard as the analyzed phase or an analysis of the global peak area (either directly or through the so-called Area-to-Peak factor (Bastin et Heijligers, 1986) and the possibility to subtract the adequate background part.

4.4.2 Boron quantitation : what is the best approach ?

Here, Boron was at first quantified on a boride of B-1 type (Cr,Mo,W-rich boride – figure 4.2–a). Results obtained with three X-ray microanalysis techniques are presented in table 4.3 (different standards were used for EDS analyses to evaluate their impact on the final results). Of course, precautions described earlier were also taken into consideration (see §4.3).

Our results show that an acceptable Boron level could be obtained by EDS when Boron was calculated using the difference method. Indeed, a Boron amount of 36.45 at.% was found, compared to 34.1% using the microprobe (our reference technique for Boron quantitation). This suggests that about 1/3rd of the atoms in this boride are Boron atoms. The error level can be estimated below 5 at.%.

The EDS measurements using various standards gave significant discrepancies for the Boron content. The sum of elemental weight fraction FS was always significantly different from 100%

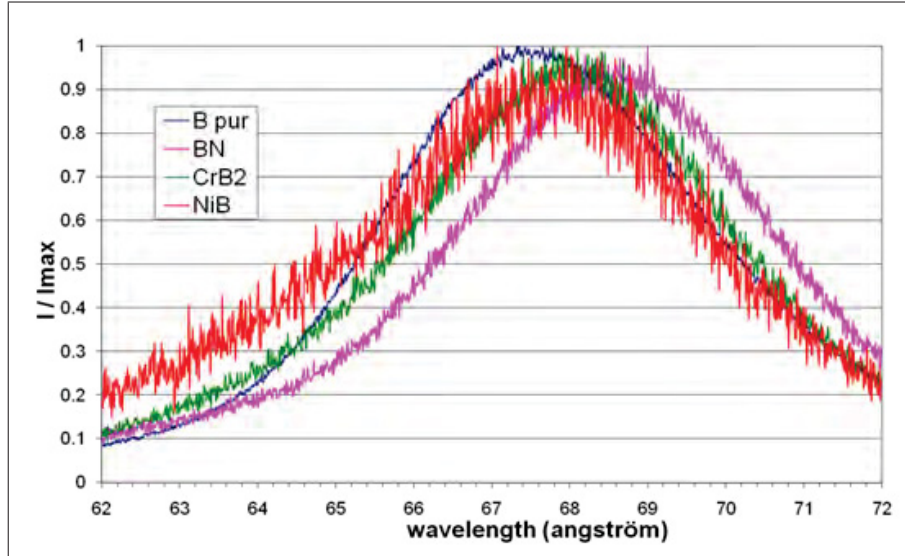


Figure 4.4 Normalized spectral scans of various Boron-containing standard samples recorded with a SEM-WDS attached to the JEOL J7600F ($i = 29$ nA, $V = 15$ kV) fitted with a LSM 200 analyzing crystal. A few spectra are noisy due to the low Boron level and the high Boron absorption in Ni. It is worth mentioning the spectral shift of the B- $K\alpha$ peak caused by the chemical environment.

Tableau 4.3 Composition (expressed as at.%) of boride B-1 obtained using different techniques. The post-processing of the EDS and EDS/WDS spectra was done with $\phi(\rho Z)$ method as available in the softwares. Boron was quantified either using the difference method or by measuring k-ratios (eq. 1) with various standards (10^6 counts for standard and spectrum). FS parameters before normalization are given in the last column.

at.%	B	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Ta	W	FS w%
Our reference : Microprobe B standard	34.1	n.d.	n.d.	n.d.	36.6	1.3	0.5	18.9	7.6	n.d.	1.1	100.4
EDS – B by difference	36.45	0	0	0.05	34.5	1.25	0.35	17.8	8.15	0.1	1.35	100
EDS – B standard	68.2	0.45	0	0	17.35	0.6	0.2	8.9	3.7	0	0.65	128.6
EDS – BN standard	51.4	0	0	0	26.6	0.95	0.3	13.75	6	0.1	1	111.7
EDS – NiB standard	13.3	0	0	0.05	47.2	1.7	0.5	24.35	10.95	0.1	1.8	94.6
EDS – WDS NiB standard	47.95	0.45	n.d.	n.d.	28.7	1.0	0.4	14.3	6.35	n.d.	0.85	106.6

whatever the applied standard. As a consequence, the normalized atomic % of the main elements (here Cr, Ni, Mo) were far from expectations. The low spectral resolution of an EDS system coupled with the signal weakness in the low energy range definitely exclude to measure Boron in such complex Ni-based matrix and thus whatever the applied standard sample.

SEM/WDS could then be an alternative by taking advantage from its improved spectral resolution compared to EDS. Unfortunately for this complex chemistry, the quantitation results were not better; the Boron level was evaluated to 47.95 at.% with an FS parameter equal to 106%. At that stage it might be worth recalling that the composition of this boride is the most difficult to determine due to the simultaneous presence of Mo and B (figure 4.5 depicts the Mo-M ξ and B-K α overlapping peaks as observed using the microprobe). However the presence of Mo seems not to be the first order problem; Boron quantitation on the other types of Borides gave similar discrepancies in Boron level compared to electron microprobe. The main problem for this chemistry is probably the limited options to process the data in the commercial software (better adjustment of background and working out data acquired at different accelerating voltages -as available on EPMA- would be required). Of course, the fact that it is impossible to have a certified standard with chemistry close to the borides counts also against a reliable result. However to the author's experience, SEM/WDS remains an interesting alternative for direct Boron quantitation in less complex chemistry.

This confirms that direct Boron quantitation in Ni-based matrix is not recommended with EDS or coupled EDS/WDS systems. The resulting error could lead to a misinterpretation of the nature of the boride and a wrong description of the mechanisms controlling the boride's formation during the brazing process.

4.4.3 Boron quantitation results

Thanks to the experience gained on boride *B-1*, borides *B-2* and *B-3* (figure 4.2) were analyzed independently using the microprobe and SEM-EDS. Measurements were performed exactly on the same borides to suppress the possibility of chemical variations intrinsic to the material. Table 4.4 summarizes the obtained results.

Here too, Boron could be measured by EDS using the difference method with an accuracy of about 3 to 5 at.% (depending on the presence of Molybdenum). However this precision degree could only be achieved once the levels for the other elements were precisely determined.

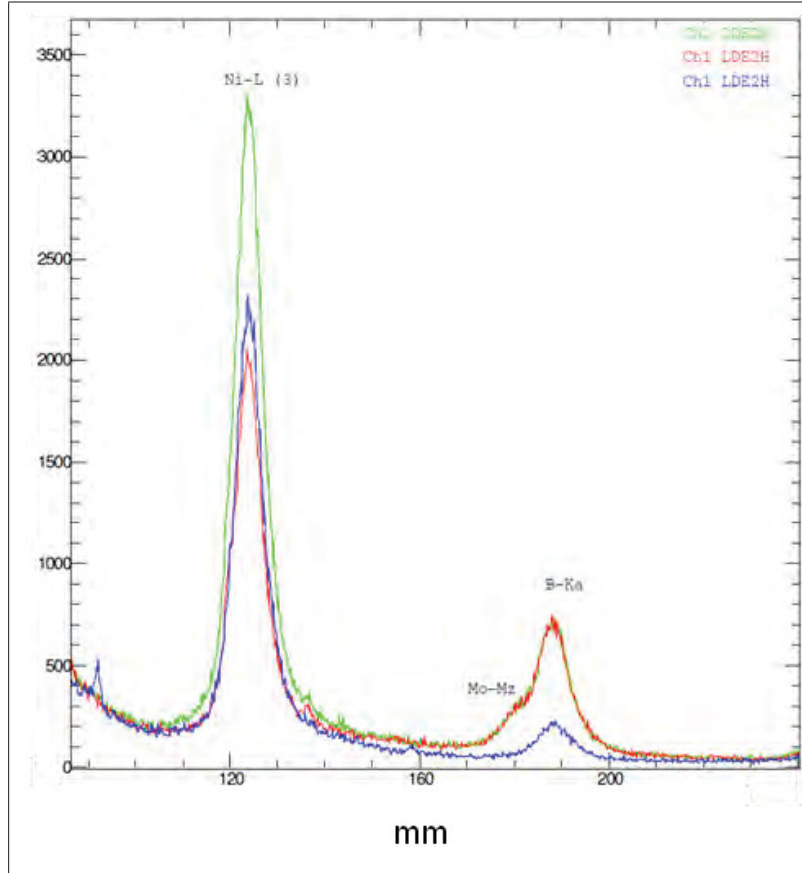


Figure 4.5 Spectra of *B-1* type borides recorded in the 0.40 – 0.15 keV energy range using the JEOL JXA-8530F electron microprobe fitted with an LDE2H analyzing crystal. The X-axis (in mm) is linked to the position of the diffracting crystal in the equipment. Its scaling is proportional to wavelength. Since energy of the emitted photons is inversely proportional to wavelength, energy scale increases from right to left.

Spectra containing at least 10^6 counts are recommended for the standards and for the analyzed points. Ta- $M\alpha$ and W- $M\alpha$ emission lines should be used to measure Ta and W k-ratio.

From Table 4.4, it is also interesting to note that the larger discrepancies are observed for the major elements (Ni for the *B-2* and *B-3* borides and Cr for the *B-1* borides). As expected, this correlates well with the error linked to the Boron measurement. As a result, a careful recording of the main element standard is mandatory in order to minimize errors linked to the quantitation of this element.

Tableau 4.4 Composition (expressed as at.%) of the three selected borides inside the brazed MC2 joint. In a few borides, the amount of Al, Si, Ti, and Ta were not determined by microprobe (n.d.) as the sum Al+Si+Ti+Ta did not exceed 0.1 %. For each at.%, an additional line indicates atomic composition relative to a specific unit cell (this information is useful in §5 to compare elemental results with the crystal structures deduced by EBSD).

at. %		B	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Ta	W
<i>B-1</i> Boride	Microprobe at. %	34.1	n.d.	n.d.	n.d.	36.6	1.3	0.5	18.9	7.6	n.d.	1.1
	Unit cell % (10 atomes)	3.44				3.7	0.1	0	1.9	0.8		0.1
	EDS at. %	36.45	0	0	0.55	34.5	1.25	0.35	17.8	8.15	0.1	1.35
	Unit cell % (10 atomes)	3.6	0	0	0	3.5	0.1	0	1.8	0.8	0	0.1
<i>B-2</i> Boride	Microprobe at. %	20.1	1.8	0.45	1.15	3.05	1.0	0.5	70.5	0.1	1.15	0.1
	Unit cell % (29 atomes)	5.8	0.5	0.1	0.3	0.9	0.3	0.1	20.5	0	0.3	0
	EDS at. %	17.8	1.9	1.3	1.2	3.1	0.95	0.7	72	0.1	0.75	0.2
	Unit cell % (29 atomes)	5.2	0.6	0.4	0.3	0.9	0.3	0.2	20.9	0	0.2	0.1
<i>B-3</i> Boride	Microprobe at. %	23.7	0	0.05	0	2.5	0.7	0.5	72.3	0.1	0	0
	Unit cell % (4 atomes)	0.9	0	0	0	0.1	0	0	2.9	0	0	0
	EDS at. %	21.4	0.1	0.15	0	2.7	0.7	0.5	74.35	0.05	0	0.05
	Unit cell % (4 atomes)	0.9	0	0	0	0.1	0	0	3.0	0	0	0

Finally, the measurements on *B-2* and *B-3* borides have been repeated to evaluate their chemical homogeneity as well as the reproducibility of the quantitation process (only few *B-1* type - Cr, Mo, W-rich borides were found and no statistics could be run). The result in table 4.5 shows that the variation measured from one location to the next is of the same order than the discrepancy between the two techniques (about 3 at.%). Interestingly, a clear correlation was found between B and Ni levels (as displayed in figure 4.6), underlying again the importance of a carefully quantitation of the main element. This correlation suggests that the dispersion is mainly due to the uncertainty in the quantitation method rather than a real chemical heterogeneity of the borides. Those borides seem to exhibit the stoichiometry of specific compounds.

Tableau 4.5 Composition (expressed as at.%) of *B-2* and *B-3* borides. More than 15 points were measured per boride type.

at. %		B	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Ta	W
<i>B-2</i> Boride	Average composition	17.9	1.75	1.2	1.05	3.9	1.2	0.4	71.4	0.1	0.8	0.2
	Standard deviation	3.02	0.14	0.27	0.18	0.27	0.08	0.07	2.77	0.04	0.1	0.04
<i>B-3</i> Boride	Average composition	25	0.1	0.05	0	3.15	0.85	0.4	70.3	0.05	0.05	0.05
	Standard deviation	2.75	0.06	0.05	0.01	0.42	0.15	0.08	2.45	0.03	0.03	0.02

Despite the high accuracy of the composition reached with optimized EDS technique or microprobe, it remains difficult to identify exactly the type of borides. Indeed, a large variety of borides of type (MB, M₃B, M₃B₂, M₂₃B₆) are possible in Ni-based superalloys brazed with

filler metal containing B and/or Si (Piegert, 2011; Abdelfatah et Ojo, 2009; Egbewande *et al.*, 2008). Numerous Cr-rich borides do also exist with close Boron levels. For instance Cr_5B_3 leads to a theoretical Boron level of 37,5 at.%, whereas $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{B}_4$ leads to a Boron level of 40 at.%.

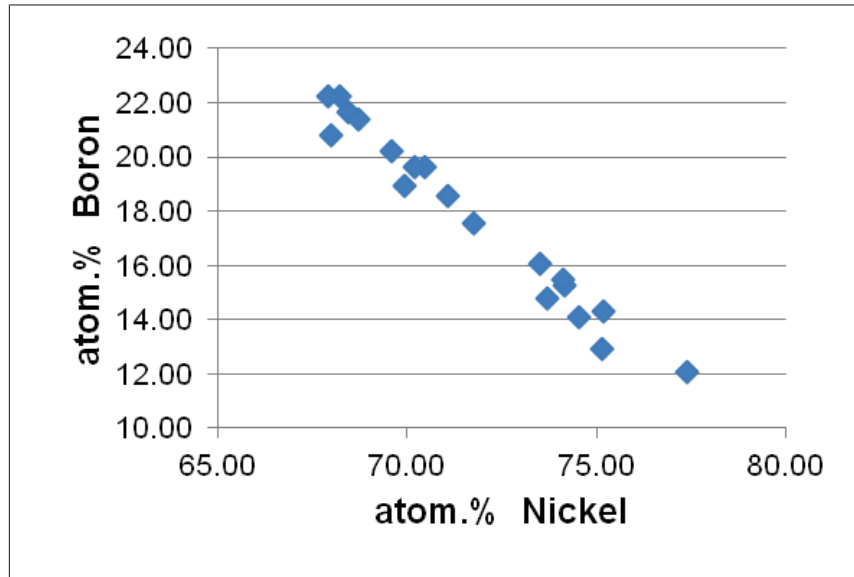


Figure 4.6 Experimentally measured amount of Boron vs. measured amount of Ni in *B-2* type borides (i.e., containing Ni, Ti & Ta) using EDS analysis.

The difference in Boron level can well be within the range of the experimental error of the microanalysis measurements. Thus, in the next section, the possibility of using EBSD coupled with EDS was explored to obtain additional information for boride identification, taking crystallographic features into account.

4.5 Contribution of coupled EBSD/EDS techniques for the identification of borides

In this section, it is shown that coupled EBSD/EDS measurements enable the crystal structure of the 3 selected borides (*B-1*, *B-2* and *B-3* in figure 4.2–a) to be identified unambiguously. Their Kikuchi patterns could be indexed successfully with the advanced interactive phase identification mode available in the software tool box (as summarized in figure 4.7).

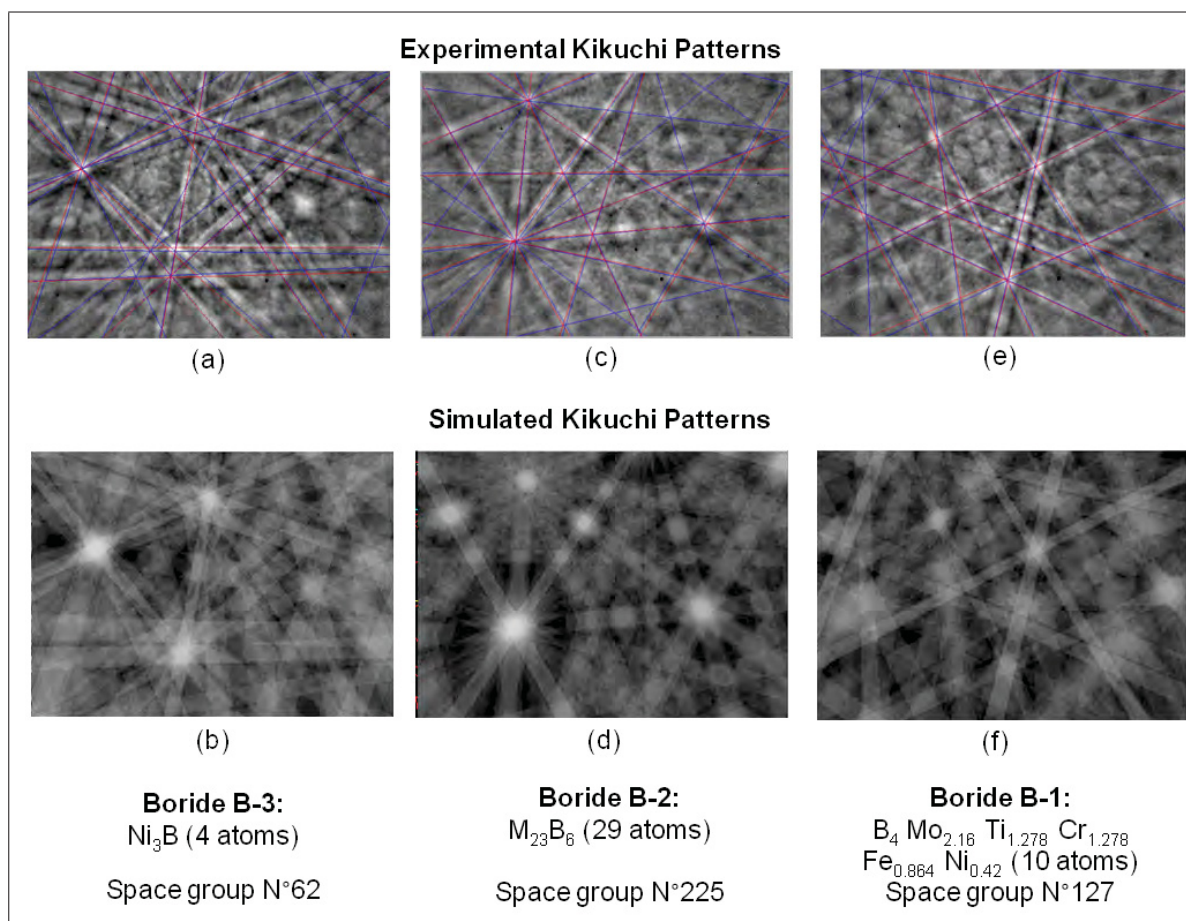


Figure 4.7 Crystal structure Identification of various borides using coupled EBSD/EDS analysis. Columns are respectively associated to *B-3*, *B-2* and *B-1* -type borides. Images of the experimentally-obtained & calculated Kikuchi electron backscatter diffraction patterns of selected borides are presented ; along with the corresponding crystal structures (at the bottom).

Borides of *B-3* type were the easiest to analyze. They had diffraction patterns of Ni_3B crystal structure (space group n°62 - crystal symmetry Pnma). Each Kikuchi pattern measured on these borides had 12 diffraction bands in common with a theoretical pattern of Ni_3B phase (see an example figure 4.7–a and –b). Moreover, Ni_3B was clearly the only phase in the large ICSD database offering this high number of band matching between experimental and simulated patterns (and consistent with the qualitative chemistry proposed by the EDS/EBSD system prior to phase identification). A comparison between experimental (Figure 4.7–a) and simulated patterns (Figure 4.7–b) confirms that both are fully consistent. The Ni_3B stoichiometry obtained

by EBSD is also fully consistent with the one deduced from microanalysis measurements (in the range of Ni_{2.9} X_{0.2} B_{0.9} (microprobe) and Ni₃ X_{0.1} B_{0.9} (EDS) – see table 4.4).

Borides of *B-2* type had diffraction patterns of a Ni₂₃B₆ crystal structure (space group 225 – crystal symmetry Fm-3m) (see an example figure 4.7–c and –d). Here too, Ni₂₃B₆ was clearly the only phase in the large ICSD database offering 12 common bands between the experimental and simulated patterns. It must be noticed that this phase could be easily misindexed as a Ni-rich phase from the same space group (number 225). Indeed, the diffraction patterns of both phases share a high number of band positions. However, subtle intensity differences are present. In the EBSD software, the intensities associated to the different reflectors are evaluated by kinematic simulation. The reflector list produced for the Ni₂₃B₆ and Ni phases are slightly different in intensities of multi-order reflectors (due to the difference in atomic composition of the cell). Moreover (311) reflectors present for Ni-based phase are missing for Ni₂₃B₆. Thus EBSD allows to discriminate both phases providing that a high number of experimental bands is detected and used to find the best solution. Here too, the Ni₂₃B₆ stoichiometry obtained by EBSD is fully consistent with the one deduced from microanalysis measurements (in the range of Ni_{20.5} X_{2.7} B_{5.8}) (microprobe) and Ni_{20.9} X_{2.9} B_{5.2} (EDS) – table 4.4). However this precise stoichiometry could not be directly and solely deduced from microanalysis results. Indeed, other compounds like (NiX)₃ or B₄ fit also with the elemental analysis, taking into account the limited precision of the microanalysis techniques (5 at.%). This demonstrates the valuable contribution of EBSD to boride's identification.

Finally, the borides of *B-1* type are chromium rich. They exhibit the diffraction pattern of a crystal structure belonging to the space group n°127 – crystal symmetry P4/mbm (see an example figure 4.7–e and –f). They are typical of a complex chromium iron molybdenum nickel titanium boride with the following composition proposed in the ICSD database (Ni_{0.42} Mo_{2.16} Ti_{1.278} Cr_{1.278} Fe_{0.864} B₄). Again, this was the only phase in the database that exhibited 12 common bands between the experimental and simulated patterns. Other chromium rich borides like Cr₅B₃ or Cr₃B₄ often found in brazed Ni-based superalloys are definitely to be excluded. In that case, the phase identified by EBSD has not the chemistry determined by quantitative

microanalysis (Ni_{1.9} Mo_{0.8} Ti₀ Cr_{3.7} Fe_{0.1} W_{0.1} B_{3.4} – table 4.4). No Ti was observed and the Cr, Mo and Ni contents were significantly different. However the measured ratio between Boron and the other metallic elements (X_{6.6} B_{3.4}) was not too far from the (X₆ B₄) suggested by EBSD.

Once all the phases were identified, EBSD technique was used in the mapping mode (with a step size of 0.2 μm) to identify how these phases were distributed over a part of the region imaged in 4.1. The map was acquired with a speed of 100 points/second. With such high acquisition speed, the EDS signal that was acquired simultaneously could only provide limited (qualitative) information about the elemental distribution of the elements. Result is shown in figure 4.8. The 3 boride's crystal structures and the Ni-based structure were used to index the Kikuchi patterns. Only one Chromium boride (*B-1* type) could be found in the analyzed region. It was depicted with a dark blue color in figure 4.8–b and was successfully indexed. Additional mapping in other regions have confirmed that only few of these chromium borides were present in the microstructure. M_{23}B_6 borides (*B-2* type) were not only found in the solidification front but also close to the interphase between the base metal and the joint. This suggests that they precipitate at the early stage of the isothermal solidification process. Some of them actually grow within the Ni-based solidification front (see for example the wide boride of *B-2* type in 4.2-a). The small-sized borides at the interface were well identified. This identification takes advantage of the high spatial resolution offered by EBSD in comparison to EDS. Ni_3B borides (*B-3* type) (light blue on the map) had a low indexation percentage due to the weak contrast of the Kikuchi patterns. However, the results are good enough to ensure reliable identification of this phase. Improved surface preparation could possibly increase the fraction of indexed pixels over this phase. The rest of the material was indexed as Ni-based phase (in red). This includes the base metal, the solidification front, and finally the eutectic region. However, comparing the EBSD map and the EDS map, one can notice important chemical variations. In particular, the eutectic zone appeared Si-enriched (figure 4.8–c).

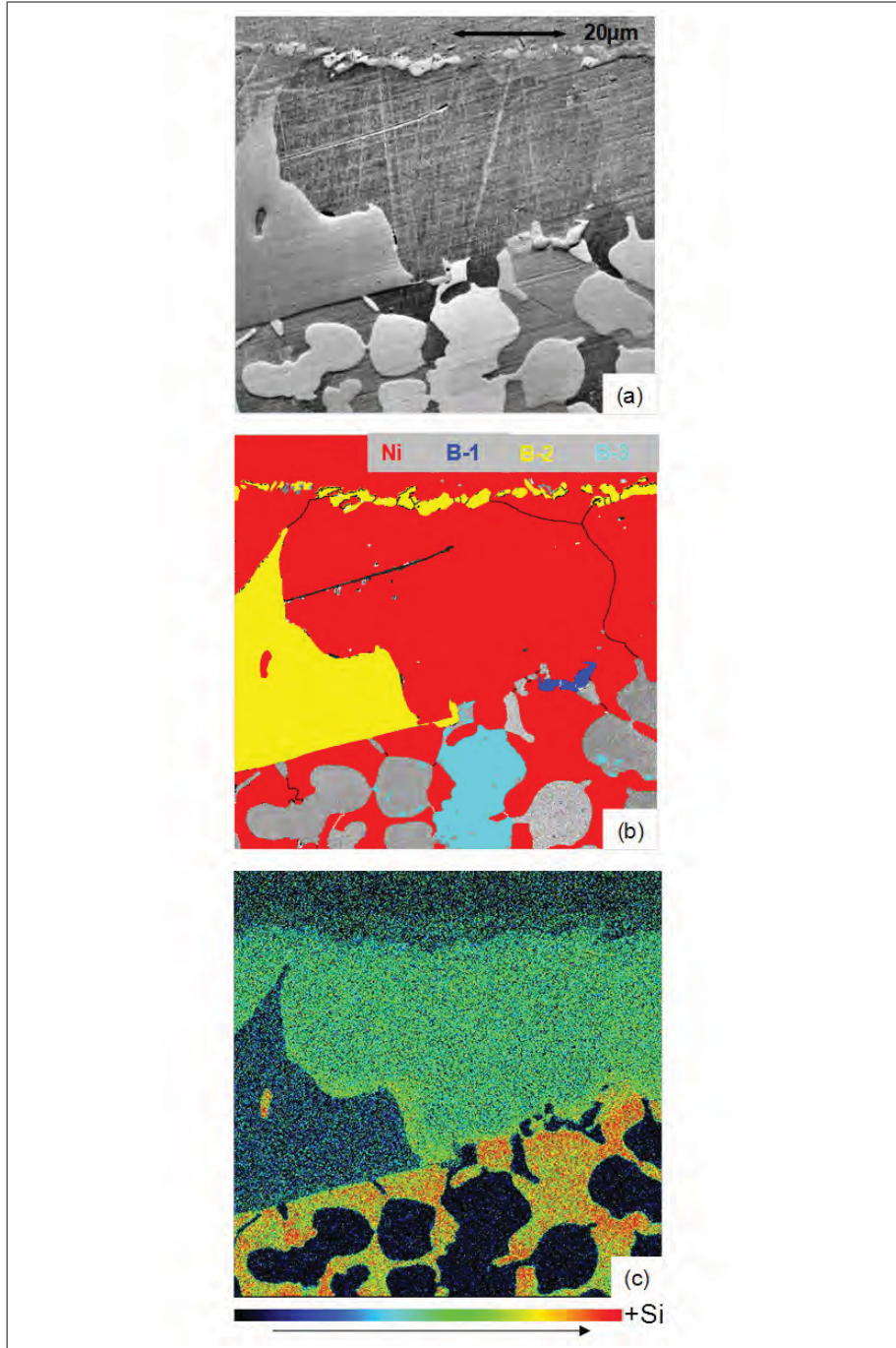


Figure 4.8 EBSD and EDS elemental mapping images of the brazing area described in figure 4.2–a. (a) Image with the forward scatter detector. (b) EBSD phase map. (c) EDS false color Si-K α mapping after peaks deconvolution.

This deep characterization of the brazed MC2 joint definitely demonstrates that the different modes to combine EBSD/EDS really provide rich information for accurate boride's identification. All the process can reasonably be run with a speed of 100 points/second and with a resolution in a range of a few tens of nanometers. Thus compared to EDS analysis alone, the overall speed of the data collection is increased as well as the spatial resolution of the final characterization.

4.6 Conclusions

In this contribution the different phases formed in a brazed MC2 Ni-based superalloy have been studied to evaluate how precise state-of-the-art microanalysis systems attached to a SEM (EDS, WDS, EBSD) could quantify Boron and provide an accurate identification of the boride types.

Our main conclusion is that the best method to quantify Boron using EDS is definitely by composition difference. Indeed, the multi-elements of a Ni based superalloy can be quantified with a precision of about 0.5 at.% for each element. Consequently the Boron level can reasonably be determined by difference and an overall precision of 5 at.% can be obtained. To reach this precision, the classical recommendations for high resolution EDS must be applied as detailed in the present paper. All attempts for direct Boron quantitation with EDS or coupled EDS/WDS systems using different standards gave less accurate results. The measurement error can easily lead to a misinterpretation of the boride nature and a wrong description of the mechanisms controlling the boride's formation during the brazing process. Despite this improved Boron quantitation, couples of borides with low Boron stoichiometry variations still get mixed up after EDS analysis.

Our second conclusion is that EBSD coupled with EDS can differentiate these different borides by collecting qualitative chemical information simultaneously with crystallographic information. This advanced phase identification mode consists in using the chemical information to pre-filter the crystallographic phase candidates from a database and further indexation of the EBSD diffraction patterns enables a conclusive identification of the boride. Once all phases

have been identified, EBSD maps can be acquired to analyze the spatial distribution of the detected phases over a large area. Simultaneous EDS signal acquisition serves for qualitative mapping of the elemental distribution. Our analyses definitely demonstrate that these two modes to combine EBSD and EDS really improve the richness of information available to characterize a brazed Ni-based superalloy. Compared to EDS analysis alone, the overall speed of the data collection is increased as well as the accuracy and the spatial resolution of the final characterization.

Acknowledgements

The authors are grateful to D. Galy from SYNERGIE4 for fruitful discussions to optimize EDS measurements. They also thank Daniel P. Turner for having the brazed samples done at Pratt & Whitney Canada.

CHAPITRE 5

BRASAGE ISOTHERME DU SUPERALLIAGE INCONEL 625 PLAQUES AVEC DES FINES COUCHES DE NI ET BRASÉS AVEC BNI-2

5.1 Introduction

Une partie des études faites sur la formation des phases dans les joints brasés porte sur l'effet du temps et de la température de brasage pour déterminer les temps minimaux de brasage. Mon point de vue a plutôt été de m'attaquer à l'origine des phases dans les joints brasés constitués du superalliage à base nickel IN625, et de la pâte à braser BNI-2, lors de procédés industriels. Le choix de l'alliage IN625 a été fait pour présenter le plus de facilité au brasage dans l'ATD. En effet, d'autres alliages ont montré des difficultés, liées surtout à la mouillabilité.

Certaines phases présentes dans le joint de brasage sont formées par la dissolution du métal de base. Afin de les étudier, un procédé industriel appelé nickelage, couramment utilisé pour braser les joints, a été employé. Ce placage s'effectue avant le brasage. Par d'ailleurs, cette technique est très peu référencée dans la littérature scientifique. Dans ce chapitre on a fait varier l'épaisseur du Ni plaqué sur l'IN625. On a suivi un seul et même cycle de brasage pour tous les échantillons étudiés. Les analyses chimiques prennent en compte le dosage du bore en utilisant la méthode « bore par différence » traité dans le chapitre §4.

Nous supposons qu'en déposant des couches de nickel de différentes épaisseurs sur la surface à braser, il est possible de faire varier la quantité du métal de base dissoute et d'observer l'évolution des phases dans le joint. Au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur de la couche plaquée, on se rapproche du cas idéal d'une couche de Ni pur, conforme aux cas étudiés dans les chapitres précédents (brasage de BNI-2 sur Ni pur, chapitres §2, 3).

5.2 Matériaux et méthodes

5.2.1 Placage ou dépôt électrolytique de nickel

Les échantillons d'IN625 sont des rondelles de 5,5 mm de diamètre et d'épaisseur 1 mm. Une seule face a été plaquée avec du Ni. Les conditions du dépôt pour différentes épaisseurs sont présentées ci-après.

Le placage de Ni, également connu sous le nom de nickelage, se réalise par électrolyse d'une solution aqueuse d'ions nickel (e.g. des sulfate de Ni, chlorure de Ni, sulfamate de Ni ou fluoborate de Ni dissouts). Durant ce procédé l'énergie électrique est convertie en énergie chimique, par échange d'électrons entre atomes de Ni. Ces atomes de Ni proviennent d'une électrode de Ni pur (l'anode). Ils se déplacent dans la solution sous l'effet du potentiel électrique et se déposent sur la surface libre du matériau à nickeler (la cathode). C'est un procédé flexible dont il existe d'innombrables versions qui contiennent des additifs et des formules parfois brevetées. La solution appelée bain de Watts est celle qui a été utilisée pour faire le placage dans cette étude, sa composition est montrée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Composition et pH du bain de Watts

Solutions		Quantité
Sulfate de nickel	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300g/L
Chlorure de nickel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	60g/L
Acide borique	H_3BO_3	50g/L
Additives		
Saccharine		1,0g/L
Coumarine		0,2g/L
Lauryl Sulfate (dodécylsulfate de sodium)		0,2g/L
pH		3,5 — 4,5

Afin de protéger la surface pendant le processus de brasage, il faut éviter toute fissuration, piqûre et porosité. En effet, lors du placage les couches déposées peuvent générer des tensions surfaciques et éventuellement conduire à des fissurations ou des décrochages. Ce dernier

phénomène a été le problème que l'on a pu observer lors des premiers placages réalisés. Les recommandations prises en compte pour éviter le décrochage sont tirées des travaux de Badé, 1983, Lévêque, 2007, Benaben et Durut, 2010. Les auteurs recommandent d'utiliser une solution de pH 3 à 5, pour diminuer les tensions surfaciques. Le bain doit également être chauffé à 50 °C afin de favoriser une certaine flexibilité de la couche ainsi déposée. Afin d'éviter l'appauvrissement en ions Ni^{2+} près de la cathode et favoriser la diffusion des ions, l'agitation du bain est nécessaire ; on a utilisé une agitation à 180 tours par minute. Enfin, les auteurs recommandent une densité de courant de 5 à 10 A/dm^2 . Cependant, dans notre cas les couches déposées avec des courants dans cette plage présentaient des défauts d'adhérence. Les essais de calibration de la densité de courant ont conduit à adopter une valeur de 2 A/dm^2 , soit une intensité de 4,6 mA. Avec cette intensité, le placage n'a plus présenté de délaminage pour l'IN625. Le schéma électrique du procédé de placage est montré dans la figure 5.1, qui montre également certains des paramètres utilisés pour obtenir des placages optimaux.

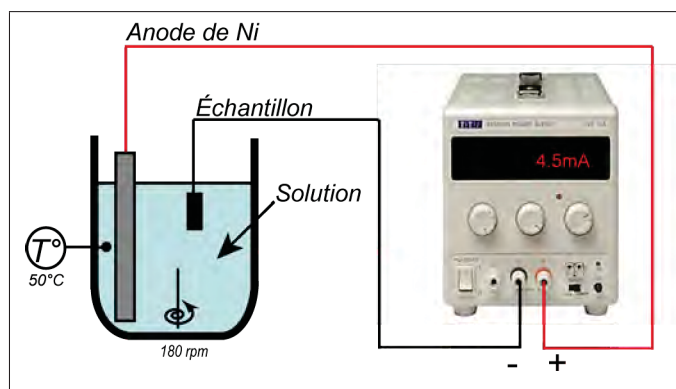


Figure 5.1 Schéma du montage électrique pour le placage de nickel

Une fois tous les paramètres définis, on peut calculer le temps nécessaire pour obtenir l'épaisseur voulue en utilisant l'équation suivante :

$$t = \frac{2 e S \rho_{\text{Ni}} F}{I M_{\text{Ni}}}, \quad (5.1)$$

où e est l'épaisseur, S est la surface à plaquer, ρ_{Ni} la masse volumique du Ni, F est la constante de Faraday (96500 C), I est l'intensité de courant et M_{Ni} la masse molaire du Ni (59 g/mol). En effet, l'équation 5.1 montre que le temps t est proportionnel à l'épaisseur déposée, et la surface à nickeler est inversement proportionnelle au courant. Nous avons ciblé des placages variant de 20 μm et de 40 μm , correspondant à des temps de nickelage de 60 et 105 min, respectivement. Les échantillons ainsi plaqués ont été découpés radialement et polis afin d'en mesurer l'épaisseur moyenne déposée obtenant ainsi une épaisseur de 19 μm et de 42 μm , respectivement. Ces mesures ont été comparées avec celles prédites par l'équation 5.1. Sur la figure 5.2 on montre d'une part la ligne des valeurs obtenues à partir de l'équation (en rouge), et d'autre part, les points correspondant à la moyenne des épaisseurs mesurées sur les échantillons. La ligne de tendance des points est très proche de celle de l'équation 5.1. En conséquence, statistiquement on accepte les prédictions de l'équation. Néanmoins, à 60 minutes, un écart majeur avec les prédictions a été observé.

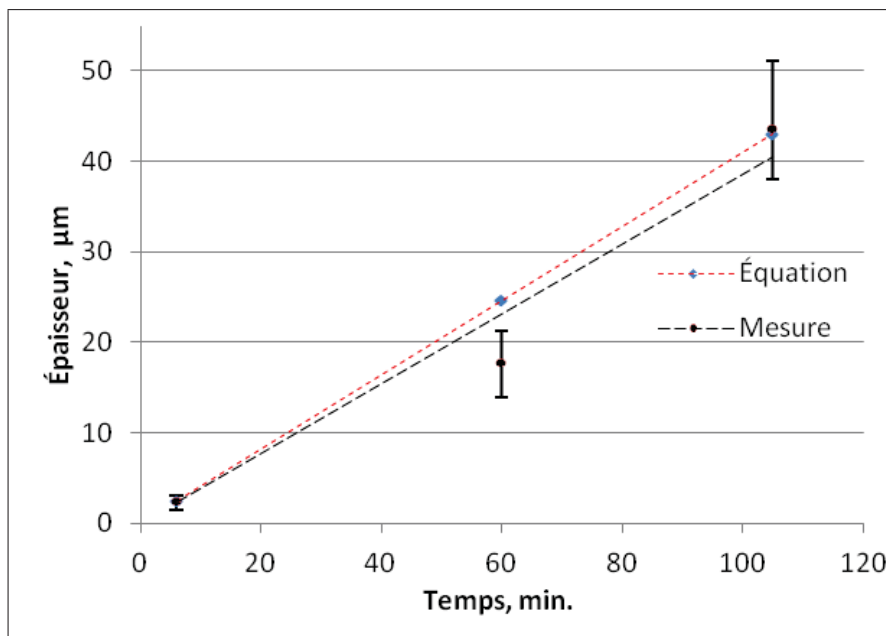


Figure 5.2 Comparaison de l'épaisseurs plaquées sur l'IN625 et la prédiction de l'équation 5.1. La figure affiche les max et min mesurés.

Vu la dispersion des épaisseurs plaquées, nous avons finalement choisi une épaisseur de 19 μm et de 42 μm qui sont les plus proches des épaisseurs voulues. Trois échantillons ont été

choisis : *i*) sans placage, *ii*) placage de 19 μm et *iii*) placage de 42 μm . Nous allons également étendre les résultats en les comparant à ceux du chapitre §3 sur le brasage du Ni pur, ce qui correspond, dans le cadre de ce chapitre, à *iv*) une épaisseur infinie.

5.2.2 Méthode de brasage de l'IN625 plaqué

Après placage, les échantillons ont été brasés avec un feuillard BNi-2 de 50 μm d'épaisseur et de 5,5 mm de diamètre. Les conditions de brasage sont les mêmes que celles du chapitre 3. La température de brasage a été de 1050 °C sans temps de maintien isotherme. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été de 25 K/min. Le brasage des échantillons a été réalisé en utilisant un calorimètre de type DTA¹. La précision du contrôle en température dans les fours du calorimètre permet d'effectuer des brasages. En outre, grâce à sa sensibilité de lecture, il permet de collecter de l'information sur les changements de phases. Cette utilisation a déjà été expliquée dans le chapitre §2, où l'on a vérifié que la diminution de la surface des pics de solidification lors du refroidissement, constituait un indicatif de la solidification isotherme du liquide pendant le maintien. Suite au brasage, les échantillons ont été découpés radialement et polis au papier abrasif SiC 4000, puis sur un tissu imbibé d'une suspension de poudre de diamant dont la taille de particules atteint 0,25 μm . Avant l'observation au microscope optique, les joints ont été attaqués au Kalling qui réagit avec certains borures et produit une coloration sombre facilement observable à l'examen métallographique. Grâce à cette attaque, les mesures de taille de joint et d'épaisseur de bandes de précipités ont été facilitées. Ces mesures sont faites perpendiculairement au joint, et ont été prises tous les 20 μm . Les joints ont aussi été observés au MEB puis ont été analysés par EDS à une tension d'accélération de 15 kV et sous un courant de sonde de 0,4 nA.

1. l'acronyme DTA a été introduit dans les chapitres précédents pour faire référence au calorimètre. Il signifie *differential thermal analysis* ou, en français, ATD pour Analyse Thermique Différentielle.

5.3 Résultats

5.3.1 Courbes de solidification DTA

Durant le brasage dans la DTA, on a pu récupérer l'information concernant les transformations ayant lieu lors du refroidissement du joint. La figure 5.3 montre les courbes enregistrées lors d'un même cycle de brasage appliqué au Ni pur, à l'IN625 sans placage et aux deux échantillons d'IN625 plaqués. Les pics de solidification se situent entre 950 °C et 970 °C. Un seul pic de transformation est observé pour les échantillons plaqués et le Ni pur. Deux pics sont obtenus pour l'IN625 sans placage. On observe aussi une diminution de l'amplitude des pics au fur et à mesure que la taille du placage augmente. Cela signifierait que l'échantillon dont l'épaisseur de placage est de 40 μm forme moins de phases eutectiques lors de la solidification. La formation des structures eutectiques sera discutée après les observations métallographiques.

5.3.2 Examen métallographique des échantillons plaqués et brasés

Quatre micrographies correspondant au brasage du Ni pur, au placage à 42 μm sur IN625, au placage à 19 μm sur IN625 et sans placage sur IN625, sont présentées dans les figures 5.4 à 5.7. Sur toutes les micrographies on observe le métal de base dans la partie inférieure des images, que nous avons repéré avec les lettres BM (*Base Metal Nickel*) lorsqu'il est constitué de Ni pur, et BMI (*Base Metal IN625*) lorsqu'il est constitué d'IN625. Nous reprendrons ici les mêmes acronymes que ceux utilisés pour la description des microstructures des joints brasés sur du Ni pur (chapitre §3) afin de faciliter la description des micrographies, mais elles seront définies précisément dans le texte.

Dans l'échantillon de Ni pur, le BM est délimité par une bande de précipités nommée PL (*Precipitated Layer*) que l'on observe tout le long du joint, (figure 5.4). Ces précipités ont été identifiés comme des borures de nickel Ni_3B . Dans les échantillons plaqués, le MBI est délimité par une fine bande notée X, le long du joint, (figures 5.5 et 5.6). Cette bande a été identifiée comme la phase α -Ni. L'échantillon sans placage ne présente aucune délimitation

particulière à part le début de la zone IBL (*Isothermal Brazing Layer*) (figure 5.7) qui est la phase α -Ni.

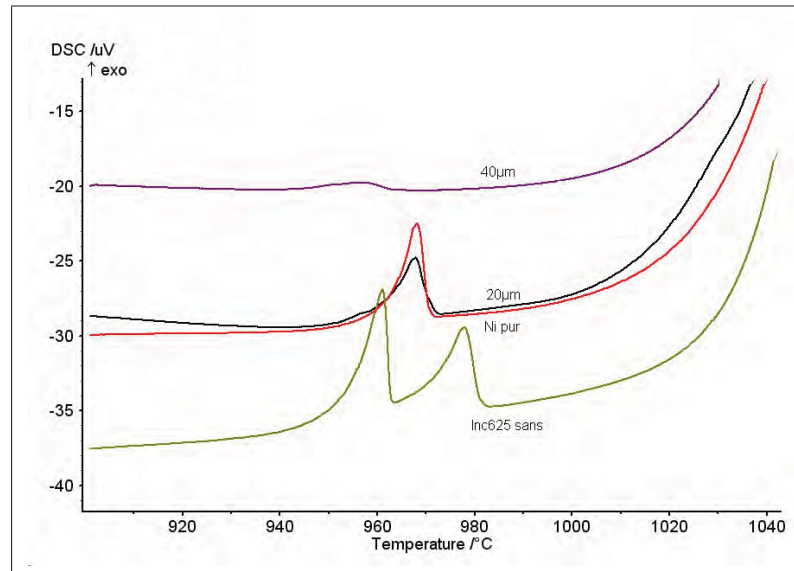


Figure 5.3 Pics DTA au refroidissement des échantillons brasés de IN625, IN625 plaqué $19 \mu\text{m}$, IN625 plaqué $42 \mu\text{m}$ et Ni pur avec du BNi-2 (chauffage et refroidissement à 25 K/min , température maximale $1050 \text{ }^\circ\text{C}$).

Dans la profondeur le BM ne présente pas de microconstituants au voisinage de l'interface de brasage, en revanche nous observons que pour de tous les BMI, il se forme une bande, noircie par réaction avec le Kalling, nommée BDPL (*Boron Diffusion Precipitated Layer*) qui s'étend le long du joint de brasage. Elle se termine par des fins bras vers l'intérieur du BMI pour les joints de grains. Cette bande et les bras de précipitation sont formés de précipités de type B-Cr-Ni-Mo.

Les joint solidifiés sont composés des « zones » IBL et CBL (*Cooling Brazing Layer*). Dans la microstructure du brasage sur le Ni pur (5.4), on observe la bande IBL comme formée d'une matrice claire dans laquelle on peut apercevoir des précipités allongés dans le sens du joint et dont certains sont signalés par une étoile. Sur les échantillons plaqués à $42 \mu\text{m}$ et $19 \mu\text{m}$ (figures 5.5 et 5.6), on retrouve aussi la zone IBL, dont la microstructure est similaire à celle décrite précédemment avec des précipités allongés. Cependant, dans l'échantillon plaqué à $42 \mu\text{m}$, la

couche IBL contient moins de ces précipités allongés. Dans l'échantillon plaqué à $19 \mu\text{m}$ il est plus difficile d'identifier nettement une interface entre IBL et CBL. En effet, pour ce placage les précipités allongés s'étendent transversalement dans la zone IBL et entrent en contact avec ceux formés dans le CBL.

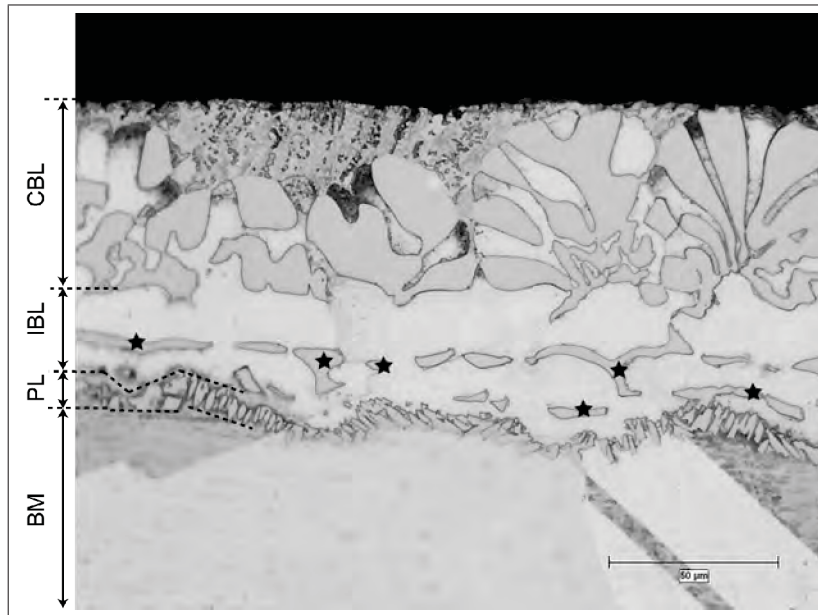


Figure 5.4 Micrographie optique de l'échantillon brasé Ni / BNi-2. Les abréviations sont discutées dans le texte

Sur l'échantillon sans placage (figure 5.7), la zone IBL est en contact avec le métal de base BMI. La présence de précipités allongés à l'intérieur de l'IBL est réduite, ils sont légèrement plus fins et se regroupent vers la partie supérieure au contact de la couche CBL. L'IBL présente une forme dendritique.

La couche de placage de Ni déposée sur les échantillons (figures 5.5 et 5.6), n'est plus clairement observée que dans l'échantillon plaqué à $42 \mu\text{m}$. Elle n'apparaît pas sur celui plaqué à $19 \mu\text{m}$ si ce n'est sous forme de petits résidus. Elle a été nommée *Ni* sur la figure 5.5. Sa composition chimique après brasage est majoritairement du Ni avec des traces de B. Cette couche est reconnaissable car elle comporte des grains de Ni beaucoup plus fins que ceux observés dans le Ni pur. Elle est délimitée d'un côté par la fine bande de contraste clair nommée X, et de l'autre côté, par les bandes de précipités PL et IBL. La figure 5.8a montre, à fort grossis-

sement, l'échantillon plaqué à $42\ \mu\text{m}$, au niveau de la limite entre le BMI et le placage de Ni. On peut observer sous le numéro 1 la présence de porosités, possiblement formées à la suite de défauts de placage, où se trouvent la zone où nous avons repéré la couche X. Sous les numéros 2 et 3 on observe les constituants de la bande BDPL. Le numéro 2 est placé sous les bras de diffusion dans les joints de grains qui ont été identifiés comme des borures de B-Ni-Cr-Mo et, sur le numéro 3 le grain où l'on observe des fines aiguilles identifiées comme des borures de B-Ni-Cr-Nb principalement.

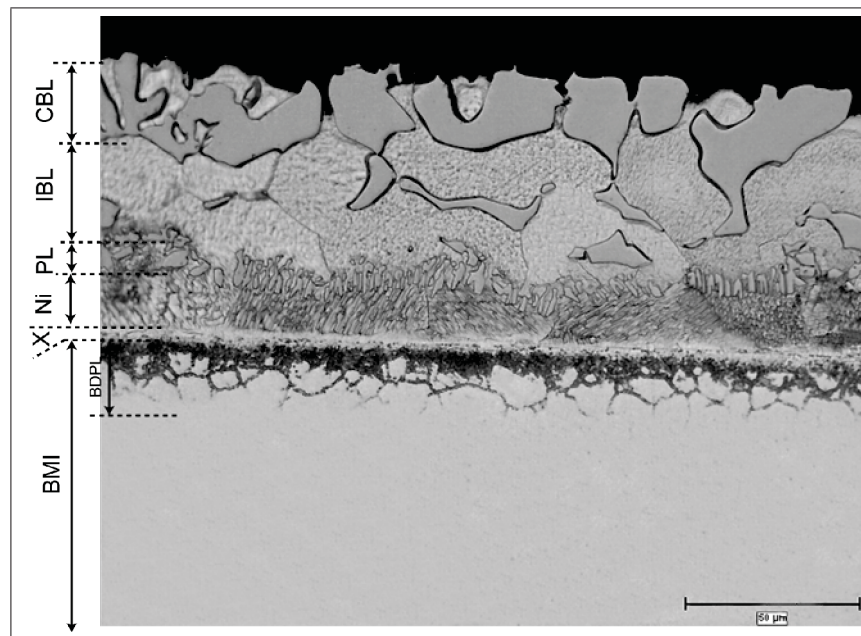


Figure 5.5 Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 plaqué à $42\ \mu\text{m}$.

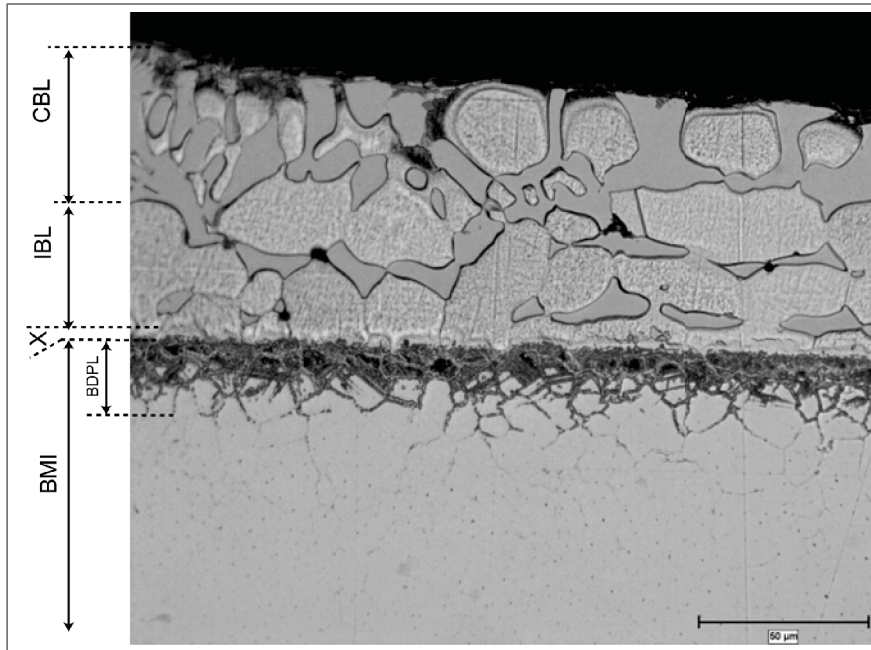


Figure 5.6 Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 plaqué à $19\ \mu\text{m}$.

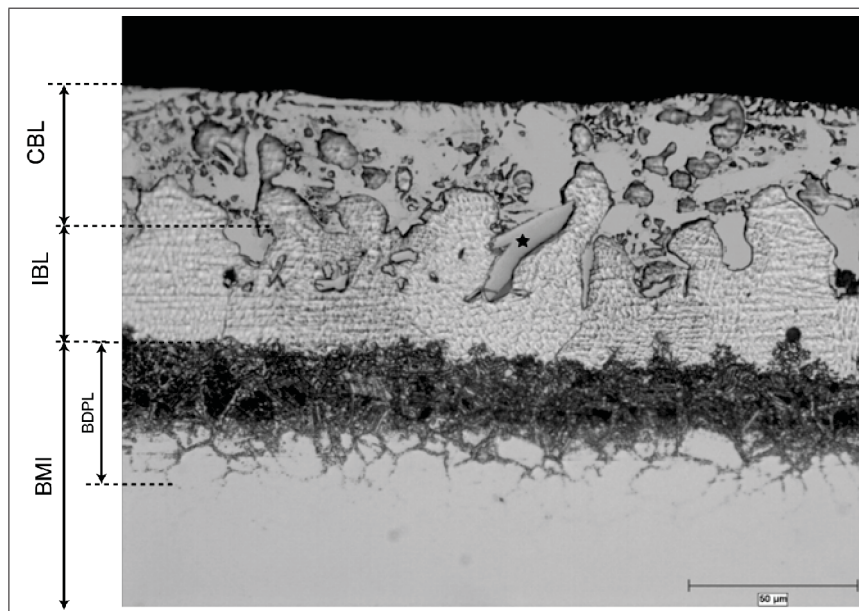


Figure 5.7 Micrographie optique de l'échantillon brasé avec BNi-2 sur IN625 sans placage.

Les zones CBL des échantillons plaqués des figures 5.5 et 5.6 ressemblent à celle de l'échantillon Ni pur brasé avec BNi-2 (figure 5.4). Elles sont complexes à décrire car elles comportent plusieurs constituants. Tout d'abord nous avons remarqué que cette zone est plus petite dans l'échantillon plaqué à $42 \mu\text{m}$. Dans ces trois échantillons, quatre constituants sont présents : *i*) gros grains en contact avec la zone IBL (borures de Ni) ; *ii*) située entre ces borures se forme une matrice qui a le même contraste que celle constituant IBL (phase α Ni) ; *iii*) on observe des zones lamellaires ; *iv*) une zone de précipitation au voisinage de la zone lamellaire et les gros grains, qui est noircie par le réactif, principalement formée de Ni et Si. Ces fins précipités ont, en moyenne, une taille de 5 nm. La figure 5.8b montre en fort grossissement les constituants du CBL.

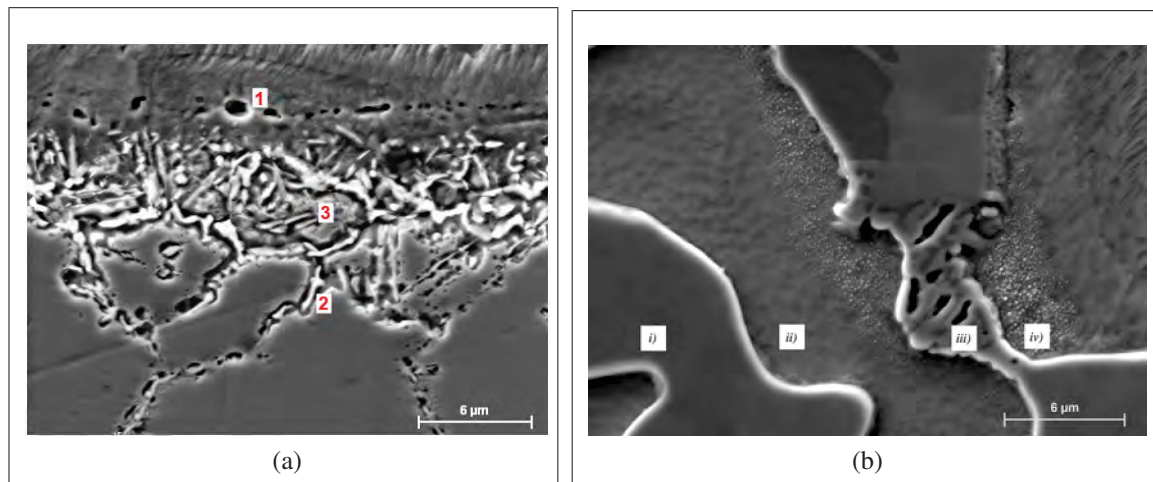


Figure 5.8 a) Détail de la zone BDPL et la couche X sur l'échantillon plaqué $42 \mu\text{m}$. b) Détail de la zone CBL et les fins précipités de Si sur l'échantillon plaqué $19 \mu\text{m}$.

Enfin, dans l'échantillon sans placage (figure 5.7) on note une zone CBL dont les gros grains sont moins bien définis que dans les échantillons précédents ; entre ces grains, on observe une matrice de même contraste que l'IBL. On a observé des précipités des tailles différentes, soit fins ou gros comme ceux signalés par une étoile sur cette micrographie, (un exemple des fins précipités est montré dans la cartographie chimique ci-après), et enfin, on observe une fine précipitation dans le voisinage des gros grains.

5.3.2.1 Profondeur de diffusion

Les échantillons préparés sur l'IN625 ont été attaqués entre 4 à 5 secondes avec le réactif de Kalling. Le réactif chimique permet de mettre en évidence la présence d'une bande de précipitation BDPL (*Boron Diffusion Precipitated Layer*). Deux constituants sont observés. L'un, situé dans les grains, se forme par la diffusion « dans la masse » et forme la bande noircie. L'autre est situé au voisinage des joints de grains du MBI et forme comme des bras qui pénètrent plus profondément. Ces deux constituants observés en détail dans la figure 5.8a, sont schématisés et mesurés dans la figure 5.9. On observe que l'augmentation du placage réduit la taille de BDPL. On peut voir également que la diffusion dans la masse est plus importante dans l'échantillon sans placage. Cependant la diffusion dans les joints de grains n'augmente pas dans la même proportion.

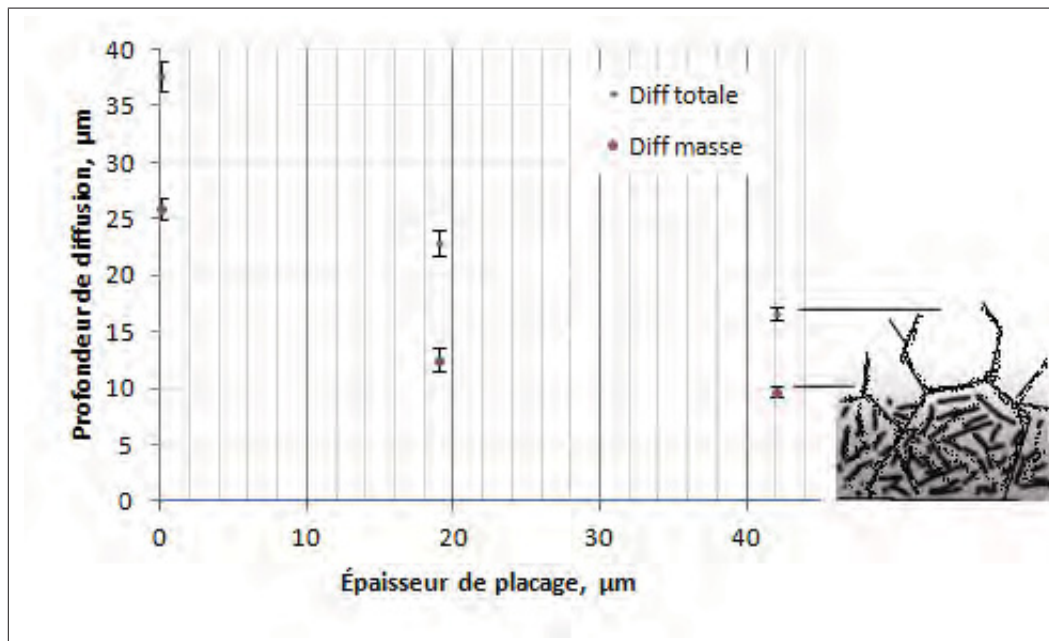


Figure 5.9 Évolution de la pénétration des solutés dans le BMI avec l'épaisseur de placage.

5.3.2.2 Quantification des PL

Dans le brasage de Ni pur et dans l'IN625 plaqué à 42 µm nous pouvons observer des précipités PL. À première vue, leurs morphologies ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Le

placage de $42\ \mu\text{m}$ ne forme pas de précipités fins, ces derniers sont plutôt arrondis (Figure 5.10). On a besoin de savoir dans quel cas on forme plus de PL, afin d'identifier des différences entre brasages avec placage de Ni et couche infinie (brasage sur le Ni pur). On mesure la taille des PL par la procédure de binarisation développée au chapitre §3. Dans 5 micrographies différentes, on a pris une aire standard de 1600 par 1200 pixels, puis on a reporté la moyenne pour chaque échantillon à l'échelle. Les résultats pour le Ni pur et celui plaqué à $42\ \mu\text{m}$ sont respectivement : $464\ \mu\text{m}^2$ et $445\ \mu\text{m}^2$. Après un test d'égalité des moyennes, à un niveau de confiance de 95%, la différence n'est pas significative. On peut conclure donc que les deux échantillons forment en moyenne la même quantité de PL dont seule la morphologie change. Or, indépendamment de la nature du nickel (pur ou plaqué) qui entre en contact avec le BNi-2 les deux échantillons forment en moyenne la même quantité de PL.

La différence de morphologie peut avoir plusieurs origines, que nous n'étudierons toute fois pas en détails.

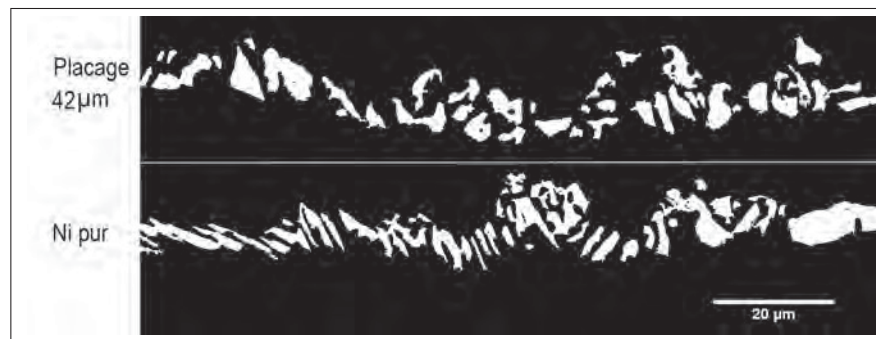


Figure 5.10 Image binarisée des bandes des précipités PL dans les échantillons plaqué $40\ \mu\text{m}$ et Ni pur.

5.3.3 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon plaqué d'épaisseur $42\ \mu\text{m}$

La figure 5.11 permet d'observer une cartographie chimique de l'échantillon plaqué à $42\ \mu\text{m}$ et brasé, mettant ainsi en évidence la localisation des éléments chimiques majoritaires. Dans les images de gauche à droite, on observe la ségrégation des éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.

2. On a utilisé la loi de Student pour des populations petites, $n < 30$. (Baillargeon, 2001; Casella, 2002)

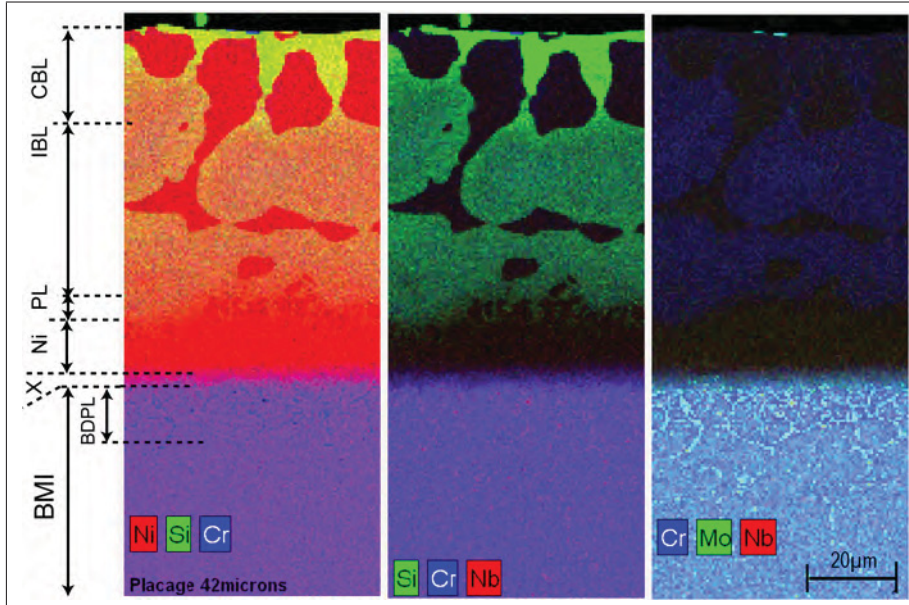


Figure 5.11 Cartographie chimique de l'échantillon 42 μm de placage sur l'IN625 pour les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.

En commençant par la partie inférieure de l'image, on observe le métal de base BMI en contraste bleu-violet, qui est le mélange entre le rouge du Ni et le bleu du Cr, ou du Cr et du Nb dans l'image du centre. Par contre, le mélange du Cr et Mo donne une zone cyan dans l'image de droite. Alors que l'on n'observe pas de Si dans le BMI, il est observé avec une concentration majeure dans le CBL et moindre dans l'IBL. Par contre, la distribution en Si dans le CBL est moins homogène que dans l'IBL. La bande de précipités BDPL est facile à observer dans l'image de droite. On y observe des bras de Cr et de Mo. L'échantillon plaqué à 42 μm est le seul à montrer le placage de Ni. On l'observe très bien en couleur rouge sur l'image de gauche. Cette bande est délimitée par la fine couche X (qu'on observe difficilement) et les précipités PL (qui ont la même couleur rouge). Par ailleurs, entre les précipités PL on observe du Si en contraste vert. La coloration foncée observée dans la couche Ni ainsi que les bandes PL et CBL (dans les images du centre et de droite) indique la faible présence de Cr, Mo et de Nb dans le joint. En effet, l'IBL est formé de Si, de Cr et de Ni que l'on observe par un contraste mélangé de rouge et de vert qui forme parfois du jaune. Le CBL est formé de quatre constituants : *i*) de grosses phases riches en Ni en rouge, *ii*) une matrice qui ressemble à celle observée dans l'IBL et formée de Ni et de Si, *iii*) un constituant lamellaire riche en Ni

et en Si (contraste fort en vert et rouge vers l'extrémité du joint), et *iv*) une zone aux bords de la phase riche en Ni qui contient plus de Si sous forme de précipités. On peut remarquer que le Cr ne forme pas de précipités, bien que celui-ci soit un élément d'alliage du matériau d'apport BNi-2. Son contraste bleu reste plus fort dans le BMI, car il contient lui aussi du Cr en plus grande quantité. Le fer présent dans la brasure BNi-2 et dans le BMI n'est pas montré dans les cartographies chimiques, car il est dissout dans les constituants du joint sans former de précipités.

5.3.4 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon plaqué d'épaisseur 19 μm

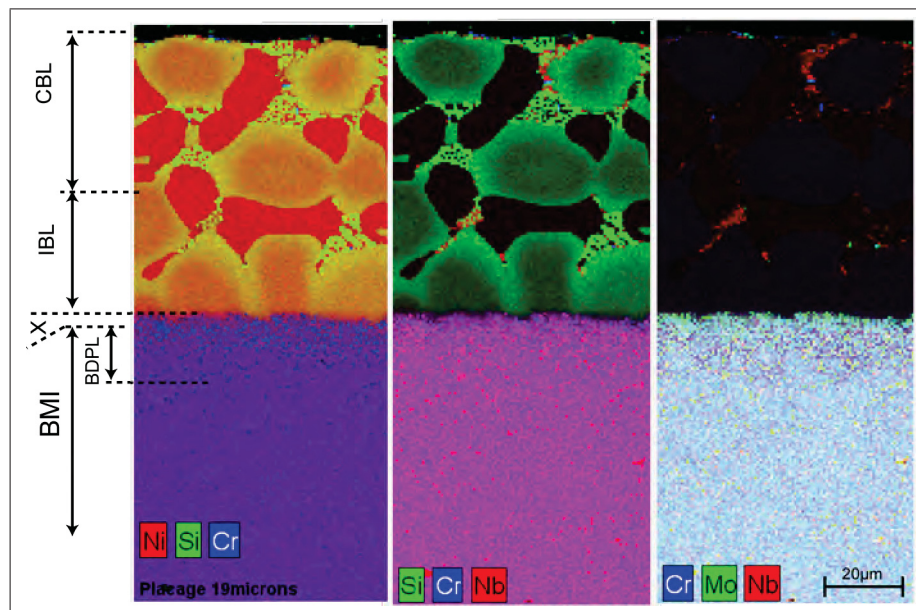


Figure 5.12 Cartographie chimique de l'échantillon 19 μm de placage sur l'IN625 pour les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.

La figure 5.12 permet d'observer une cartographie chimique de l'échantillon plaqué à 19 μm et brasé, mettant ainsi en évidence la localisation des éléments chimiques majoritaires, de gauche à droite le Ni, Si, Cr, Nb et le Mo. Le BMI présente les mêmes contrastes que dans la cartographie précédente, mais la précipitation dans la zone BDPL permet d'observer cette fois-ci plus de fines aiguilles dans les grains de l'IN625 (image de droite) grâce à la participation du Mo et du Cr.

Le joint ne présente plus de couche de Ni et la couche X est difficile à observer. La détermination de la limite entre l'IBL et le CBL est plus difficile dans cette cartographie car les « précipités allongés » observés lors des examens métallographiques sont en contact avec les gros grains de Ni du CBL. La précipitation de Si présente une forte densité vers la périphérie des dendrites du IBL, des grosses phases Ni et du CBL (en couleur jaune dans l'image de gauche et en vert dans l'image du centre). Le constituant lamellaire est cette fois-ci observé avec du Nb dans les images du centre et de droite. Il partage les lamelles avec une phase riche en Si. Parfois on observe de très fins précipités de Cr avec possiblement du Mo. Cette dernière observation est la première indication de l'apparition des éléments d'alliage provenant de l'IN625. Ils favorisent notamment la formation des lamelles et des grosses phases de Ni loin du joint, ainsi que la précipitation du Si.

5.3.5 Analyses chimique qualitative sur l'échantillon sans placage, métal de base IN625

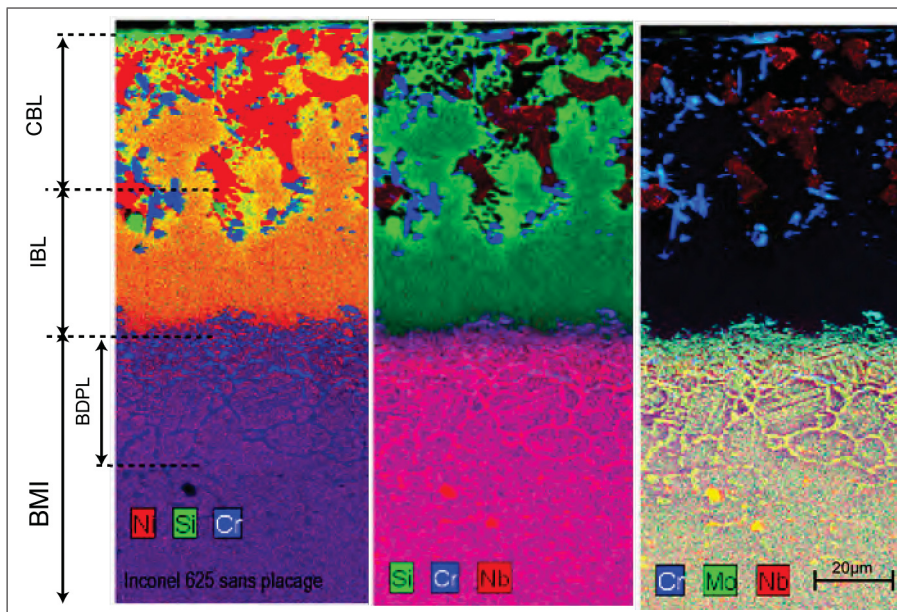


Figure 5.13 Cartographie chimique de l'échantillon IN625 sans placage, pour les éléments Ni, Si, Cr, Nb et Mo.

La figure 5.13 permet d'observer des cartographies chimiques de l'échantillon en IN625 non plaqué et brasé, mettant ainsi en évidence la localisation des éléments chimiques majoritaires, de gauche à droite du Ni, Si, Cr, Nb et du Mo. Cet échantillon brasé sans couche de Ni présente

une grande bande de diffusion BDPL. Elle est formée de précipités intragranulaires en forme d'aiguilles ainsi que de précipités intergranulaires, comparativement plus présents ici que dans les échantillons plaqués. Le contraste cyan précédemment observé sur l'image de droite change alors dans ce cas. En effet on n'observe plus de contraste rouge de Nb, ce qui peut indiquer la formation des précipités avec cet élément, comme le révèle l'image du centre. La couche X n'est pas observée dans cet échantillon. À la place, la frontière joint/métal de base semble plus érodée que dans le placage à 19 μm . L'IBL, formé du Ni et Si, est observé par un contraste orange (mélange rouge et vert) très homogène. Dans le CBL apparaissent des constituants fins de Cr et Nb qui n'étaient pas observés dans les cas plaqués. La phase de Ni, précédemment observée avec un contraste noir dans les images du centre, n'est ici observée que dans des petites phases. A la place une phase plus fortement alliée avec du Nb ayant des bords moins bien définis est formée. Cette phase est entourée des précipités contenant du Si et du Ni. Il semble que les zones lamellaires aient grossi et que les phases avec du Ni (de contraste noir dans l'image du centre) forment un des constituants des lamelles. L'autre constituant est, comme dans les cas précédents une phase riche en Si (image du centre). Au travers des analyses qualitatives des trois joints, on vient d'observer la distribution de solutés dans le joint. Les analyses chimiques des phases sont présentées dans la section suivante.

5.3.5.0.1 Quantification des constituants observés

- a. La BDPL (Boron Diffusion Precipitated Layer) : Cette bande est formée dans les échantillons d'IN625. Elle est caractérisée par une précipitation intra et intergranulaire. La largeur de cette bande augmente au fur et à mesure que celle du placage diminue. La composition chimique moyenne de cette zone est affichée dans le tableau 5.2 sous la colonne a). Ces données indiquent que l'absence de placage se traduit par une augmentation du bore, ce qui est confirmé par les observations d'une plus forte précipitation dans le MBI de borures de Cr-Mo et de borures de Nb.
- b. La couche X : Entre la couche de placage de Ni et le BMI, on observe une fine couche notée X. Elle n'a été observée que dans les échantillons plaqués. Sa composition est

affichée dans le tableau 5.2 sous la colonne b). La couche X est très fine, donc le dosage chimique est dans la limite de détection de l'EDS. Curieusement, elle ne semble pas contenir de bore mais du Mo, du Nb et du Cr.

- c. La couche de placage de Ni : Elle est encore présente sur l'échantillon ayant été revêtu d'un placage de 42 μm . On observe quelques résidus de Ni sur l'échantillon plaqué à 19 μm . Les analyses chimiques affichées dans la colonne c) confirment sa teneur presque totale en Ni.
- d. L'IBL (Isothermal Brazing Layer) : Les trois échantillons présentent une couche IBL. Il s'agit d'une phase $\alpha\text{-Ni}$ qui ne contient pas de B. Sa composition n'est cependant pas la même dans les trois placages (colonne d). Les teneurs en Cr, Si, Fe et Mo diminuent avec l'épaisseur du placage.
- e. Quatre constituants ont été analysés dans la zone CBL (Cooling Brazing Layer) : Les analyses chimiques sont affichées dans les colonnes e à h. Dans la colonne e) l'on observe une phase de borures de nickel : Ni_3B . Dans la colonne f) une phase $\alpha\text{-Ni}$ de composition différente de celle de l'IBL. Sur les colonnes (g et h) on a observé des précipités riches en B, Cr et Mo et un constituant très fin formé de Ni et de Nb.

5.4 Discussion

Ces expériences ont été réalisées pour montrer l'influence des placages à différentes épaisseurs sur la formation des phases du joint. Elles nous ont permis d'observer plusieurs aspects qui sont discutés par la suite.

Nous avons réalisé tous les brasages sous les mêmes conditions dans une DTA. D'après les résultats obtenus dans le chapitre 2, le pic de lecture DTA prédit la formation des phases eutectiques au moment de la solidification. Cette zone liquide qui solidifie au refroidissement a été appelée CBL (Cooling Brazing Layer). Dans l'échantillon à 42 μm cette zone est effectivement moins large, ce qui confirme le résultat DTA observé par un pic très faible (figure 5.3). Nous

Tableau 5.2 Tableau des résultats des quantifications chimiques sur les constituants observés dans les échantillons : placage 42 μm , placage 19 μm et IN625 sans placage. Les colonnes sans composition indiquent qu'il n'a pas été observé, la colonne avec ? indique qu'il a été observé mais pas quantifié.

% w	a) BDPL			b) X			c) Ni			d) IBL		
	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans
Ni	60,8	57,1	50,7	84,8	81,9		97,3	99,5		84,7	81,9	79,2
B	3,3	3,8	17,2	0,0	0,0		2,2	0,2		0,0	0,0	0,0
Cr	19,7	21,4	18,2	8,7	9,6		0,3	0,0		7,3	8,6	10
Mo	9,2	9,7	7,4	3,2	2,6		0,0	0,0		0,0	0,4	0,8
Nb	2,8	3,2	2,3	1,1	1,1		0,0	0,0		0,0	0,1	0,1
Si	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0		0,0	0,0		4,1	4,7	5,1
Fe	4,2	4,2	3,8	1,8	2,8		0,16	0,1		3,8	4,2	4,7
Ti	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
Al	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1		0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0		0,1	0,1	0,1
Ta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
% w	e) Ni+B			f) Ni+Si			g) Cr+Mo+B			h) Ni+Nb		
	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans	42 μm	19 μm	sans
Ni	88,7	87,3	87,3	84,4	82,8	83,9		5,7	3,0		?	83,4
B	6,0	5,3	6,0	2,9	3,0	0,0		15,4	15,1		?	4,7
Cr	3,7	4,8	4,4	4,4	6,4	5,7		65	66,3		?	5,8
Mo	0,0	0,3	0,3	0,0	0,1	0,4		12,5	14,9		?	0,5
Nb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0	0,0		?	2,7
Si	0,0	0,0	0,0	6,7	5,2	6,6		0,9	0,2		?	0,6
Fe	1,4	1,6	1,9	1,45	2,3	3,2		0,5	0,6		?	2,2
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0	0,2		?	0,1
Al	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0	0,0		?	0,0
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0	0,0		?	0,0
Ta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0	0,0		?	0,0

avons observé que le B arrive à traverser la couche de placage de 42 μm car il se forme la bande BDPL sur l'IN625. Même si la solubilité du B est faible dans le Ni (0.3 at.%) (ASM, 2002)), cette expérience montre qu'il est capable de traverser cette couche en diffusant rapidement, pour ainsi précipiter et former la bande BDPL. Cette bande alliée avec du Cr, du Nb et du Mo, réagit avec le bore (Reed, 2006) en formant des précipités intra et intergranulaires. Nous savons depuis les résultats du chapitre §2 que l'épaisseur de dissolution de BNi-2 sur le Ni pur est de l'ordre de 17 μm . Pour cette raison nous avons plaqué à 19 μm et à 42 μm (presque le double) sur l'IN625. Nous avons bien obtenu que la couche de 42 μm évite la dissolution de l'IN625. En effet, elle n'est pas totalement dissoute après brasage. La couche de 19 μm étant limite ne l'évite pas, mais elle permet d'observer le début de formation de petites phases borures avec

des teneurs chimiques provenant de l'IN625 dans l'eutectique, et la formation de gros borures dans le joint.

On forme également des borures Ni_3B dans l'interface couche de Ni/brasure appelée PL. Lors de la mesure de PL du Ni pur et du Ni plaqué $42\ \mu\text{m}$, on a trouvé qu'il se forme la même quantité. Ces précipités se forment depuis $980\ ^\circ\text{C}$ (3). Il est de supposer qu'une fraction de B forme les borures de Ni et une autre traversera le placage pour ainsi précipiter dans la bande BDPL, ce qui sera facile d'observer si le placage est faible. Dans cette ordre d'idées une sélection d'un placage gros évitera l'apparition des borures Cr-Mo-B et B-Nb lors de la dissolution. On peut voir également que si on cherche à éviter la précipitation dans le superalliage (ou la formation de la bande BDPL), le placage de Ni ne parvient pas à l'éviter.

L'IN625 est dépourvu de placage, il forme une majeure quantité de borures dans la bande CBL, et en conséquence la lecture DTA indique deux pics de solidification. Ces mêmes borures sont formés dans le placage $19\ \mu\text{m}$, mais dû à sa petite taille et sa position entre les lamelles de l'eutectique, la quantification est douteuse.

On a observé une couche appelée X, entre le placage et le BMI. Cette fine couche est continue dans le placage de $42\ \mu\text{m}$ et fractionnée dans celui de $19\ \mu\text{m}$. La raison de cette intermittence est difficile à expliquer. Elle peut être due à la dissolution partielle, mais les analyses sont insuffisantes pour le déterminer. En raison de la faible épaisseur de la couche, la composition chimique mesurée est mélangée avec la composition de son voisinage. Notamment, les lignes scan réalisées n'identifient pas la présence de bore. La position de cette couche laisse supposer qu'à haute température une diffusion du BMI dans le Ni s'est produite, ce qui forme la couche observée.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons fait des expériences avec des placages de Ni à différents épaisseurs, afin d'observer le début de dissolution de l'IN625 (placage $19\ \mu\text{m}$) et l'effet des gros placages (placage $42\ \mu\text{m}$).

Nous pouvons conclure que le placage de Ni empêche la formation de borures de B-Cr-Mo et B-Nb dans le joint de brasage. Ces phases sont provoquées par la dissolution du superalliage. Par contre les borures de nickel Ni_3B sont formés sans l'action du superalliage mais de la brasure BNi-2.

Ces résultats montrent comme alternative aux brasages courants, de plaquer du Ni d'épaisseur contrôlée afin d'éviter les formations de borures fragiles, qui diminuent les propriétés mécaniques du joint.

Nous avons utilisé un placage de $19\ \mu\text{m}$ pour observer le début de la dissolution de l'IN625. Nous avons observé que cette dissolution provoque au début la formation de borures de Nb dans les zones eutectiques, plus exactement dans les zones lamellaires. Les borures de Ni sont aussi plus gros sous l'action du superalliage mais on n'a pas suffisamment d'information pour mieux l'interpréter.

Le placage $42\ \mu\text{m}$ de Ni n'évite pas la précipitation dans le superalliage, car nous avons observé une bande tout au long du joint, que nous avons interprété comme la diffusion du B à travers des couches de Ni. Il se peut que l'utilisation d'un autre type de placage puisse provoquer des meilleurs résultats dans ce but.

Nous avons trouvé la formation d'une fine couche appelée X, qui est le résultat de l'interdiffusion du superalliage et de la couche de Ni. Cette bande ne contient pas de bore et ne doit pas être confondue avec des résidus du placage.

Nous avons utilisé la DTA lors de nos expériences. Cette technique a montré être une méthode alternative au brasage traditionnel au four. En plus l'interprétation des pics de solidification nous donne une idée de la formation d'eutectiques dans le joint sans en regarder la microstructure.

Nous avons conclu que les dosages de bore peuvent être déterminés avec un détecteur EDS. Les dosages donnent comme résultat une différence de 5 at.% de la valeur dosée par des autres

détecteurs plus appropriés. Le couplage EBSD–EDS montre des excellents bénéfices dans la détermination de la nature des phases présentes dans les joints de brasage.

CONCLUSION

Au terme des études faites sur le brasage de superalliages IN625, MC2 avec le matériau d'apport BNi-2, et Ni pur avec BNi-2, nous sommes en mesure de tirer les conclusions suivantes : Les analyses microstructurales sur le brasage de Ni/BNi-2 montrent que le procédé de brasage isotherme débute très tôt avec la précipitation des borures Ni₃B due à la diffusion du bore dans le Ni. Ensuite une solution solide non épitaxiale de *alpha*-Ni croît. Cette même formation est observée dans les placages épais de Ni. À basse température, de fins films de liquide se forment entre les grains de la brasure, ce qui induit la précipitation d'une première génération de Ni₃B. À haute température la fusion totale de la brasure et son homogénéisation provoque la dissolution des borures de première génération ainsi que du métal de base, puis une nouvelle génération de précipités Ni₃B se forme. Cette dissolution est trouvée dépendante de la vitesse de chauffage. À bas incrément de température, la dissolution est faible et les précipités Ni₃B grossissent sans se redissoudre. Lors de la solidification des joints, la phase liquide restante se transforme en borures de nickel Ni₃B, une solution solide *alpha*-Ni enrichie avec du Cr et du Fe, et un constituant lamellaire eutectique.

Nous avons conclu que pour un feuillard de 50 μm d'épaisseur, une dissolution de 17 μm de Ni est observée. Sur la base de cette mesure, des placages de Ni ont été effectués sur l'Inconel 625. Nous avons observé que le bore diffuse et forme des précipités Ni₃B dans l'interface. Ces borures sont aussi redissous lors de la fusion totale et de l'homogénéisation de la brasure.

Des placages proches de la valeur 17 μm montrent une forte croissance de borures de Ni dans le joint ainsi que le début de formation de précipités de B-Mo-Cr et B-Nb, formés principalement dans les zones eutectiques lamellaires. Les placages de nickel n'empêchent pas la formation de précipités sur l'IN625. Cela est dû à la diffusion du bore à travers de la couche de placage.

Nous avons conclu que les dosages de bore peuvent être déterminés avec un détecteur EDS. Les dosages donnent comme résultat une différence de 5 at.% de la valeur dosée par d'autres détecteurs plus appropriés. Le couplage EBSD – EDS montre d'excellents bénéfices dans la détermination de la nature des phases présentes dans les joints de brasage.

ANNEXE I

TREMPE EN COURS DE BRASAGE SOUS GRADIENT (TBG)

Dans les chapitres précédents (§2 et §3) nous avons étudié les mécanismes de brasage du Ni pur comme matériau de base avec du BNi-2 comme matériau de brasage. Des couples Ni/BNi-2 ont été brasés dans différentes conditions à l'intérieur d'un équipement de DSC, et les microstructures obtenues ont été observées et caractérisées. Les paramètres contrôlés ont été d'abord le temps de maintien isotherme pour une température de brasage de 1050 °C, de manière à suivre l'évolution du front de solidification. Puis des essais ont été réalisés en interrompant le chauffage à différentes températures pour suivre les premiers instants de la fusion. Presque toutes ces expériences ont été conduites avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de $\pm 25^\circ\text{C}/\text{min}$. Celle-ci est compatible avec la gamme de vitesses disponible en DSC et réaliste par rapport aux conditions industrielles. Quoiqu'efficace, cette procédure présente deux inconvénients. D'une part, les faibles vitesses de refroidissement utilisées obligent à interpréter les microstructures finales en imaginant les évolutions du liquide au cours du refroidissement. D'autre part, on ne dispose que de quelques microstructures correspondant à des temps de maintien ou des températures de chauffage donnés. Là encore, la description des mécanismes nécessite d'interpoler les évolutions observées pour des temps/températures intermédiaires.

Pour essayer de remédier à ces inconvénients, nous avons tenté une expérience originale qui fait l'objet de cette annexe. Elle a été réalisée sur un équipement de « Trempe en cours de Solidification Dirigée » (TSD) développé à l'Institut Jean Lamour de Nancy (IJL) pour étudier les mécanismes de solidification directionnelle sous gradient thermique. Dans notre cas, cet équipement a été utilisé pour tremper un barreau cylindrique, constitué d'un « sandwich » Ni/BNi-2/Ni, pendant un processus de fusion sous gradient thermique. Les résultats de cette première expérience de trempe en cours de brasage sous gradient (TBG) sont donnés dans cette annexe. Un seul essai de faisabilité a pu être réalisé dans le cours de cette thèse. Nous en indiquons ci-dessous les conditions expérimentales, avant de présenter et discuter les résultats, puis de donner un avis sur l'intérêt de ce type d'expériences.

1 Matériaux et Méthodes

1.1 Équipement TSD

L'équipement utilisé est illustré Figure -1. Un four par induction (générateur de 12 KW à une fréquence de 55KHz) permet de chauffer des barreaux métalliques jusqu'à une température maximale de 1750 °C, sous une atmosphère d'hélium à flux poussé. L'inducteur est conçu de façon à imposer un gradient thermique dans l'échantillon (le haut est plus chaud que le bas). Des moteurs électriques permettent soit le déplacement du four soit le déplacement de l'échantillon avec des vitesses variant entre 0.01 mm/min et 30 mm/min. Un vérin pneumatique permet également de descendre rapidement l'échantillon dans une « boîte à eau » qui assure un refroidissement très rapide (trempe) en fin d'essai, de manière à « geler » les microstructures de haute température. Dans les conditions d'utilisation habituelles, un barreau métallique plein ($\varnothing 5$ mm et longueur de quelques centimètres) contenu dans un tube d'alumine est complètement fondu puis descendu progressivement vers la zone la plus froide du four, ce qui induit une solidification directionnelle progressive. Ce processus peut être interrompu à tout moment par trempe, ce qui permet ensuite d'observer et d'interpréter les microstructures de la zone pâteuse (solide + liquide) qui s'est développée pendant la solidification dirigée.

1.2 Conditions de l'expérience TBG

Nous avons imaginé de travailler avec cet équipement, mais dans une configuration différente. Un échantillon cylindrique constitué d'un « sandwich » Ni/BNi-2/Ni est déplacé progressivement du bas vers le haut dans le gradient du four à induction, ce qui permet de fondre la brasure en commençant par la partie supérieure du montage. On trempe l'ensemble lorsque une partie seulement du barreau a subi la fusion. Compte tenu de la vitesse de refroidissement très rapide, le liquide de haute température doit donner une structure de solidification très fine facilement identifiable. Les microstructures ainsi obtenues permettront donc de suivre en continu tout le processus de fusion/brasage, chaque position verticale du barreau correspondant à une température de traitement différente. Les points critiques de ces expériences concernent d'une part la préparation de l'échantillon, d'autre part l'évaluation précise du gradient de températures

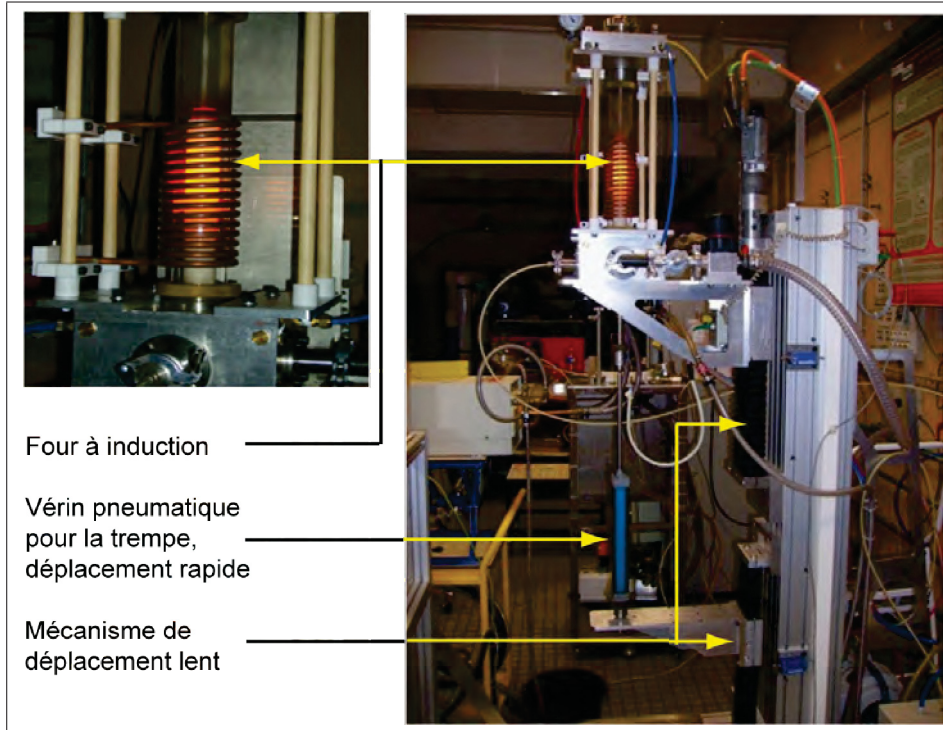


Figure-A -1 Four à induction utilisé dans l'IJL

effectif au niveau de cet échantillon. La géométrie du montage est schématisée Figure -2a. Les conditions expérimentales nous imposent d'utiliser un cylindre de $\varnothing 5$ mm. Nous avons donc conçu un échantillon « sandwich » avec deux demi-cylindres de Ni séparés par un feuillard de BNi-2. Pour ce faire, on a utilisé un morceau de Ni pur usiné en barreaux cylindriques de $\varnothing 5$ mm d'environ 8 cm de long. Ces barreaux ont été fixés avec de la pâte *Loctite 625* au dispositif d'usinage représenté Figure -2b et rectifiés jusqu'à leur moitié. La *Loctite* perdant ses propriétés à 190 °C, on démonte facilement les moitiés usinées par un chauffage au four. Les faces planes sont finalement polies jusqu'au papier SiC 2400. Les expériences de DSC (chapitres 2 et 3) étaient faites avec un seul feuillard de 50 μm . Afin de maintenir la même proportion substrat/feuillard dans cette étude, on a utilisé deux feuillets de BNi-2, ce qui correspond donc à une séparation d'environ 100 μm . Parce que les deux moitiés sont bloquées avec l'aide d'un fil, et que lors de la fusion du feuillard la force du fil peut refermer les parties, on a placé une petite cale de Ni de 100 μm entre eux, dans l'extrémité qui subira la fusion. À noter que cette partie ne sera pas montrée dans les microstructures finales.

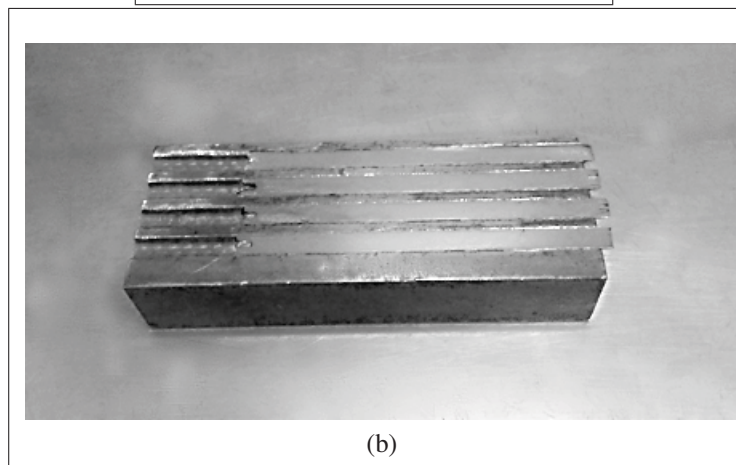
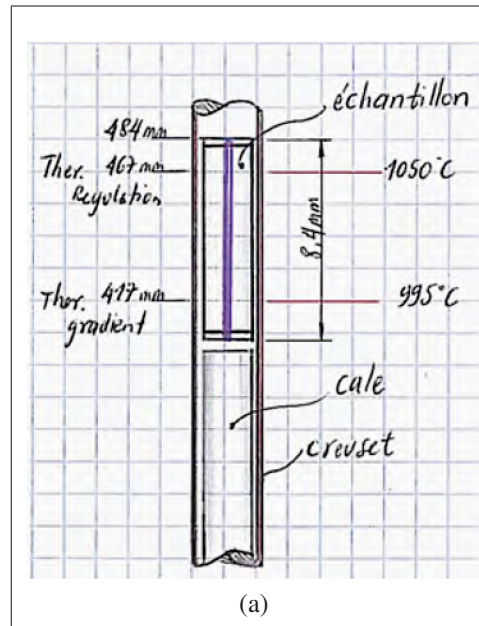


Figure-A -2 a) Schéma de la position finale de l'échantillon cylindrique dans le gradient thermique, b) support d'usinage contenant 4 demi-cylindres rectifiés.

Comme illustré dans la Figure -2a, deux thermocouples de platine rhodié (type B) sont positionnés dans le four, séparés d'une distance de 50 mm. Celui situé dans la zone la plus chaude est appelé « thermocouple de régulation » car il est utilisé pour le contrôle du cycle thermique. Le second (« thermocouple de gradient »), sert à évaluer le gradient thermique au centre du four. Le profil thermique réellement vu par l'échantillon pendant son déplacement est plus difficile à connaître. Sa caractérisation nécessite de déplacer dans le four un échantillon témoin contenant

un thermocouple. Cette calibration n'a pas été effectuée pour cette étude. Des mesures effectuées à l'IJL sur d'autres matériaux ont montré que le profil thermique est plutôt parabolique, et qu'il dépend de nombreux facteurs expérimentaux (matériau, longueur de l'échantillon, vitesse de déplacement, centrage, qualité du contact échantillon/creuset, etc.). Comme nous ne pouvions faire qu'une seule expérience, nous avons supposé *a priori* un profil thermique linéaire avec une différence ΔT de 150 °C entre les deux thermocouples, soit un gradient thermique G constant de 3 °C/mm. Dans ces conditions, une vitesse de chauffage constante égale à 25 °C/min est obtenue pour une vitesse de montée du barreau égale à $25/3 = 8,3 \text{ mm/min} \approx 0,14 \text{ mm/s}$. C'est la vitesse qui a été programmée pour l'expérience. Le four a été mis préalablement en chauffe en visant une température du thermocouple de régulation égale à 1050 °C. Dans les conditions d'expérience, le thermocouple de gradient affichait en fait une température de 999 °C au début de l'introduction de l'échantillon et de 995 °C lorsque le barreau était en position haute, i.e. juste avant la trempe (cf. Figure -2). Le gradient thermique mesuré au niveau des thermocouples était donc trois fois moindre que celui attendu, ce qui correspondrait à une vitesse de chauffage effective proche de 8 °C/min. Juste avant la trempe, l'extrémité haute du barreau se trouvait à 17 mm au dessus du thermocouple de régulation. Sous l'hypothèse d'un gradient linéaire égal à $55/50 = 1,1 \text{ °C/mm}$, cette extrémité devrait donc se trouver à environ 1069 °C, c'est à dire au dessus du liquidus de l'alliage de brasage.

1.3 Résultats et discussion

La Figure -3 montre une macrographie du barreau après traitement, ainsi que quatre micrographies prises en différentes positions de ce barreau. Certaines d'entre elles seront reprises par la suite pour discuter les observations. Les résultats de ce premier essai sont très encourageants. Comme prévu, les deux demi-cylindres sont correctement brasés dans la partie haute du montage, la zone de début de brasage se situant à environ 20 mm (22 °C) au-dessus du thermocouple indiquant 995 °C avant la trempe finale (Figure -3-b). En-dessous de cette zone, feuillard et métal de base restent disjoints. L'évolution continue des microstructures en fonction de la température maximale atteinte est qualitativement en bon accord avec les observations faites avec les essais DSC. La Figure -4 montre deux microstructures du feuillard prises à hauteur

du thermocouple de gradient (a) et 17 mm au-dessus, c'est à dire juste avant l'établissement du contact (b). Notons que ces micrographies ont été faites au grossissement X600 pour observer une zone plus grande, mais que les autres observations seront au grossissement X200. Comme observé lors des essais de DSC, la microstructure du feuillard avant fusion complète devient hétérogène et plus grossière à mesure que la température maximale atteinte augmente. La présence d'un liseré uniforme à la surface de l'alliage de brasage suggère un début de fusion avec étalement du liquide par capillarité sur la surface, tel qu'il a été proposé dans l'article 2 (chapitre 3).

La microstructure observée à hauteur du premier contact est illustrée Figures -3-b et -5a. L'image confirme que des précipités apparaissent à l'interface brasure/métal de base dès l'établissement du contact. Ces précipités ont été identifiés dans l'article 2 (chapitre §3) comme étant des borures de type Ni_3B . La microstructure observée à hauteur du thermocouple de régulation (Figures -3-c et -5c) est caractéristique d'un joint complètement fondu et pour lequel la re-solidification pilotée par la diffusion du bore est en cours. Les zones homogènes le long du métal de base correspondent aux deux couches $\alpha\text{-Ni}$ déjà re-solidifiées au moment de la trempe. La partie centrale correspond au liquide re-solidifié pendant la trempe. Comme prévu, sa microstructure est plus fine que celle observée après refroidissement plus lent en DSC. La structure des borures présents entre le métal de base et le $\alpha\text{-Nickel}$ diffère entre les deux interfaces observables sur la Figure -5c). Sur l'interface du bas, on retrouve les alignements de précipités caractéristiques du premier stade de la fusion étudié dans l'article 2, alors que l'interface supérieure correspondrait plutôt à l'étape juste après la dissolution des premiers borures et la précipitation d'une seconde génération. En DSC, cette transition était observée aux alentours de $1030\text{ }^\circ\text{C}$, alors que la zone observée Figure -5c se situait à hauteur du thermocouple de régulation indiquant $1050\text{ }^\circ\text{C}$. L'asymétrie des microstructures ainsi que le décalage de températures entre DSC et TBG seront discutés plus loin. Les Figures -3-d et -5b montrent une structure ayant été soumise à la plus haute température avant trempe. On observe une dissolution partielle des borures de l'interface qui laisse penser que l'on aurait atteint une température réelle proche de l'eutectique ternaire qui se situe à $1095\text{ }^\circ\text{C}$.

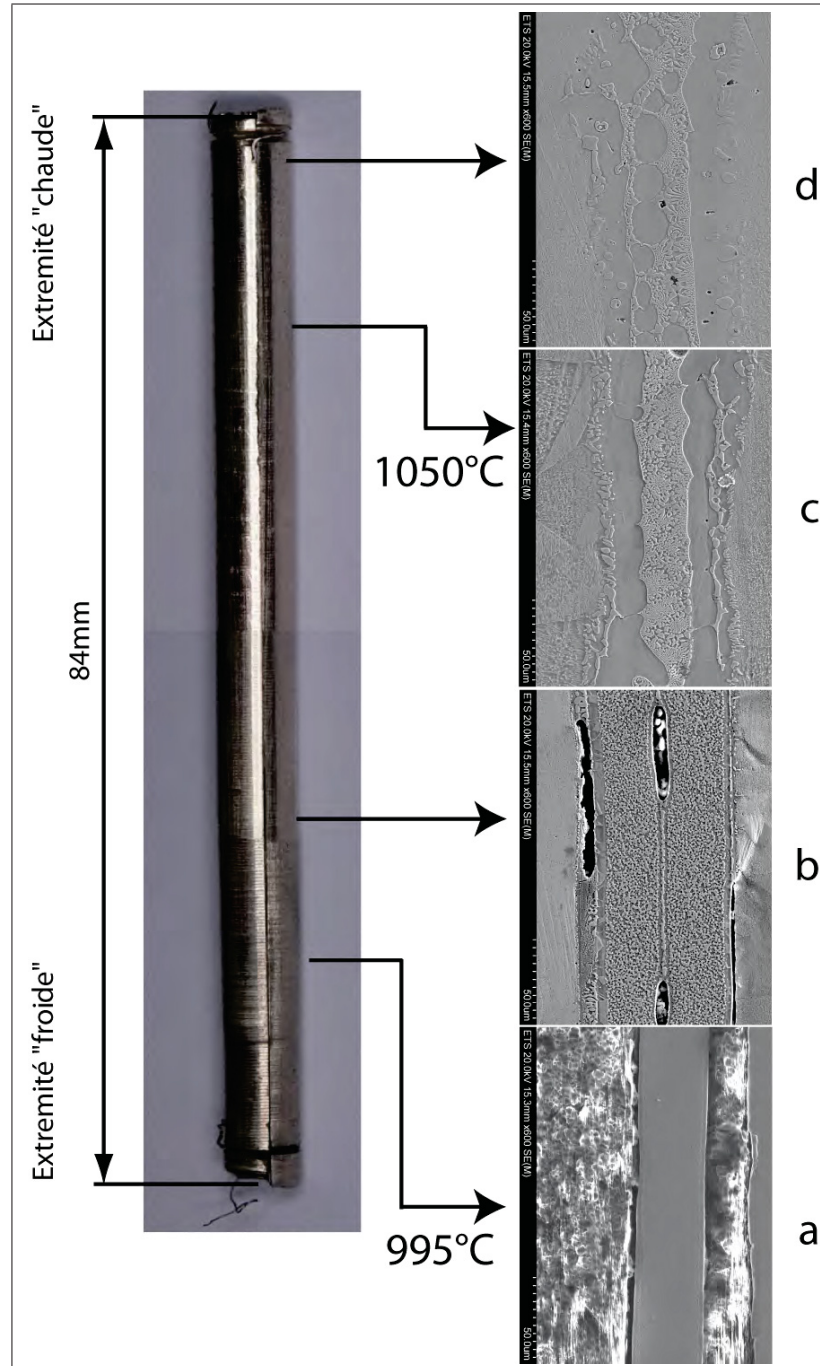


Figure-A -3 Macrographie du barreau et micrographies dans différentes zones : a) à hauteur du thermocouple gradient ; b) dans la zone de début de contact feuillard-métal de base ; c) à hauteur du thermocouple de régulation. d) dans la partie la plus chaude plus chaude.

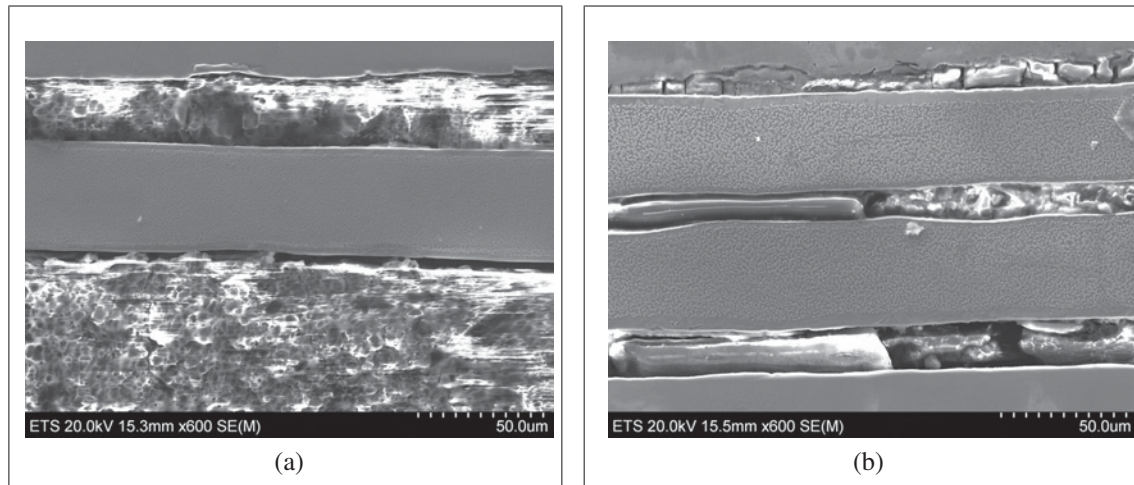


Figure-A -4 Microstructure du feuillard à hauteur du thermocouple indiquant 995°C (a) et 17 mm au-dessus de cette position (b)

Le bon accord global entre l'évolution des microstructures observées dans le barreau et celle déduite des essais DSC, doit cependant être pondéré par la mise en évidence de quelques problèmes expérimentaux :

- on peut observer que l'épaisseur du joint est légèrement inférieure à 100 μm dans la zone chaude proche du thermocouple de régulation, alors que l'écartement entre les demi-cylindres est supérieur à cette valeur dans la zone non-brasée . Il se peut que le montage ait tendance à se refermer dans la zone fondue à cause de la pression exercée par le creuset ou de l'effet de capillarité.
- dans une tranche donnée du barreau, on note une tendance à l'asymétrie de la microstructure des joints fondus, c'est à dire que les deux interfaces brasure/métal de base présentes à une même hauteur ne sont pas toujours similaires (ex. Figure -5c). Cette asymétrie peut traduire un gradient de température radial. Compte-tenu des faibles vitesses de chauffage, ce gradient ne peut provenir de différences de cinétiques de chauffage. Il est plus probable qu'il soit du à la présence d'un gradient radial pré-existant dans le système de chauffage et/ou à des variations locales du contact entre creuset et barreau.

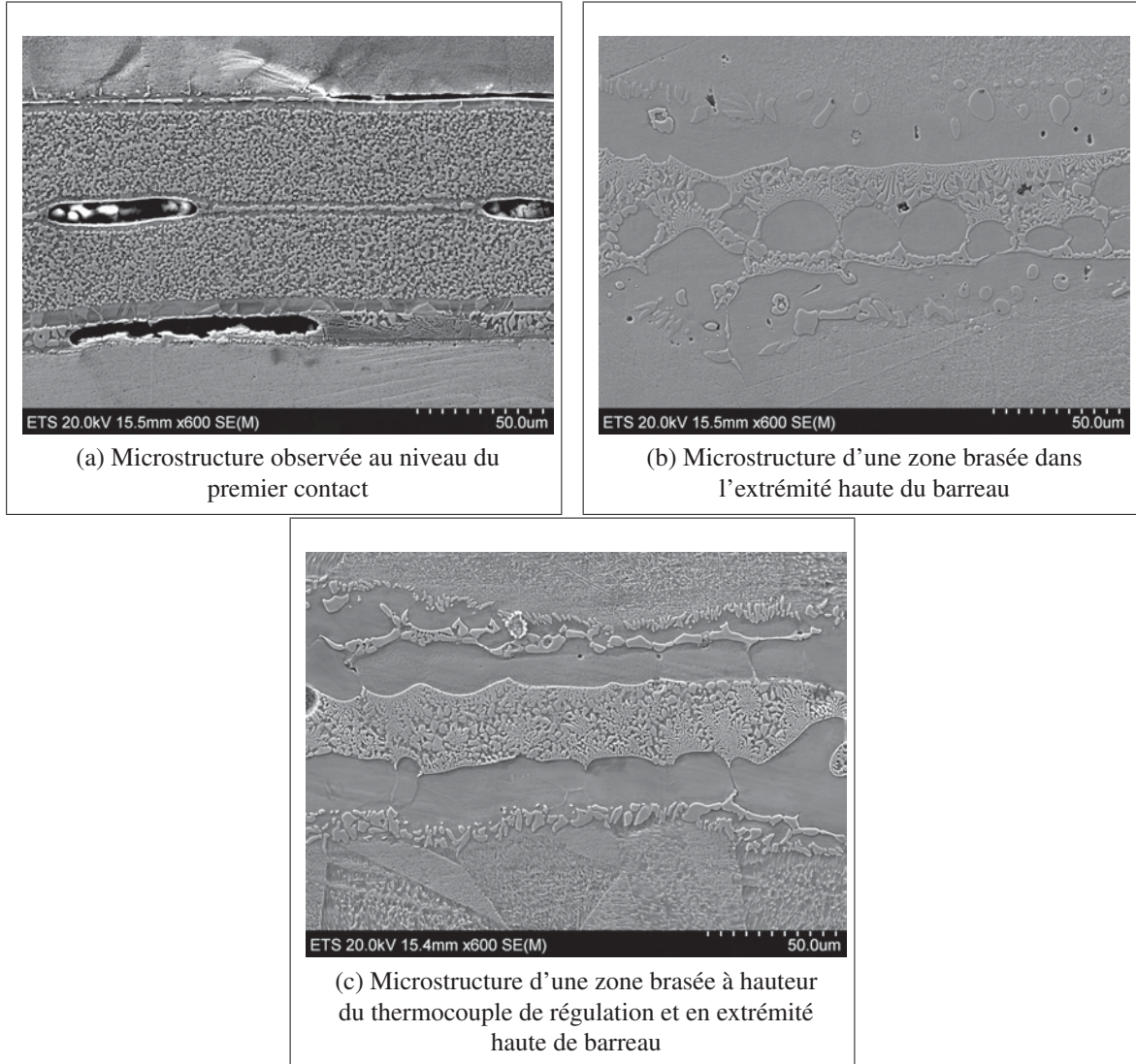


Figure-A -5

- on a également mis en évidence des différences probables entre les températures indiquées par les thermocouples et celles déduites de l'observation des microstructures. Ces différences ne sont pas étonnantes dans la mesure où les thermocouples utilisés pour le contrôle du cycle thermique et l'évaluation du gradient thermique se trouvent dans l'enceinte du four mais pas en contact avec l'échantillon. La position du premier contact brasé sur le barreau n'est pas un bon indicateur de la température locale car elle dépend trop de l'état de pression exercé sur le cylindre. Par contre, la comparaison des microstructures observées dans le barreau avec celles des échantillons ayant subi un cycle

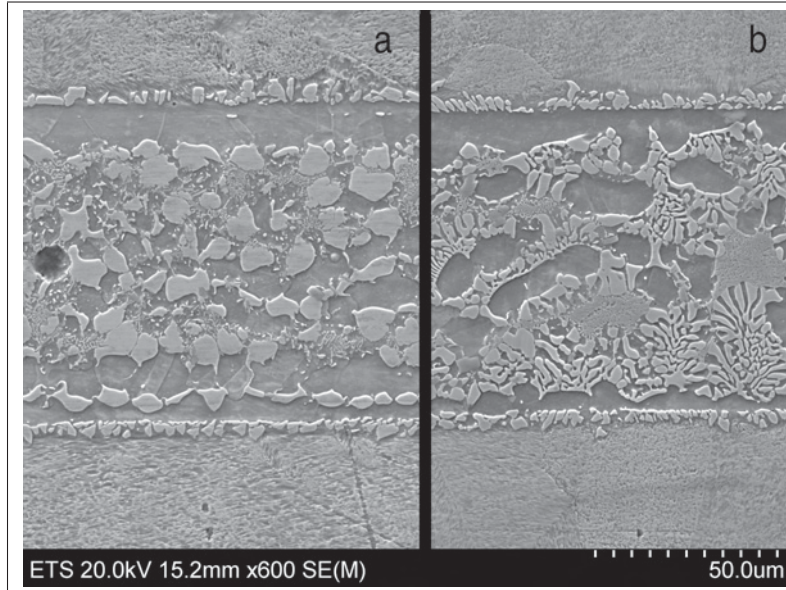


Figure-A -6 Transition entre une brasure partiellement fondue (a) et une brasure ayant subi une fusion complète (b)

DSC peut permettre d'avoir un ordre de grandeur des températures maximales atteintes à différentes hauteurs du barreau ; il faut cependant garder en tête que la vitesse de chauffage effective dans l'essai de TSD est plus faible que celle utilisée en DSC. Nous avons ainsi essayé de comparer les tailles de microstructure (avant brasage) ou de détecter la présence de transitions associées à des températures caractéristiques identifiées dans l'article 2. Par exemple, la Figure -6 illustre la transition entre une brasure partiellement fondue (à gauche) et un joint ayant subi une fusion complète (à droite). Dans notre barreau, cette zone a été localisée à 20mm sous le thermocouple de régulation, c'est à dire à environ 1028 °C si on maintient l'hypothèse d'un gradient linéaire de 1,1 °C/mm. Lors des essais DSC cette transition a été plutôt située entre 1010 et 1020 °C .

Sur la base de telles comparaisons, nous avons positionné certaines températures caractéristiques atteintes à différentes hauteurs du barreau, comme représenté Figure -7 La température « réelle » du barreau dans la zone située entre les deux thermocouples de contrôle (position indiquée sur la figure) apparaît de 10 à 20 °C inférieure à ce qui pourrait être déduit des mesures de ces thermocouples. Dans la partie supérieure du barreau, elle pourrait par contre devenir supérieure à la prévision faite par extrapolation linéaire.

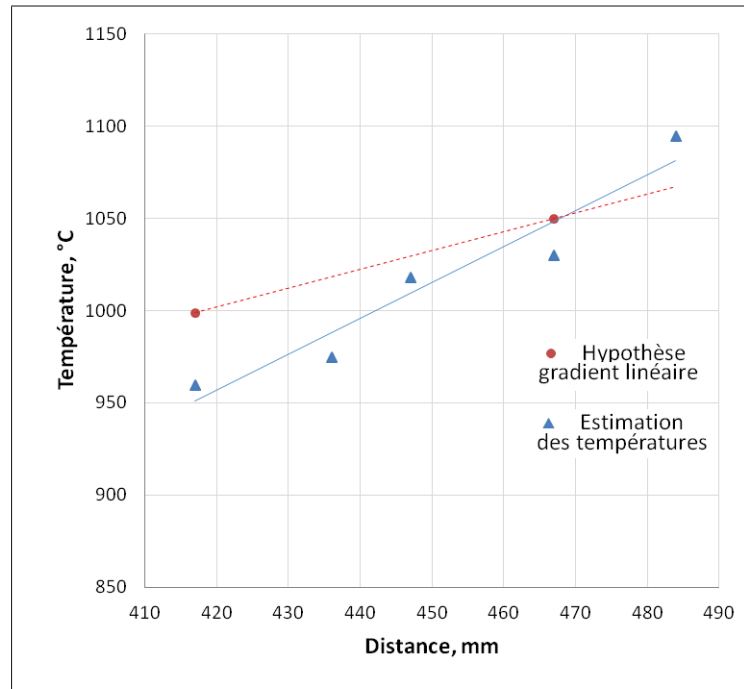


Figure-A -7 Estimation des températures maximales effectives à quelques endroits du barreau de TBG (points bleus) comparées aux prévisions faites à partir des mesures des thermocouple sous l'hypothèse d'un gradient thermique linéaire

L'observation de la structure de la zone du joint fondue pendant le cycle n'a pas mis en évidence de phénomènes de convection à grande distance qui interdiraient d'exploiter les microstructures en considérant que la composition nominale de chaque tranche reste constante quelle que soit sa hauteur. Un mouvement du liquide pourrait en effet être favorisé par la géométrie du système (joint vertical dans un gradient thermique également vertical) et également par l'existence d'un possible différentiel de pressions le long du barreau. Le fait que cette convection n'ait pas été mise en évidence par l'analyse des microstructures ne prouve pas qu'elle n'existe pas. Pour cela, il serait souhaitable de réaliser des analyses chimiques globales à différentes hauteurs dans la zone fondue.

2 Conclusions

Ce premier essai original, qualifié de "Trempe en cours de Brasage sous Gradient" (TBG), donne des résultats très encourageants dans la mesure où il permet d'obtenir sur un seul échantillon l'ensemble des microstructures qui se développent au cours d'un chauffage continu conduisant à la fusion du métal d'apport, étape préalable au brasage du métal de base. De plus, le fait de pouvoir effectuer une trempe rapide permet de discriminer beaucoup plus facilement qu'après un cycle DSC les microstructure présentes à haute température de celles formées au refroidissement final. Dans cette thèse, nous avons réalisé un seul essai dans lequel le barreau a été trempé dès les températures maximales atteintes. Il serait également possible de maintenir le barreau immobile dans le gradient thermique avant trempe, ce qui permettrait d'étudier les cinétiques de brasage isotherme en fonction de la température de maintien. bien sûr, on peut aussi envisager de réaliser de tels essais sur d'autres systèmes que Ni/BNi-2/Ni, sous réserve d'être capable de fabriquer les échantillons. Ce travail a néanmoins mis en évidence quelques points qu'il faudra améliorer/vérifier pour pouvoir exploiter efficacement et plus quantitativement les nombreuses informations susceptibles d'être fournies par ce type d'essai. Ces points ont été discutés plus haut et concernent notamment l'amélioration de la symétrie du système (gradient thermique radial et contacts creuset/cylindre/feuillard), la caractérisation du profil de température réellement 'vu' par le barreau, la vérification de l'absence de convection et donc de variation de composition chimique à grande distance dans la zone fondue. Un stage de master est actuellement en cours pour traiter ces points.

Remerciements

L'auteur exprès les remerciements Mr Eng. Bernard Rouat de l'IJL de Nancy (FR).

BIBLIOGRAPHIE

».

- Abdelfatah, M. M. et O. A. Ojo. 2009. « On the Extension of Processing Time with Increase in Temperature during Transient-Liquid Phase Bonding ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, n° 2, p. 377-385.
- Adam, J., Schwartz, Mukul Kumar, et L. and Brent, 2008. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. GN-MEBA Groupe et Brisset François, EDP Sciences, 984 p.
- Ajao, J. et S. Hamar-Thibault. 1988. « Influence of additions on the solidification behaviour of Ni-B alloys - crystallography of Ni-Ni₃B eutectic ». *J. Mater. Sc.*, vol. 23, n° 3, p. 1112-1125.
- American Welding, S., 2007. *Brazing handbook*. Éd. 5th ed. Miami, Flor. : American Welding Society.
- Arafin, M. A., M. Medraj, D. P. Turner, et P. Bocher. 2007. « Transient liquid phase bonding of Inconel 718 and Inconel 625 with BNi-2 : Modeling and experimental investigations ». *Materials Science and Engineering A*, p. 125-133.
- ASM, I., 2002. *ASM Handbooks online*. ASM materials information. Materials Park, OH : ASM International.
- AWS, A. S. f. M., 1978. *Metals Handbook*. Éd. 9th ed. Metals Park, Ohio : American Society for Metals.
- Badé, Y., 1983. *Revêtements métalliques par voie électrolytique. Nickelage*, volume M 1610. Techniques de l'ingénieur, 13 p.
- Baillargeon, G., 2001. *Probabilités et statistique avec applications en technologie et ingénierie*. Éditions SMG, 728 p.
- Baïlon, J.-P. et Jean-Marie Dorlot, 2000. *Des matériaux*. Montréal : Presses internationales Polytechnique, 736 p.
- Bastin, G. F. et H. J. M. Heijligers. 1986. « Quantitative electron probe microanalysis of carbon in binary carbides. I) Principles and procedures ». *X-Ray Spectrometry*, vol. 15, n° 2, p. 135-141.
- Bastin, G. F. et H. J. M. Heijligers. 2000. « Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron ». *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 154, n° 1, p. 177-187.
- Benaben, P. et Frédéric Durut, 2010. *Nickelage électrolytique*, volume M1610. Techniques de l'ingénieur, 9 p.
- Cain, S. W. J. V. R. 1997. « A diffusional model for transient liquid phase bonding. ». *Acta Materialia*, vol. 45, p. 701-707.

- Caron, Pierre, Khan, et Tasadduq. 1999. « Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications ». *Aerospace Science and Technology*, vol. 3, n° 8, p. 513-523.
- Casella, G., 2002. *Statistical inference*. Éd. 2nd ed. Pacific Grove, Calif. : Duxbury/Thomson Learning, 660 p.
- Cook, G. et Carl Sorensen. 2011. « Overview of Transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding ». *J. Mater. Sc.*, vol. 46, n° 16, p. 5305-5323.
- Corbin, S. et P. Lucier. 2001. « Thermal analysis of isothermal solidification kinetics during transient liquid-phase sintering ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n° 4, p. 971-978.
- Crank, J., 1987. *Free and moving boundary problems*. Oxford science publications. Oxford, UK : Clarendon Press, 423 p.
- Dezellus, O. et N. Eustathopoulos. 2010. « Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals ». *J. Mater. Sc.*, vol. 45, n° 16, p. 4256-4264.
- Donachie, M. et Matthew Donachie, 2002. *Superalloys*. Éd. Second. Ohio, USA : ASM International, 230 p.
- Durand-Charre, M., 1997. *The microstructure of superalloys*. Boca Raton, Flor. : CRC Press, xiv, 124 p.
- Egbewande, A. T., C. Chukwukaeme, et O. A. Ojo. 2008. « Joining of superalloy Inconel 600 by diffusion induced isothermal solidification of a liquated insert metal ». *Materials Characterization*, vol. 59, n° 8, p. 1051-1058.
- Gale, W. et S. Orel. 1996. « Microstructural development in NiAl/Ni-Si-B/Ni transient liquid phase bonds ». *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27, n° 7, p. 1925-1931.
- Gale, W. F. et E. Wallach. 1991a. « Microstructural development in transient liquid-phase bonding ». *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 22, n° 10, p. 2451-2457.
- Gale, W. F. et E. R. Wallach. 1990. « Wetting of nickel alloys by nickel based brazes ». *Mater. Sc. Tech.*, vol. 6, n° 2, p. 170-175.
- Gale, W. F. et E. R. Wallach. 1991b. « Influence of isothermal solidification on microstructural development in Ni-Si-B filler metals ». *Materials Science and Technology*, vol. 7, n° 12, p. 1143-1148.
- GN-MEBA et Brisset., 2008a. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. GN-MEBA Groupe et Brisset François, EDP Sciences, 435-470 p.
- GN-MEBA et Brisset., 2008b. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. GN-MEBA Groupe et Brisset François, EDP Sciences, 471-482 p.

- Holton, I. 2012. « Is Energy-Dispersive Spectroscopy in the SEM a Substitute for Electron Microprobe Microanalysis ?, (Compositional Analysis Supplement) ». *Microsc. and An.*, vol. 26, p. S4-S7.
- Idowu, O. A., N. L. Richards, et M. C. Chaturvedi. 2005. « Effect of bonding temperature on isothermal solidification rate during transient liquid phase bonding of Inconel 738LC superalloy ». *Mat. Sci. Eng. A*, vol. 397, n° 1-2, p. 98-112.
- Jacobson, D. et G Humpston, 2005. *Principles of brazing*. ASM International.
- Kim, D.-U. et Kazutoshi Nishimoto. 2002. « Bonding phenomena of transient liquid phase bonded joints of a Ni base single crystal superalloy ». *Metals and Materials International*, vol. 8, n° 4, p. 403-410.
- Kuntz, M. L., S. F. Corbin, et Y. Zhou. 2005. « Quantifying metallurgical interactions in solid/liquid diffusion couples using differential scanning calorimetry ». *Acta Mater.*, vol. 53, n° 10, p. 3071-3082.
- Laux, B., 2010. *Epitaktisches Hochtemperaturlöten einkristalliner Nickelbasis-Superlegierungen*. Der Andere Verlag, 264 p.
- Laux, B., Sebastian Piegert, et Joachim Rosler. 2010. « Advanced braze alloys for fast epitaxial high-temperature brazing of single-crystalline nickel-base superalloys ». *J Eng. Gas Tur. Power*, vol. 132, n° 3, p. 032101-7.
- Lebailly, S. et S. Hamarhibault. 1987. « Liquid solid equilibria in the system Ni-B-Si in a nickel rich region ». *Acta Metall.*, vol. 35, n° 3, p. 701-710.
- Lugscheider, E., K. D. Partz, et R. Lison. 1982. « Thermal and metallurgical influences on AISI 316 and Inconel 625 by high temperature brazing with nickel base filler metals ». *Welding Journal*, vol. 61, n° 10, p. 329s-333s.
- Lévêque, R., 2007. *Traitements et revêtements de surface des métaux*. Paris : L'Usine nouvelle Dunod, 460 p.
- MacDonald, W. et T.W. Eagar. « Transient Liquid Phase Bonding ». *Annu. Rev. Mater.*
- Maniguet, L., F Robaut, A Meuris, F Roussel-Dherbey, et F Chariot. 2012. « X-ray microanalysis : the state of the art of SDD detectors and WDS systems on scanning electron microscopes (SEM) ». *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 32, n° 1, p. 12-15.
- Massalski, T. B. et P.R. Subramanian, 1965. *Binary alloy phase diagrams, second edition*. OH : ASM Int. Mater. Park.
- Mel, M. S. et Mel M. Schwartz, 2003. *Brazing, second edition*. Materials Park, Ohio : ASM International.

- Nagaoka, T., Yoshiaki Morisada, Masao Fukusumi, et Tadashi Takemoto. 2009. « Joint strength of aluminum ultrasonic soldered under liquidus temperature of Sn Zn hypereutectic solder ». *J. Mat. Proc. Techn.*, vol. 209, n° 11, p. 5054-5059.
- Nakao, Y., Kazutoshi Nishimoto, Kenji Shinozaki, et Chungyun Kang. 1989. « Theoretical Research on Transient Liquid Insert Metal Diffusion Bonding of Nickel Base Alloys ». *Transactions of the Japan Welding Society*, vol. 20, n° 1.
- Nöel, L. 1984. « Constructions soudées, Brasage ». *Techniques de l'ingénieur*, vol. B5195, p. 20.
- Nicholas, M. G., 1998. *Joining processes : introduction to brazing and diffusion bonding*. Dordrecht ; Boston : Kluwer Academic Publishers.
- Ohsasa, K., T. Narita, et T. Shinmura. 1999. « Numerical modeling of the transient liquid phase bonding process of Ni using Ni-B-Cr ternary filler metal ». *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, n° 3, p. 199-206.
- Omori, S., Y. Hashimoto, K. Shoji, K. Hidaka, et Y. Kohira. 1972. « Liquidus surface of ternary nickel-boron-silicon alloy for infiltrant. ». *J. Japan Soc. Powd. Metal.*, vol. 18, p. 316.
- Owczarski, W., W King, et David S Duvall. Sep. 29, 1970 1970. « Diffusion welding of the nickel-base superalloys ».
- Philibert, J., 1998. *Métallurgie : du minerai au matériau*. Paris : Masson, 1107 p.
- Piegert, S. 2011. « Modern high temperature brazing processes for turbine blade and vane repair ». PhD thesis, 408 p.
- Porter, D. A. et K. E. Easterling, 2004. *Phase transformations in metals and alloys*. Éd. 2nd. D.A. Porter, K.E. Easterling, Boca Raton, Flor. : CRC Press, 514 p.
- Pouchou, J.-L., 1996. volume 13 of *Mikrochimica Acta Supplement*. Springer Vienna, 39-60 p.
- Pouranvari, M., A. Ekrami, et A. H. Kokabi. 2009. « Effect of bonding temperature on microstructure development during TLP bonding of a nickel base superalloy ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 469, n° 1-2, p. 270-275.
- Raju, S., N. S. Arun Kumar, B. Jeyaganesh, E. Mohandas, et U. Kamachi Mudali. 2007. « Characterization of crystallization kinetics of a Ni- (Cr, Fe, Si, B, C, P) based amorphous brazing alloy by non-isothermal differential scanning calorimetry ». *J. All. Comp.*, vol. 440, n° 1-2, p. 173-177.
- Ramirez, J. E. et S. Liu. 1992. « Diffusion Brazing in the Nickel-Boron System ». *Welding Journal*, vol. 71, n° 10, p. S365-S375.
- Reed, R., 2006. *The superalloys : fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 54-55 p.

- Ritchie, N. W., Dale E. Newbury, et Jeffrey M. Davis. 2012. « EDS Measurements of X-Ray Intensity at WDS Precision and Accuracy Using a Silicon Drift Detector ». *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, n° 04, p. 892-904.
- Ruiz-Vargas, J., N. Siredey-Schwaller, P. Bocher, et A. Hazotte. 2013a. « First melting stages during isothermal brazing of Ni/BNi-2 couples. ». *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, p. 2074-2080.
- Ruiz-Vargas, J., N. Siredey-Schwaller, N. Gey, P. Bocher, et A. Hazotte. 2013b. « Microstructure development during isothermal brazing of Ni/BNi-2 couples ». *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, n° 1, p. 20-29.
- SAE. 2002. « Norme AMS 2675G ».
- Schnell, A., A. Stankowski, et E. deMarcos. 2006. « A study of the diffusion brazing process applied to the single crystal superalloy CMSX-4 ». *ASME Turbo Expo, Vol 4*, p. 949-961.
- Schnell, A. 2004. « A study of the diffusion brazing process applied to the single crystal superalloy CMSX-4 ». PhD thesis, 136 p.
- Schwartz, A., Mukul Kumar, et Brent Adams. 2000. « Electron Backscatter Diffraction in Materials Science (EBSD) ». p. 1-20 and 81-95.
- Schwartz, M. M., 1987. *Brazing*. Metals Park, Ohio : Metals Park, Ohio : ASM International.
- Serra, J. 1982. « Image Analysis and Mathematical Morphology ». p. 258.
- Shapiro, S. et J.A. Ford. 1965. ». *Trans Metall. Soc. AIME*, vol. 233, p. 334-341.
- Sims, C., N.S. Stoloff, et W.C. Hagel, 1987. Medium : X ; Size : Pages : 635 p.
- Sinclair, C. W., G. R. Purdy, et J. E. Morral. 2000. « Transient liquid-phase bonding in two-phase ternary systems ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, n° 4, p. 1187-1192.
- Tokunaga, T., K. Nishio, et M. Hasebe. 2001. « Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Si-B system ». *J. Ph. Equil.*, vol. 22, n° 3, p. 291-299.
- Tuah-Poku, I., M Dollar, et T. B. Massalski. 1988. « A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint ». *Metall. Trans. A*, vol. 19A, p. 675-686.
- Turq, P. et Jean-Pierre Simonin. 1990. « Mesure des coefficients de diffusion ».
- Turriff, D. M., S. F. Corbin, et M. Kozdras. 2010. « Diffusional solidification phenomena in clad aluminum automotive braze sheet ». *Acta Mater.*, vol. 58, n° 4, p. 1332-1341.
- Verduzco, J. A., J. González-Sánchez, V. H. Verduzco, J. Solás, et J. Lemus-Ruiz. 2010. « Microstructure and electrochemical properties of the bonding zone of AISI 316L steel joined with a Fe-based amorphous foil ». *J. Mat. Pro. Techn.*, vol. 210, n° 8, p. 1051-1060.

- Wang, W., Sanhong Zhang, et Xinlai He. 1995. « Diffusion of boron in alloys ». *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n° 4, p. 1693-1699.
- Wu, X., R. S. Chandel, et Hang Li. 2001. « Evaluation of transient liquid phase bonding between nickel-based superalloys ». *Journal of Materials Science*, vol. 36, n° 6, p. 1539-1546.
- Yuan, X., Chung Yun Kang, et Myung Bok Kim. 2009. « Microstructure and XRD analysis of brazing joint for duplex stainless steel using a Ni-Si-B filler metal ». *Materials Characterization*, vol. 60, n° 9, p. 923-931.