

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Université Amar Telidji – Laghouat

Faculté Technologie

Département Génie Mécanique



Mémoire de Magister

Présenté par Monsieur :

Moussa BAAMARA

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie Mécanique

Option : Sciences Des Matériaux

Thème

Modélisation de la cinétique de croissance des borures élaborés sur un acier inoxydable 316L

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>MEDJELLED Ahmed</i>	Professeur	Univ. de Laghouat	Président
<i>BENHORMA Hadj Aïssa</i>	Professeur	Univ. de Laghouat	Examineur
<i>KAOUKA Alaa Eddine</i>	Maître de Conférences «B»	Univ. de Laghouat	Examineur
<i>ALLAOUI Omar</i>	Professeur	Univ. de Laghouat	Encadreur
<i>RAYANE Karim</i>	Maître de Conférences «B»	Univ. de Laghouat	Co- Encadreur

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie avec grand plaisir :

Aux êtres les plus tendres à mes yeux et les plus chers à mon cœur, Mes chers parents, pour leurs soutiens durant toutes mes années d'études, « Je prie Dieu pour qu'il vous prête longue vie et bonne santé ».

A la mémoire de mes grands parents.

A ma grande mère.

A Mes chères Sœurs et Frères, à qui je souhaite beaucoup de succès dans leurs vies.

A Ma chère femme.

A Mes très chères enfants.

A tous mes oncles, neveux, nièces et cousins.

A Toute les membres de ma grande famille sans exception.

A tous mes amis et amies surtout mes collègues de ma promotion, qui ont une place spéciale dans ma vie et à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite.

A tous mes enseignants de l'école primaire jusqu'à l'université.

A celles et ceux qui m'ont porté et supporté au sens propre comme au figuré.

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

A toute personne que j'ai omis de citer.

Remerciements

Louanges à Allah qui, par sa bienfaisance, a permis et facilité la réalisation et l'achèvement de ce travail dans les meilleures conditions. Aussi, je souhaite faire ces remerciements en suivant les recommandations du prophète, que la paix et le salut soient sur lui, qui a dit : "Celui qui ne remercie pas les hommes ne remercie pas Allah".

Nous remercions tout d'abord Dieu, le tout puissant qui nous a guidé vers le bon chemin de la lumière et du savoir et qui nous a fourni la santé, l'aide, le courage, la volonté et la confiance nécessaires pour réaliser ce travail.

Mes plus vifs premiers remerciements vont naturellement à mes encadrants, car par votre soutien, vous m'avez donné des bases suffisamment solides pour me sentir capable d'affronter le vaste monde de la recherche.

Donc, je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à mon encadreur, Monsieur le Professeur ALLAOUI Omar, qui tout au long de ces années, m'a suivi et encouragé. Je tiens à le remercier pour son écoute et sa patience et pour la très grande liberté qu'il m'a accordée dans la conduite de ce travail. Les discussions que nous avons eues et les précieux conseils qu'il m'a prodigués se sont toujours révélés fructueux et formateurs. Pour tout cela, je tiens à lui témoigner toute ma gratitude et mon profond respect.

Je remercie aussi chaleureusement mon Co-encadreur Monsieur RAYANE Karim , Maître de conférences et Chef de centre de réseaux à l'université Amar Telidji -Laghouat, pour sa grande disponibilité, sa gentillesse, sa patience, sa vivacité d'esprit, son humour et son immense sagesse, mêlée d'une grande modestie, ainsi que son impétuosité et sa grande maîtrise du sujet m'ont permis de prendre les bonnes directions dans ce labyrinthe qu'est le mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui ont mobilisé leur temps et leurs compétences pour examiner et améliorer ce travail, non seulement par des remarques enrichissantes mais aussi par les très riches discussions qui en ont découlé.

Je voudrais dire un immense merci à Monsieur MEDJELLED Ahmed, Professeur à l'université Amar Telidji –Laghouat pour avoir assuré la présidence du jury. Je lui exprime mes profonds regrets.

Le fait que Messieurs BENHORMA Hadj Aissa, Professeur à l'université Amar Telidji –Laghouat et KAOUKA Ala Eddin, Maître de conférences à l'université Amar Telidji –Laghouat, ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

Je n'oublie pas aussi de remercier vivement tous les enseignants de département génie mécanique, ainsi que son personnel, surtout Monsieur MEHOUBI Chrif pour leur soutien moral durant toute cette période de magister.

Que tous mes collègues de poste de graduation et toute l'équipe de centre de réseaux surtout monsieur BENAIDJA Nouredinne et monsieur SAHRAOUI Omar, trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements pour leur amitiés et gentillesse.

Je remercie chaleureusement mes parents qui m'ont beaucoup aidé matériellement et moralement, depuis mon enfance jusqu'à ce que je suis arrivé à ce point là, sans oublier aussi mes sœurs, mes frères, ma femme, mes enfants et tous les membres de ma famille.

Enfin, nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de quelque manière que ce soit à l'aboutissement de ce travail. Qu'ils trouvent ici, le témoignage de notre profonde reconnaissance.

Résumé

Ce travail vise à développer les premières étapes de la modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées, formées sur la surface de l'acier inoxydable 316L, en rappelons que la formation de ces couches se fait par la boruration, qui est la diffusion d'atome de Bore sur la surface de substrat sous l'effet de température qui comprise entre 800°C et 1000°C. Les travaux empiriques montrent la présence des couches de Fe_2B et FeB et des autres apparences comme : Ni_3B , Ni_2B , Cr_2B , NiB et CrB , suite à l'analyse de rayons X. Il est dans ce sens que nous illustrons les phases qui correspondent à chaque pourcentage des éléments de l'acier d'une part et avec l'atome de Bore d'autre part, et nous prenons en compte les pourcentages qui ont une valeur élevée, on notera en particulier le Chrome et Nickel, et ce par l'utilisation de logiciel ThermoCalc®, on a calculé aussi certaines valeurs thermodynamique de ces phases. Nous traitons également la simulation dans logiciel DICTRA®, qui est l'un des logiciels de simulation de transformation contrôlée par diffusion. On suppose l'existence d'une phase avec une variation de températures (800°C, 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C) et des durées de boruration (1/2h, 1h, 2h, 4h, 6h et 8h). On a remarqué l'accord avec les résultats expérimentaux aux températures 800°C et 850°C et pour un temps déterminé à 900°C, équivalent à une heure, après nous observons la divergence des valeurs entre l'expérimentale et la simulation. Nous sommes revenus sur les causes et à la considération de la formation d'une phase, et la non considération des autres éléments constituant l'acier 316L, qui peuvent également jouer un rôle, ainsi que la particularité de logiciel DICTRA®, qui ne se considère pas la stœchiométrie des phases.

Mots-clés : Borures, cinétique de croissance, boruration, ThermoCalc®, DICTRA®.

Abstract

This work aims at developing the first stages of the modelling of the growth kinetics of boride layers, forming at the surface of 316L stainless steel; we recall that the formation of these layers by boriding, which is the diffusion of Boron atom on the surface of the substrate, at a high temperature between 800°C and 1000°C. The empirical work shows the presence of the layers of Fe_2B and FeB and the other appearances like Ni_3B , Ni_2B , Cr_2B , NiB and CrB , following the X-ray analysis, it is in this sense that we illustrate the corresponding phase, each percentage of the elements of steel on the one hand and with the Boron atom on the other hand, and we take into account the percentage which have a high value of this steel, notably Chromium and Nickel, this by the use of ThermoCalc® software, we have also been calculated some thermodynamic values of these phases. We also treat simulation in software DICTRA®, which is one of the software that performs diffusion-controlled transformation simulation, we assume the existence of one phase with a temperature variation (800°C, 850°C, 900°C, 950°C and 1000°C) and boriding times (1/2h, 1h, 2h, 4h, 6h and 8h), the agreement with the experimental results at temperatures of 800°C and 850°C and for a determined time of 900°C, equivalent to one hour, after observing the divergence of values between experimental and simulation, we returned the causes to the consideration of the formation of one phase, and not token of the other elements constituting 316L steel, which may also play a role, as well as the particularity of DICTRA® software, which does not consider itself to be stoichiometric of the phases.

Key words: Borides, growth kinetics, boriding (boronizing), ThermoCalc®, DICTRA®.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى وضع الخطوات الأولى لعملية النمذجة لسرعة تشكيل طبقات البوريد على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ 316 ل. ولتذكير فإن هذه الطبقات تتشكل بواسطة عملية انتشار ذرة البور فوق سطح الفولاذ بفعل الحرارة التي تتراوح ما بين 800°م و 1000°م. من خلال الأعمال التجريبية تبين وجود طبقات من البوريد Fe_2B و FeB و ظهور أخرى مثل Ni_3B , Ni_2B , Cr_2B , NiB و CrB عن طريق التحليل بالأشعة السينية X , فمن هذا المنطلق عمدنا إلى تبين الأطوار التي تتكون مع مختلف أجزاء الفولاذ من جهة ومع ذرة البور من جهة أخرى, و أخذنا بعين الاعتبار الأجزاء التي لها نسبة عالية في هذا الفولاذ ونخص بالذكر الكروم و النيكل, و ذلك باستعمال برنامج التيرموكالك , وكذا حسبنا مختلف القيم الترموديناميكية لهذه الأطوار. قمنا أيضا بعملية التحاكي في برنامج الديكترا الذي يعتبر من البرامج التي تقوم بعملية المراقبة لتحولات عن طريق الانتشار, إذن افترضنا وجود طور واحد و أخذنا درجات حرارة مختلفة (800°م, 850°م, 900°م, 950°م و 1000°م) و غيرنا أيضا في وقت عملة انتشار ذرة البور ب(1/2 س, 1 س, 2 س, 4 س, 6 س و 8 س), لاحظنا توافق النتائج مع التجربة العملية في درجات حرارة 800°م و 850°م و لوقت معين في درجة 900°م المقدر بساعة, بعد ذلك أصبح هناك تباعد بين القيم العملية و قيم المحاكاة, أرجعنا أسباب ذلك لاعتبار وجود طور واحد, في تشكيل طبقات البوريد و عدم أخذنا لقيم الأجزاء الأخرى المشكلة للفولاذ 316 ل, وكذا عدم اعتبار قيم أطوار الستوكيوميتري من طرف برنامج الديكترا.

الكلمات المفتاحية : البوريد, الحركة المتزايدة, انتشار البور, التيرموكالك, الديكترا.

Liste des figures

N° de figure	Désignation	page
Figure 1.1 :	Procédés de traitements de surface	3
Figure 1.2 :	Critère de choix d'une procédure de traitement de surface	4
Figure 1.3 :	Couche monophasée Fe ₂ B	8
Figure 1.4 :	Couche biphasée Fe ₂ B et FeB	8
Figure 1.5 :	Diagramme de l'emballage d'une seule partie géométrique dans une boîte de boruration avec des poudres	11
Figure 1.6 :	Effet des éléments d'alliage en acier sur l'épaisseur de couche de borure	15
Figure 1.7 :	Représentation des étapes de croissance des cristaux de Fe ₂ B : Étape 1 : Croissance sur la surface métallique ; Étape 2 : Croissance à l'intérieur suivant les orientations préférées (002) Étape 3 : Croissance menée en profondeur suivant la direction [001]	16
Figure 1.8 :	a) Effet de la température et le temps de boruration par poudre sur l'épaisseur de la couche borurée dans un acier à faible teneur en carbone. b) Les relations entre l'épaisseur de couche de borure et le temps des aciers borurrés 1000°C avec pâte (B ₄ C-Na ₂ B ₄ O ₇ -Na ₃ AlF ₆)	16
Figure 1.9 :	Micrographes des borures formés sur e l'acier inoxydable 316L après boruration :(a) à 1148 °K pour 8 h et (b) à 1223 °K pour 8 h	17
Figure 1.10 :	Diffractogramme des rayons X d'un acier inoxydable 316L à : a) 800 °C pendant 2 heures b) 900 °C pendant 6 heures c) 1000 °C pendant 10 heures	17
Figure 1.11 :	Mesure de l'épaisseur moyenne des couches borurées à partir de moyennes	18
Figure 1.12 :	Mesure de l'épaisseur des couches borurées à partir de surface	19
Figure 2.1 :	Principaux aciers inoxydables austénitiques au Cr-Ni(Mo) dérivés de la nuance 304	29
Figure 2.2 :	Domaines d'applications de l'acier inoxydable AISI 316 L	32
Figure 2.3 :	Distribution de l'énergie d'agitation thermique des atomes d'un corps. - N est le nombre d'atomes ayant une énergie E. - T ₁ température correspond à une énergie moyenne E ₁ . - T ₂ température correspond à une énergie moyenne E ₂ .	33
Figure 2.4 :	Mécanisme de la diffusion lacunaire	34
Figure 2.5 :	Mécanisme de la diffusion interstitielle	34
Figure 2.6 :	La variation de la concentration C _x de l'espèce diffusant au cours du différents temps t ₁ , t ₂ et t ₃ établit à trois temps	37
Figure 2.7 :	Variation des coefficients de diffusion en fonction de la température	38
Figure 2.8 :	Profil de concentration suivant les paramètres C ₀ , C _s	40
Figure 3.1 :	Variétés allotropiques du fer pur	42
Figure 3.2 :	Système métastable dans l'état 1 : si une énergie d'activation perturbe le système, il franchit le seuil 2 et passe à l'état 3 (stable)	44
Figure 3.3 :	Diagramme d'équilibre Fer-Chrome (Fe-Cr) et détail de la boucle γ	45
Figure 3.4 :	Influence du carbone et de l'azote sur la boucle du diagramme Fe-Cr	45
Figure 3.5 :	Diagramme Fe-Cr en dessous de 850°C	46
Figure 3.6 :	Diagramme d'équilibre Fer-Nickel (Fe- Ni)	46
Figure 3.7 :	Diagramme d'équilibre Nickel-Chrome (Ni - Cr)	48
Figure 3.8 :	Diagramme d'équilibre Chrome-Bore (Cr - B)	49
Figure 3.9 :	Diagramme d'équilibre Nickel-Bore (Ni - B)	50
Figure 3.10 :	Diagramme d'équilibre Fer-Bore (Fe - B)	51

Figure 3.11 :	Diagramme de solubilité de bore dans le fer	52
Figure 3.12 :	Système ternaire en représentation isotherme	53
Figure 3.13 :	Représentation spatiale de diagramme ternaire	53
Figure 3.14 :	Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique γ en fonction de la teneur en nickel	54
Figure 3.15 :	Section du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni a) à 650°C, b) à 700°C, c) à 1000°C.	55
Figure 3.16 :	Section isotherme du système Fe-Cr-B calculée a) à 900°C, b) à 700°C	56
Figure 3.17 :	Projection des liquidus dans le système ternaire Fe-Cr-B	57
Figure 3.18 :	Section isotherme du système Fe-Ni-B calculée a) à 800°C, b) à 925°C	57
Figure 3.19 :	Section isotherme du système Ni-Cr-B calculée : a) à 800°C, b) à 1000°C.	58
Figure 3.20 :	Section isotherme du système Ni-Cr-B calculée à 1000°C par Li-Mie PAN	58
Figure 4.1 :	Les différentes concentrations pour Fe ₂ B monocouche	64
Figure 4.2 :	Les différentes concentrations pour Fe ₂ B monocouche	66
Figure 4.3 :	Représentation des concentrations de bore pour couche biphasique	71
Figure 4.4 :	Représentation des concentrations de bore pour couche Fe ₂ B/FeB	73
Figure 4.5 :	Schématisation des limites de concentration de bore pour couche Fe ₂ B/FeB	73
Figure 4.6 :	Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée	74
Figure 5.1 :	Appareils de préparation des échantillons: a) Tronçonneuse de découpage, b) Polisseuse	76
Figure 5.2 :	a) Disposition d'échantillon à l'intérieur du creuset, b) Four électrique	77
Figure 5.3 :	Balance de marque OHAUS de précision 0.001g	77
Figure 5.4 :	Microscope optique de type LIECA DMLM	78
Figure 5.5 :	Microscope électronique à balayage (TESCAN Easy Probe)	78
Figure 5.6 :	Diffractomètre (PHILIPS XPERT)	79
Figure 5.7 :	Micrographies d'échantillons borurés : a) Microscopie Optique ; b) Microscopie Electronique à Balayage	79
Figure 5.8 :	Diffractogrammes des rayons X d'un acier 316L boruré, a) à 800°C pendant 8h, b) à 900°C pendant 8h, c) à 1000°C pendant 2h.	80
Figure 5.9 :	Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien : a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C, d) à 950°C et e) à 1000°C	80
Figure 5.10 :	Variation de l'épaisseur des couches borurées en fonction du temps : a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C.	81
Figure 5.11 :	Variation de $\ln D$ en fonction de $1/T$ pour un temps de maintien de 2h	81
Figure 5.12 :	Mode graphique de ThermoCalc	82
Figure 5.13 :	Mode console de ThermoCalc	82
Figure 5.14 :	a) Diagramme d'équilibre Fe-Cr, b) Présentation de phases aux différentes températures à 17%w de Cr	85
Figure 5.15 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-Cr, a) à 800°C, b) à 1000°C	85
Figure 5.16 :	a) Diagramme d'équilibre Fe-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 12%w de Ni	86
Figure 5.17 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-Ni, a) à 800°C, b) à 1000°C	86
Figure 5.18 :	a) Diagramme d'équilibre Cr-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 12% w de Ni	87
Figure 5.19 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Cr-Ni, a) à 800°C, b) à 1000°C	87

Figure 5.20 :	a) Diagramme d'équilibre Cr-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 17%w de Cr	88
Figure 5.21 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Ni-Cr, a) à 800°C, b) à 1000°C	88
Figure 5.22 :	a) Diagramme d'équilibre Cr-B, b) Présentation de phases aux différentes températures à 8.83 et 16.23 %w de B	89
Figure 5.23 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Cr-B, a) à 800°C, b) à 1000°C	89
Figure 5.24 :	a) Diagramme d'équilibre Ni-B, b) Présentation de phases aux différentes températures à 8.83 et 16.23 %w de B	90
Figure 5.25 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Ni-B, a) à 800°C, b) à 1000°C	90
Figure 5.26 :	a) Diagramme d'équilibre Fe-B, b) Présentation de phases aux différentes températures	92
Figure 5.27 :	Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-B, a) à 800°C, b) à 1000°C	92
Figure 5.28 :	Présentation de phase dans le système Fe-Cr-Ni, à 12%w de Ni et 17%w de Cr, a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C, d) à 950°C et e) à 1000°C.	93
Figure 5.29 :	Présentation des phases dans le système Fe-Cr-B, à 17%w de Cr, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.	94
Figure 5.30 :	Présentation des phases dans le système Fe-Ni-B, à 12%w de Ni, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.	96
Figure 5.31 :	Présentation des phases dans le système Cr-Ni-B, à 12%w de Ni, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.	98
Figure 5.32 :	Présentation des phases dans le système Ni-Cr-B, à 17%w de Cr, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.	100
Figure 5.33 :	L'épaisseur obtenue (distance) par la boruration (variation de pourcentage de bore) pour une durée de boruration et une température donnée (800°C).	103
Figure 5.34 :	Variation de l'épaisseur au cours de la boruration suite aux changements des températures et durée de boruration avec une valeur de 8.83%w de B.	104
Figure 5.35 :	Variation de l'épaisseur de la couche borurée vs la température et le temps	105
Figure 5.36 :	Variation de l'épaisseur de la couche borurée suite aux changements des températures et des temps de maintiens à une valeur de 16.23%w de B	105
Figure 5.37 :	Variation de l'épaisseur de la couche vs la température et le temps à B=16.23%w.	106
Figure 5.38 :	Comparaison de variation d'épaisseur de la couche borurée pour une valeur de B=8.83%w et B=16.23%w, a) à 800°C et b) à 850°C.	106
Figure 5.39 :	Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=800°C	107
Figure 5.40 :	Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=850°C	107
Figure 5.41 :	Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=900°C.	108
Figure 5.42 :	Variation de l'épaisseur au carré de la couche borurée vs la température et le temps.	109
Figure 5.43 :	Variation de Ln D en fonction de 1/T de la couche borurée pour les différentes températures avec une durée de maintien de 2 heures.	109

Liste des tableaux

N° Tableau	Désignation	page
Tableau 1.1 :	Micro-dureté et les différentes couches formées lors du traitement de boruration sur différents substrats	7
Tableau 1.2 :	Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer	13
Tableau 1.3 :	Exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées	20
Tableau 2.1 :	Quelques applications des aciers inoxydables	23
Tableau 2.2 :	Principales propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques	26
Tableau 2.3 :	Principales propriétés physiques des aciers inoxydables martensitiques	27
Tableau 2.4 :	Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austéno-ferritiques	27
Tableau 2.5 :	Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques	28
Tableau 2.6 :	Les différentes dénominations d'acier inoxydable 316L	30
Tableau 2.7 :	Composition chimique % massique de l'acier inoxydable 316L	30
Tableau 2.8 :	Caractéristiques mécaniques et physiques de l'acier inoxydable 316L	31
Tableau 2.9 :	Valeurs de la fonction erreur	39
Tableau 3.1 :	Les différentes phases et ses variations stœchiométriques	47
Tableau 3.2 :	Quelques phases de système Cr-Ni	48
Tableau 3.3 :	Types des réactions à des températures données	49
Tableau 3.4 :	Les réactions invariables aux concentrations de chaque phase	50
Tableau 3.5 :	Solubilité du bore dans le fer à différentes températures	51
Tableau 3.6 :	Les réactions invariables des phases du système Fe-B	52
Tableau 3.7 :	Résumé de calcul expérimental pour les trois phases d'équilibre dans le système Fe-Cr-B	55
Tableau 3.8 :	Résumé des différents types de réactions dans le système Fe-Cr-B	56
Tableau 5.1 :	Composition en % massique de l'acier inoxydable 316L	76
Tableau 5.2 :	Les phases à 17%w Cr et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-Cr	85
Tableau 5.3 :	Les phases à 12% w de Ni et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-Ni	86
Tableau 5.4 :	Les phases à 12% de Ni et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-Ni	87
Tableau 5.5 :	Les phases à 17%w de Cr et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-Cr	88
Tableau 5.6 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-B à 8.83%w de B	89
Tableau 5.7 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-B à 16.23%w de B	90
Tableau 5.8 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-B à 8.83%w de B	91
Tableau 5.9 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-B à 16.23%w de B	91
Tableau 5.10 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-B à 8.83%w de B	92
Tableau 5.11 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-B à 16.23%w de B	92
Tableau 5.12 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Ni-Cr, aux différentes températures et à 12%w de Ni et 17%w de Cr	94
Tableau 5.13 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Cr-B, aux différentes températures à 17%w de Cr et 8.83%w et 16.23%w de B	95

Liste des tableaux

Tableau 5.14 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Ni-B, aux différentes températures à 12%w de Ni et 8.83%w et 16.23%w de B	97
Tableau 5.15 :	Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Cr-Ni-B, aux différentes températures à 17%w de Cr, 12%w de Ni et 8.83%w et 16.23%w de B	99
Tableau 5.16 :	Epaisseur obtenu par DICTRA aux différentes températures et différents temps	104
Tableau 5.17 :	Epaisseur obtenu par DICTRA à B=16.23%w, aux différentes températures et aux différents temps	105
Tableau 5.18 :	Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par DICTRA® à 800°C.	106
Tableau 5.19 :	Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par Dictra®, à 850°C	107
Tableau 5.20 :	Comparassent entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par DICTRA® à T=900°C	108
Tableau 5.21 :	Epaisseur au carré par DICTRA® aux différentes températures et différents temps	109
Tableau 5.22 :	Comparaison de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion de divers travaux	110

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé & Abstract & ملخص	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Sommaire	
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Le Traitement de Boruration	
1.1 Introduction	3
1.2 Traitement de surface	3
1.3 Traitement thermochimique “de diffusion”	4
1.3.1 Principe de traitement thermochimique	4
1.3.2 Propriétés recherchées	6
1.3.3 Différents types de traitement thermochimique	6
1.4 Traitement de boruration	6
1.4.1 Définition de boruration	6
1.4.2 Processus de boruration	8
1.4.3 Procédures de boruration	8
1.4.3.1 Boruration par voie gazeuse	8
1.4.3.2 Boruration par voie liquide	9
1.4.3.2.1 Boruration chimique dans le bain des sels fondus	9
1.4.3.2.2 Boruration électrochimique dans le bain de sels fondus	9
1.4.3.3 Boruration par voie solide	10
1.4.3.3.1 Boruration avec des pâtes	10
1.4.3.3.2 Boruration avec des poudres	10
1.4.3.3.3 Mécanisme de boruration par voie solide	11
1.4.3.4 Autre techniques de boruration	12
1.4.3.4.1 Boruration au plasma	12
1.4.3.4.2 Boruration à plusieurs éléments	12
1.4.4 Propriétés et caractéristiques des couches borures	13
1.4.5 Influence des éléments sur la boruration	14
1.4.5.1 Le carbone	14
1.4.5.2 Le chrome	14
1.4.5.3 Le nickel	14
1.4.5.4 Le molybdène	14
1.4.5.5 Le silicium et aluminium	14
1.4.5.6 Le manganèse	15
1.4.6 Cinétique de croissance des couches borurées et mesure d'épaisseur	15
1.4.6.1 Cinétique de croissance des couches	15
1.4.6.2 Mesure de l'épaisseur des couches borurées	18
1.4.7 Les avantages et les inconvénients de boruration	19
1.4.7.1 Les avantages	19
1.4.7.2 Les inconvénients	19
1.4.8 Applications industrielle de la boruration	20
Chapitre 2 : Aciers inoxydables et phénomène de Diffusion	
2.1 Introduction	21
2.2 Acier inoxydable	21
2.2.1 Historique des aciers inoxydables	21
2.2.2 Définition	22
2.2.2.1 Eléments alphagènes	23
2.2.2.2 Eléments gammagènes	24
2.2.3 Classification des aciers inoxydables	25

2.2.3.1	Aciers ferritiques	25
2.2.3.2	Aciers martensitiques	26
2.2.3.3	Aciers austéno-ferritiques « Duplex »	27
2.2.3.4	Aciers austénitiques	28
2.2.4	Acier inoxydable 316L	29
2.2.4.1	Normalisations et composition chimiques	30
2.2.4.1.1	Dénominations	30
2.2.4.1.2	Composition chimiques	30
2.2.4.2	Propriétés et caractérisation de l'acier inoxydable 316L	30
2.2.4.3	Application industrielle de l'acier inoxydable	31
2.3	Phénomène de la Diffusion à l'état solide	32
2.3.1	Définition	32
2.3.2	Mécanismes de la Diffusion	33
2.3.2.1	Mécanisme lacunaire	34
2.3.2.2	Mécanisme interstitiel	34
2.3.3	Lois de la Diffusion	35
2.3.3.1	Première loi de Fick	35
2.3.3.2	Deuxième loi de Fick	36
2.3.3.3	Loi d'Arrhénius et effet de la température sur le coefficient de diffusion	37
2.3.3.4	Solution deuxième loi de Fick	38
2.3.3.5	Gain de masse	39
2.3.3.6	Cas d'étude	39
Chapitre 3	Systèmes d'équilibres des aciers inoxydables en présence de bore	
3.1	Introduction	41
3.2	Système d'équilibre (diagramme de phases)	41
3.2.1	Définition	41
3.2.2	Notions de base	42
3.2.3	Système d'équilibre binaire	44
3.2.3.1	Diagramme Fer-Chrome (Fe-Cr)	44
3.2.3.2	Diagramme Fer-Nickel (Fe-Ni)	46
3.2.3.3	Diagramme Chrome-Nickel (Cr-Ni)	47
3.2.3.4	Diagramme Chrome-Bore (Cr-B)	48
3.2.3.5	Diagramme Nickel -Bore (Ni-B)	49
3.2.3.6	Diagramme Fer-Bore (Fe-B)	51
3.2.4	Diagramme d'équilibre des alliages ternaires	52
3.2.4.1	Lecture d'un diagramme de phases ternaire	53
3.2.4.2	Diagramme Fer-Chrome-Nickel (Fe-Cr-Ni)	54
3.2.4.3	Diagramme Fer-Chrome- Bore (Fe-Cr-B)	55
3.2.4.4	Diagramme Fer-Nickel- Bore (Fe-Ni-B)	57
3.2.4.5	Diagramme Chrome-Nickel-Bore (Cr-Ni-B)	58
Chapitre 4	Modélisation et modèles existants	
4.1	Introduction	59
4.2	Définitions de la modélisation scientifique	59
4.3	Classes et structures de modèles	60
4.4	Intérêts de la modélisation scientifique	61
4.5	Définition et objectifs de la simulation	62
4.5.1	Définitions	62
4.5.2	Objectifs	62
4.6	Modèle monocouche	62
4.6.1	Modèle monocouche par Keddami	62
4.6.2	Deuxième modèle monocouche par Keddami et al	64
4.6.3	Modèle monocouche par Mebarek et al	66
4.7	Modèle bicouches	69
4.7.1	Bicouche par Keddami et al	69
4.7.2	Bicouche par Campos-Silva et al	71

4.8	Modélisation de la cinétique de croissance des couches	74
Chapitre 5 :	Etude expérimentale, résultats et discussion	
5.1	Introduction	76
5.2	Acier utilisé	76
5.3	Préparation des échantillons pour la boruration	76
5.4	Traitement de boruration	76
5.5	Technique de mesure et observation métallographique	77
5.5.1	La pesée	77
5.5.2	Observation métallographique	77
5.5.2.1	Observation Microscope Optique	78
5.5.2.2	Observation Microscope Electronique à Balayage	78
5.5.2.3	Diffraction des rayons X	78
5.6	Les résultats obtenus par différentes techniques	79
5.6.1	Observations au Microscope Optique et Microscope Electronique à Balayage	79
5.6.2	Diffraction des rayons X	79
5.6.3	Gain de masse	80
5.6.4	Epaisseur des couches borurées suivant le gain de masse	81
5.6.5	Détermination de l'énergie d'activation et coefficient de diffusion	81
5.7	Logiciel ThermoCalc® et diagrammes des phases	82
5.7.1	Généralités	82
5.7.2	Logiciel ThermoCalc®	82
5.7.3	Tracés des diagrammes des phases	83
5.7.3.1	Etablissement du programme et tracé des diagrammes d'équilibres binaires	83
5.7.3.2	Résultats et discussion	84
5.7.3.2.1	Diagramme Fe-Cr	84
5.7.3.2.2	Diagramme Fe-Ni	86
5.7.3.2.3	Diagramme Cr-Ni	87
5.7.3.2.4	Diagramme Ni-Cr	88
5.7.3.2.5	Diagramme Cr-B	88
5.7.3.2.6	Diagramme Ni-B	90
5.7.3.2.7	Diagramme Fe-B	91
5.7.3.3	Etablissement du programme et tracé des diagrammes d'équilibres ternaires	93
5.7.3.4	Résultats et discussion	93
5.7.3.4.1	Diagramme Fe-Cr-Ni	93
5.7.3.4.2	Diagramme Fe-Cr-B	94
5.7.3.4.3	Diagramme Fe-Ni-B	96
5.7.3.4.4	Diagramme Cr-Ni-B	98
5.7.3.4.5	Diagramme Ni-Cr-B	100
5.8	Définition de logiciel DICTRA et traçage de courbes suivant la diffusion de Bore	101
5.8.1	Définition de logiciel DICTRA®	101
5.8.2	Etablissement du programme et tracer les courbes	101
5.8.3	Résultats et discussion suivant l'expérimental	103
5.8.3.1	Cinétique de croissance des couches borurées	103
	Conclusion Générale	111
	Références Bibliographiques	113
	Annexes	126

Introduction générale

L'évolution économique et technologique augmente d'une façon remarquable, ces évolutions exigent des consommations très importantes en énergie, dues essentiellement aux matériaux utilisés, pour permettre de réduire cette consommation et pour la satisfaction de nos besoins en matière par exemple de la sécurité et de la conformité. Cela impose un développement et/ou amélioration au niveau des matériaux, impliquant la naissance de nouveaux concepts [1], offrant des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes, donc, la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques, mécaniques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce, quels que soient les domaines d'application considérés (biomatériaux, microélectronique, matériaux émergents et de contact, etc.).

L'argument principal derrière cette recherche est lié aux aspects économiques (coûts), et environnementale, qui poussent à l'acquisition des moyens propres à ces arguments. Dans l'industrie surtout mécanique, l'idée d'avoir des pièces plus résistantes à : l'usure, la corrosion, la fatigue, ..., cela conduit à développer des procédés plus avantageux et moins coûteux, on cite par exemple le traitement de surface, l'un des procédés qui permet d'avoir une fiabilité de la résistance des différentes pièces aux milieux agressifs.

Parmi ces traitements, la boruration est un traitement thermochimique de surface, connu depuis 1895 et utilisé dans les applications industrielles vers les années 70 dans plusieurs pays [2]. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration qui contient trois composants, source de bore, activateur et le diluant, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufle pendant une durée suffisante de telle sorte que la température soit homogène à travers tout le volume de la poudre, l'intérêt de ce procédé qui sera l'objet du premier chapitre de ce travail, donne une bonne teneur à l'usure, à l'abrasion et une bonne résistance à la corrosion surtout dans les milieux à haute température.

L'application de ce traitement sur l'acier inoxydable 316L conduit encore plus à des améliorations des propriétés de résistance notamment l'usure et la corrosion. Cette application basée principalement sur le phénomène de la diffusion qui a été établi par Fick, en 1855 : elle exprime, un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal, ainsi que la définition d'une grandeur importante en physique ; le coefficient de diffusion intervient dans deux lois fondamentales, appelées lois de Fick, qui seront appliquées pour la modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées.

Introduction générale

Grâce à l'évolution des moyens informatiques connus de nos jours, la modélisation numérique est devenue aujourd'hui une étape incontournable dans le monde de l'industrie vu son rôle indispensable dans le développement et l'optimisation des procédés [3].

L'objectif du présent travail est une contribution aux travaux de recherche sur la modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées, suivant un phénomène de la diffusion du bore dans un acier inoxydable 316L, qui ne sont pas entamées et/ou riche par la littérature.

Le premier chapitre, dans notre travail, est un aperçu général sur le traitement de surface, plus particulièrement sur l'un des traitements thermochimiques de surface, c'est la boruration, ses différentes propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Nous allons établir la cinétique de croissance des couches borurées, les procédures de mesure d'épaisseur ainsi que leurs intérêts et utilisations dans le domaine industriel.

Le second chapitre est consacré aux études des aciers inoxydables notamment l'acier inoxydable AISI 316L et ses applications, ainsi qu'une étude sur le phénomène de la diffusion en général et les lois mathématiques qui gouvernent ce phénomène.

Dans le troisième chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur les systèmes d'équilibre (diagramme de phases) binaire et ternaire existant entre les éléments constituant des pourcentages importants de l'acier 316L avec le bore.

Le quatrième chapitre est parmi les parties essentielles de notre travail, dont lequel nous allons aborder la signification de la modélisation et les différents modèles existant pour la croissance des couches borurées.

Une présentation des techniques expérimentales et des résultats obtenus ainsi qu'une discussion, interprétation, comparaison et validation de ces résultats par rapport aux travaux réalisés préalables par d'autres chercheurs, seront l'objet du cinquième chapitre.

Enfin, on terminera par une conclusion générale rappelant la problématique étudiée, et résumant les principaux résultats obtenus et esquissant diverses recommandations et perspectives futures pour nos travaux.

1.1. Introduction

La partie bibliographie, de tout le manuscrit fera l'objet de ses premiers chapitres, dans lesquelles nous allons étaler l'état de l'art en relation avec le thème abordé dans ce mémoire. Nous commencerons par donner un aperçu général sur les traitements de surface et plus particulièrement sur l'un des traitements thermochimiques de surface «la boruration », en se focalisant sur ces procédures, leurs propriétés mécaniques, physiques et chimiques et l'influence de certains éléments sur ce traitement. Nous allons aborder aussi la cinétique de croissance des couches borurées et la mesure d'épaisseur ainsi que leurs intérêts et leurs utilisations dans le domaine industriel.

1.2. Traitements de surface

La surface du matériau est assez difficile à appréhender dans son ensemble. A chaque échelle, il interviendra un certain nombre de phénomènes, ainsi qu'un certain nombre de problèmes à résoudre. De nombreux matériaux ne peuvent pas remplir pleinement leur rôle sous forme massive :

- Soit on souhaite leur conférer des propriétés de surface spécifiques à l'application visée.
- Soit le milieu ambiant leur est nocif (usure, corrosion, etc.) [4].

L'expression « Traitements de surface » sous-entend l'ensemble des traitements réalisés à la surface d'une pièce par différents procédés qu'ils sont présentés dans la figure 1.1. Ces opérations de traitements est soit : mécanique, physique, chimique, soit électrochimique et ont pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

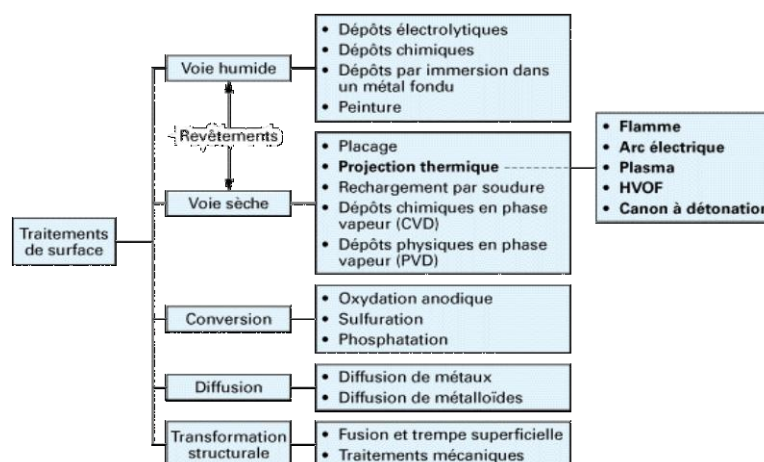


Figure 1.1: Procédés de traitements de surface [5].

Certains traitements de surface consistent à modifier la structure du matériau de base (appelée substrat) sur une profondeur plus ou moins importante. Il s'agit des transformations structurales, qui consistent à introduire des éléments étrangers dans le substrat, avec ou sans

formation de nouveaux composés : il s'agit des couches de conversion et des couches de conversion diffusée. D'autres, enfin, consistent à déposer un revêtement sur le substrat.

Généralement, ces modifications confèrent des propriétés particulières : sur le plan esthétique par exemple, un aspect brillant, mat, satiné, velours ou coloré est réalisé ; au plan technique, amélioration des capacités anticorrosion, antiusure, de dureté, de résistance aux frottements, de conductibilité, de soudabilité des pièces [6] et tenue en fatigue (résistance à l'amorçage des fissures) [7]. Le traitement peut encore conférer des propriétés optiques, magnétiques ou thermiques particulières.

Les traitements de surface ont des applications dans de très nombreux domaines, tels que l'automobile, l'aéronautique, l'ingénierie industrielle ou électrique, le sport, l'électronique, l'armement, etc., permettant l'amélioration de la qualité et des performances des pièces [6].

Le critère de choix d'une procédure de traitement de surface est basé sur plusieurs paramètres comme le montre la figure 1.2 ci-dessous.

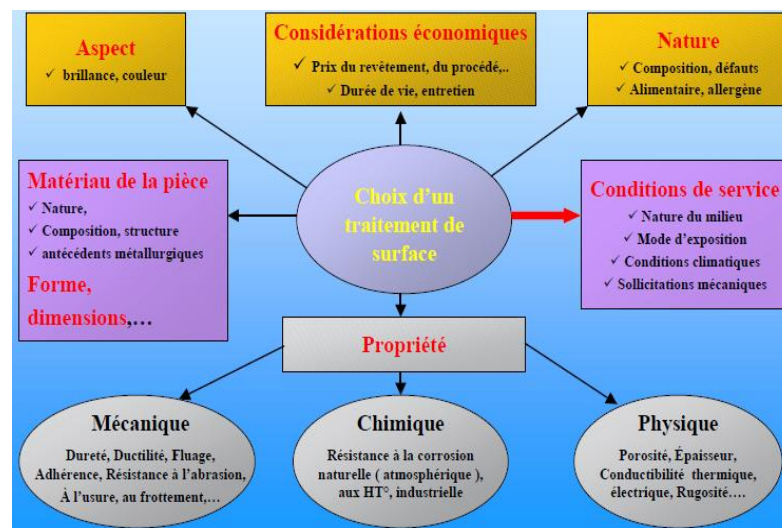


Figure 1.2 : Critère de choix d'une procédure de traitement de surface [8].

Nous nous intéressons dans ce qui suit aux traitements thermochimiques.

1.3. Traitements thermochimiques "de diffusion"

1.3.1. Principe de traitement thermochimique

On donne le nom de traitement thermochimique (connu aussi sous le nom de traitement de diffusion) à la saturation superficielle de l'acier ou d'un alliage en tel ou tel élément (par exemple : carbone, azote, bore, aluminium, chrome, etc.) ; par sa diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur porté, en général, à une température élevée, [9]. Pour enrichir la couche superficielle d'un métal par des atomes d'un autre élément qui soit métallique ou non,

on doit créer des conditions à la surface du métal qui doivent assurer le transport de ces atomes à partir de cette surface ou bien vers cette surface.

Le problème d'enrichir la couche superficielle d'un métal A par un autre métal B nécessite que certaines conditions doivent être remplies. Avant tout, il est nécessaire que le métal B doive être soluble dans le métal A à l'état solide [10]. Le pouvoir de diffusion d'un élément est caractérisé par son coefficient de diffusion et dépend de la température :

$$D = D_0 \exp^{-Q/RT} \quad (1)$$

Où :

- D : Coefficient de diffusion.
- D_0 : Facteur pré exponentiel indépendant de la température (m^2/s) (dépend du matériau).
- Q : Energie d'activation de diffusion de l'élément considéré (J/mol , cal/mol ou eV/atome).
- R : Constante des gaz (8.314 J/mol.K ou $5.192 \times 10^{-19} \text{ eV/mol.K}$)
- T : Température absolue (K).

Le traitement thermochimique consiste à chauffer une pièce jusqu'à la température donnée dans un milieu gazeux, liquide ou solide, qui dégage facilement l'élément de diffusion à l'état atomique, à maintenir sur cette température, puis à le refroidir. A la différence d'un traitement thermique, un traitement thermochimique change non seulement la structure de l'acier ou d'un alliage, mais aussi la composition chimique des couches superficielles, ce qui permet de modifier dans de plus larges limites ses propriétés [9].

Dans certains cas, il y a transfert (diffusion) des atomes de l'élément ajouté non seulement à la couche superficielle, mais aussi en profondeur du métal, lorsqu'il y a la saturation de la couche superficielle [10].

Un traitement thermochimique compte trois stades élémentaires :

1. Processus dont le siège est le milieu extérieur et qui assure le dégagement de l'élément diffusant à l'état atomique.
2. Contact des atomes d'élément diffusant avec la surface de la pièce et formation des liaisons chimiques (absorption).
3. Pénétration de l'élément saturant en profondeur dans le métal de base, c'est-à-dire, diffusion [9-11].

La saturation des solutions solides d'insertion (dans le cas des éléments de faibles diamètres atomiques), rend la diffusion plus rapide que la saturation des solutions solides de substitution (pour les atomes de grands diamètres).

La profondeur de pénétration est fonction de la température et de la durée de saturation, ainsi que de la concentration de l'élément diffusant à la surface [9].

1.3.2. Propriétés recherchées :

Le traitement thermochimique a pour le but de modifier certaines caractéristiques mécaniques et/ou améliorer certaines propriétés physique - chimique de surface, on cite par exemple :

- Augmentation de la dureté de surface (augmentation de la tenue à l'usure par abrasion)
- Diminution du coefficient de frottement (résistance à l'usure par frottement, grippage)
- Augmentation de la résistance à la corrosion.
- Augmentation de la résistance en fatigue (augmentation de la tenue en fatigue, fatigue superficielle et fretting), ...

1.3.3. Différents types de traitement thermochimique

Par diffusion des métaux (le chrome « Cr », l'aluminium « Al », le niobium « Nb », le titane « Ti »,...) ou des métalloïdes (le carbone « C », le bore « B », l'azote « N », le soufre « S »,...) dans un milieu associé au traitement thermochimique, on distingue les différents types de traitement thermochimique suivant :

- Diffusion de bore → Boruration
- Diffusion d'azote → Nitruration
- Diffusion de soufre → Sulfuration
- Diffusion de zinc → Shérardisation
- Diffusion de carbone → Cémentation
- Diffusion de chrome → Chromisation
- Diffusion d'aluminium → Aluminisation
- Diffusion d'azote et d'oxygène → Oxynitruration
- Diffusion de carbone et d'azote → Carbonitruration
- Diffusion de soufre, d'azote et de carbone → Sulfonitrocarburation
- Diffusion d'oxygène, d'azote et de carbone → Oxynitrocarburation [12].

Dans ce chapitre, nous présenterons seulement le type de traitement thermochimique de diffusion de bore, c'est-à-dire la boruration ou bien le traitement de boruration. Dans certains ouvrages la boruration est sous une famille portent le nom de la métallisation par cémentation qui contient : la chromisation, la calorisation, la siliciuration et la boruration.

1.4. Traitement de boruration

1.4.1. Définition de boruration

La boruration (Boriding, Boronizing) est l'une des méthodes les plus importantes [13] et les plus communes [14] de traitement thermochimique (ou bien traitement thermo-diffusion de bore) de surface, après la carburation et la nitruration, dans laquelle les atomes de bore (B) diffusés le long de surface de substrat d'un métal ou d'un alliage, [4, 13, 15-62] à une température élevée, entre 540°C (1263 K) et 1090°C (1813K) [63] , pendant une durée de 1h à 12 h, de préférence [37, 64-67].

Ce traitement peut être appliqué à une large gamme de matériaux (métaux ferreux, métaux non ferreux et cermets) [25, 63-64, 67-73] et quelque superalliage [32, 35, 45, 55] dans un milieu porteur des atomes de bore qui peut être gazeux, liquide ou solide.

L'introduction des atomes de bore sur la surface de matrice, effectué par un processus de réactivité chimique ou électrochimique [74], et ce, pour développer des couches de borures, dont l'épaisseur varié de 30 à 300 μm [75] et d'obtenir une dureté élevée de l'ordre de 1500 à 2000 HV, [15, 23, 54, 76-78] parfois jusqu'à 3000HV [79], c'est la plus élevée de toutes celles qui sont réalisées par traitements thermochimiques de l'acier [80]. Pour certains alliages comme l'alliage de titane (Ti), la dureté peut atteindre jusqu'à 4000 HV, [81]. Le tableau 1.1 montre quelques valeurs de micro-dureté et les couches formées de certains substrats lors de la boruration.

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté Vickers
Fer (Fe)	FeB	1900-2100
	Fe ₂ B	1800-2000
Cobalt (Co)	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
	Co ₃ B	700-800
Nickel (Ni)	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Molybdène (Mo)	Mo ₂ B	1660
	MoB ₂	2330
	Mo ₂ B ₅	2400-2700
Titane (Ti)	TiB	2500
	TiB ₂	3370-4000
Tungstène (W)	W ₂ B	2700
	WB	2700
	W ₂ B ₅	2600
Niobium (Nb)	NbB ₂	2200
	NbB ₄	/
Tantale (Ta)	Ta ₂ B	/
	TaB ₂	2500
Hafnium (Hf)	HfB	2900
Zirconium (Zr)	ZrB ₂	2250

Tableau 1.1 : Micro-dureté et les différentes couches formées lors du traitement de boruration sur différents substrats [64].

La boruration conduit à la formation de deux types de borure (M_2B , MB) ou bien $(Fe, M)_2B$ et $(Fe, M)B$, « M, c'est le métal »[82], généralement, ce traitement mène à la formation de borure de fer (Fe₂B et FeB) [26,28,34,44,48,56,83-97] et aussi FeB_x [98], ce qui se confirme par le diagramme d'équilibre de Fer-Bore, on verra ça par la suite, cette formation due à la dispersion du bore dans le réseau cristallin de fer [76].

Selon certaines conditions on obtient une couche monophasée Fe₂B (figure 1.3) ou une couche biphasée Fe₂B et FeB (figure 1.4) [99].

La croissance des couches et l'épaisseur ainsi que leurs qualités dépendent de la composition chimique (concentration du bore) du milieu en contact avec la surface, de la température et de la durée de traitement [27,29-31,37,39,41,45,50,54,62,67,77,100-108].

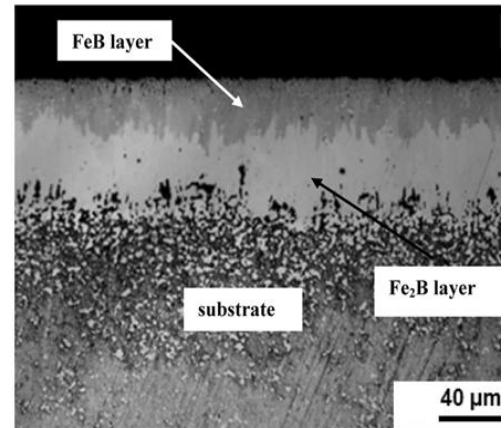
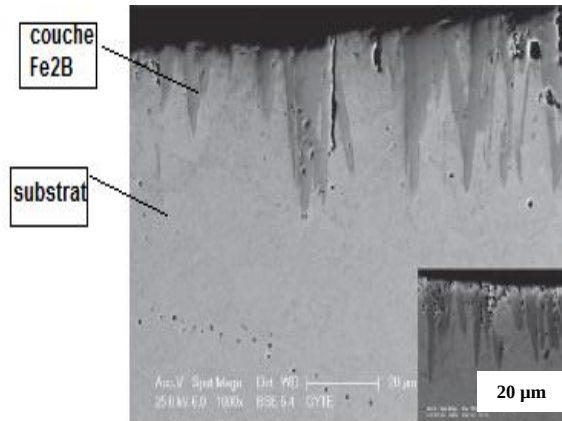


Figure 1.3 : couche monphasée Fe_2B [60] **Figure 1.4 :** Couche biphasée Fe_2B et FeB [39]

1.4.2. Processus de boruration

La boruration est basée sur deux types essentiels de processus. La première, c'est la diffusion de bore sur la surface de substrat pour former des couches, en deux phases Fe_2B et FeB (habituellement) ou une phase Fe_2B .

La deuxième, c'est le contrôle de la diffusion, dans lequel la croissance ou la cinétique de croissance [102] de couche due à l'épaisseur de la couche borurée à une température particulière peut être accordée par la loi parabolique suivante :

$$d^2 = D \cdot t \quad (2)$$

Où d : c'est l'épaisseur de la couche de borure ; D constante dépend de la température, calculée d'après la loi d'Arrhenius ; et t : c'est le temps.

Plus la température de boruration est élevée et/ou plus le temps de traitement est long, plus la couche de borure est épaisse [109].

1.4.3. Procédures de boruration

La procédure de boruration est distinguée par trois voies : gazeuse, liquide et solide et chaque technique présente des avantages et des inconvénients.

1.4.3.1. Borurations par voie gazeuse

Cette technique peut être conduite par la décomposition thermique des composés évaporables à base de bore. Ces composants sont : le diborane (B_2H_6), les halogénures (BF_3 , BCl_3 ou

BBr₃) ou les composés organiques (le Triméthyle de bore (CH₃)₃B, le Triéthyl de bore (C₂H₅)₃B).

Les différents inconvénients présentés, c'est :

- La toxicité et l'inflammabilité de certaines gazes.
- La présentation de porosité des couches implique une corrosion de surface.
- La complexité et la cherté d'équipement utilisé pour traitement ou protection.

En effet, cette technique reste moins utilisée dans l'industrie.

1.4.3.2. Borurations par voie liquide

Cette voie est applicable dans un milieu liquide à une température d'environ 950°C, mais avec deux techniques différents, l'une s'effectue dans un bain chaud de sels fondus et nécessite une réduction chimique du composant [67,72] porteur de bore et l'autre par la méthode d'électrolytique dans le bain de sels fondus dans lequel il y a une réaction électrochimique créée par l'application d'une tension.

1.4.3.2.1. Boruration chimique dans le bain des sels fondus

La plupart des ces traitements sont basés sur la réduction de fondus qui est le borax (Na₂B₄O₇) et c'est la source de bores, par un agent réducteur tel que le carbure (B₄C ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou bien un ferro-alliage (Fe-Si, Fe- Mn, ...), aux températures de 900-950 °C, qui sont nécessaires de ramener la viscosité du bain à un niveau qui transfère de la chaleur et de la masse raisonnable d'équipements.

On peut également introduire des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins pour améliorer les propriétés physico-chimiques des couches borurées.

1.4.3.2.2. Boruration électrochimique dans le bain de sels fondus

C'est la technique de boruration commerciale la plus ancienne et la plus utilisée. Elle a été conçue pendant les années 1930 en URSS, son principe consiste à immerger simultanément la partie ferreuse agissant en tant que cathode et l'anode de graphite dans un bain contenant le borax (Na₂B₄O₇) fondus et le tétrafluoroborate de potassium KBF₄ à une température comprise entre 600°C et 1050°C, selon la composition chimique du bain, pour une durée de 4 h, avec une densité de courant d'environ 0.15 A/cm².

Généralement on obtient une couche uniforme.

1.4.3.3. Borurations par voie solide

1.4.3.3.1. Boruration avec des pâtes

Cette technique est utilisée quand la boruration avec des poudres est difficile, par exemple : l'inaccessibilité au contact avec la poudre de certaines caractéristiques des rentrées ou quand le masquage est trop cher ou long, ou à cause des grandes dimensions de surfaces, il consiste à enrober par la pâte la partie à borurer puis chauffer par effet Joule, par induction ou placées dans un four conventionnel à une température atteignant les 800°C et plus pendant une durée de 4 h.

Les pâtes utilisées doivent être :

- Riches en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe, etc.) mené d'un activateur (cryolite, fluoroborate) et d'un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium)
- Composée d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

Cette technique est d'intérêt particulier pour l'exigence partielle ou de la boruration sélective.

1.4.3.3.2. Boruration avec des poudres

C'est l'une des méthodes ayant prouvé une progression rapide d'utilisation dans le domaine industriel et la plus largement favorisée, en raison de la simplicité de manipulation, de la sécurité, de la propreté, de limite de besoin d'équipements utilisés, de la possibilité de changer la composition et de l'épargne économique résultante.

Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration qui contient trois composants, source de bore, activateur et le diluant, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufle pendant une durée suffisante de telle sorte que la température soit homogène à travers tout le volume de la poudre (figure 1.5).

Les compositions chimiques des poudres généralement utilisées sont :

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% $NaBF_4$
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 80% B_4C , 20% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% $Na_2B_4O_7$
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

La technique de poudre mène à l'absence de la fissuration due à une diminution de la contrainte résiduelle (Fe_2B = effort de compression et FeB = contrainte de traction).

Cela représente un grand avantage de cette technique comparée à la technique de pâte [64].

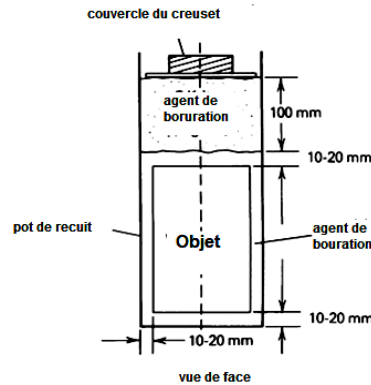


Figure 1.5 : Diagramme de l'emballage d'une seule partie géométrique dans une boîte de boruration avec des poudres [64]

Remarque : % m, % w ou wt %, c'est le pourcentage en masse (weight) et at %, c'est le pourcentage atomique.

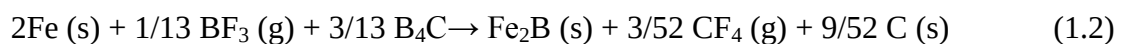
1.4.3.3.3. Mécanisme de boruration par voie solide

La formation des couches borurées dans un milieu solide suit un mécanisme qui est géré par des réactions chimiques suivantes :

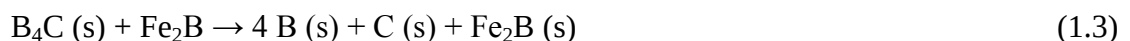
L'activateur $NaBF_4$ au début du traitement se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.1) :



Le gaz BF_3 ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B_4C suivant la réaction chimique (1.2) :



Le carbure B_4C se décompose au contact du borure Fe_2B à la température de 600 °C, selon la réaction chimique (1.3) :



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe_2B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23 % en masse, selon la réaction chimique (1.4) :



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9 % en masse, la couche borurée est formée uniquement de Fe_2B . Pour limiter la formation de la couche FeB , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC) [4].

1.4.3.4. Autre techniques de boruration

1.4.3.4.1. Boruration au plasma

La boruration au plasma peut être employée pour les alliages ferreux et non ferreux. Des mélanges des gaz tels que $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ ou $\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$ sont employés dans une chambre de décharge luminescente pour favoriser la diffusion du bore dans le substrat. Autre les gaz qui peuvent être employés sont : $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ et BF_3 [4]. Avec Le mélange de $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$, le traitement peut être appliqué à de plus basses températures (600 °C) en comparaison avec d'autres processus, énergie d'économie et en plus avec un bon contrôle de composition et de profondeur de couche de borure. En outre, des temps de traitement sont réduits en raison du potentiel accru de bore comparé à la technique des poudres. L'inconvénient primaire de la boruration au plasma est l'extrémité toxicité des gaz utilisés. Pour cette raison, cette technique n'a pas gagné l'acceptation commerciale [64].

1.4.3.4.2. Boruration à plusieurs éléments

La boruration à plusieurs éléments est un traitement thermochimique comportant la diffusion consécutive du bore et d'un ou plusieurs éléments métalliques comme l'aluminium, silicium, chrome, vanadium et titane dans la surface composante.

Ce processus est réalisé entre une température de 850 °C à 1050 °C et implique deux étapes :

1. Boruration par des méthodes conventionnelles notamment : paquet, pâte, et sel, électrolytique méthodes de bain.
2. Dispersion des éléments métalliques par saupoudrage du mélange ou la fonte basée sur borax dans la surface borure.

Il existe plusieurs méthodes de boruration à plusieurs éléments : Boroaluminisation, Borosiliciuration, Borochromisation, Borochromtitanisation, Borovanadisation, Borochromvanadisation,

Boroaluminisation : Boruration suivie de l'aluminisation. La couche compactée formée fournit une bonne résistance à la corrosion, particulièrement dans les environnements humides.

Borosiliciuration : Formation de FeSi dans la couche extérieure, ce qui augmente la résistance à la corrosion sous contrainte.

Borochromisation : Chromisation ensuite boruration. La couche formée fournit une meilleure résistance à l'oxydation que la boroaluminisation, et une résistance à l'usure améliorée comparée avec celle de boruration traditionnelle.

Borochromtitanisation : Fournit une haute résistance à l'usure abrasive et à la corrosion, avec une dureté qui peut atteindre les 5000 HV [64].

Borovanadisation et Borochromvanadisation : Les couches sont complètement confondues avec une microdureté qui dépasse 3000 HV [64].

1.4.4. Propriétés et caractéristiques des couches borurées

La lutte contre, l'abrasif, la piqure de corrosion et l'usage de fatigue, exigent la plupart du temps que les couches de borures aient une combinaison de dureté élevée, un faible coefficient extérieur de frottement et résistance à la corrosion aux acides comme (HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$) [47, 64, 72, 100] et liquide de zinc [110].

La formation d'une seule phase de Fe_2B (avec une morphologie de dent de scie due à la direction de diffusion préférée) est plus souhaitable qu'une couche de double phase avec FeB. Le borure riche de la phase de FeB est considéré comme indésirable, car la fragilité de la couche FeB devient un obstacle [61, 92, 93, 111-113], et la présence des deux couches FeB et Fe_2B n'est pas souhaitée dans l'application industrielle. Parfois, on fait recours à certaines méthodes pour minimiser cette fragilité. Parmi ces méthodes, on cite :

- L'obtention d'une seule couche par l'addition de SiC qui ralentit le processus de boruration et réduit la formation de Fe_2B [75, 92, 93, 114].
- Production des multi composant et des couches borurées complexe.
- Traitement de laser après boruration (Laser Heat Treatment {LHT}) [92,93].
- Changement de phase par homogénéisation dans une poudre fusionnée composée de NaCl et KCl avec l'addition d'oxygène implique une décomposition de la phase FeB et favorise la formation de la phase Fe_2B [95].

Les couches borurées sont stables capables de résister à des températures jusqu'au 1000°C [90]. Selon la composition du substrat, la couche de borure développe une morphologie en dents de scie et comporte une couche extérieure de FeB, orthorhombique avec 16,23 wt % de bore et une couche adjacente intérieure de Fe_2B tétragonale avec 8,83 wt % de bore [84-86, 115, 116].

La boruration à des températures moins élevées et à courte durée mène à la formation de gros grains [44], et la haute teneur de carbone ralentie la diffusion de bore qui est au front tel que rapporté par Brakman et al. [77, 82].

Le tableau 1.2 donne les caractéristiques physiques et chimiques des borures Fe_2B et FeB.

Propriété	Fe_2B	FeB
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8.83	16.23
Structure cristalline	Tétragonal centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0.5078, c=0.4249	a=0.405, b=0.55, c=0.295
Densité (g/cm ³)	7.43	6.75
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	7,65-9,2 aux environs de 800°C	23 entre 200-600°C
Micro-dureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	285-295	590
Résistivité électrique (μΩ. cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K_{IC} (MPa ^{1/2})	3.3	2.7

Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [64,72].

1.4.5. Influence des éléments sur la boruration

Les propriétés mécaniques des alliages borurés dépendent de la composition et de la structure des couches de borure, donc, la variation de l'un d'éléments présents dans l'alliage (comme : Carbone, Chrome, Vanadium, Molybdène, Manganèse, Nickel) engendre la modification de la morphologie et certaines propriétés de la couche borurée et influe sur la cinétique de croissance des couches borurées.

La figure 1.6 ci-dessous présente l'effet des éléments d'alliage en acier sur l'épaisseur de couche de borure.

1.4.5.1. Le carbone

Avec l'augmentation de la teneur en carbone dans l'acier, la morphologie en dents de scie de la couche de borure devient moins prononcée et une interface lisse est formée dans les aciers fortement alliés.

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, donc, le carbone est chassé de la couche de borure à la matrice et forme avec le bore des borocarbures de type $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ et $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ sous forme de couche séparée entre la matrice et Fe_2B . L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borurée [116-118].

1.4.5.2. Le chrome

L'augmentation de la teneur en chrome favorise la formation de couches borurées biphasées (Fe_2B / FeB), due à la solubilité de chrome dans les borures et cela provoque aussi le remplacement de fer dans la phase Fe_2B pour former $(\text{Fe},\text{Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{B}$. Si la teneur de chrome atteint 13 % de masse, on peut avoir une formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B), en plus de borures.

L'incorporation du chrome peut augmenter la micro-dureté de la couche de borure, mais elle entraîne également le bore à diffuser le long des joints de grains, ce qui réduit l'épaisseur des couches borures et aplanit l'interface (couche borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

1.4.5.3. Le nickel

La faible solubilité du nickel dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_2\text{B}$.

1.4.5.4. Le molybdène

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe_2B mène à la formation des complexes de type $(\text{Fe},\text{Mo})\text{B}$ et $(\text{Fe},\text{Mo})_2\text{B}$. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

1.4.5.5. Le silicium et aluminium

Le silicium et l'aluminium sont presque insolubles dans le borure comme le carbone, ces éléments sont déplacés en avant de la couche pendant sa croissance, ce qui conduit à la formation des structures fragiles de types $\text{FeSi}_{0,4}\text{B}_{0,6}$ et Fe_5SiB_2 , sous la couche de Fe_2B .

Les aciers sélectionnés pour la boruration ne devraient pas dépasser 0,8 % d'aluminium et de silicium pour éviter la formation de ferrite.

1.4.5.6. Le manganèse

Le manganèse est un élément qui se dissout dans les couches borurées soit Fe_2B ou FeB donc il ne les affecte pas.

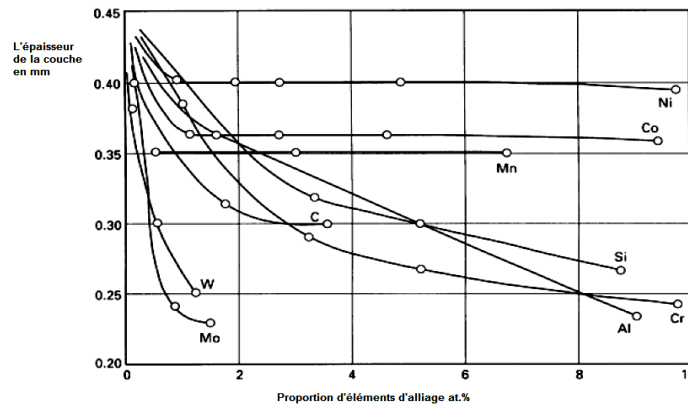


Figure 1.6 : Effet des éléments d'alliage en acier sur l'épaisseur de couche de borure [64].

1.4.6. Cinétique de croissance des couches borurées et mesure d'épaisseur

1.4.6.1. Cinétique de croissance des couches

La croissance des couches se fera dès la diffusion de l'atome de bore le long de surface dans lequel ces atomes libérés par le milieu de boruration qui a adsorbé à la surface de substrat par des mécanismes que nous avons vus auparavant, puis entrent en solution dans le matériau de base. Lorsque la solubilité maximale du bore dans le substrat (généralement, l'acier) est atteinte, des borures de type $(Fe, Me)_2B$ se précipitent ($Me=Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Ti, Mo, W, \dots$) et représente un élément métallique [2] ou d'une façon générale les borures obtenus sont MeB , Me_2B ou Me_xB_y [119].

Avec l'augmentation de la concentration en bore à la surface de l'acier, les premiers germes de Fe_2B apparaissent sur les points les plus réactifs de la surface du substrat (rayures, rugosité, joint de grains dislocation, ...). Ces derniers augmentent dans la direction radiale commençant par la zone de contact entre la surface du métal et les atomes de bore dans le premier stade, par la suite les cristaux Fe_2B augmentent le long de direction cristallographique préférée $[001]$ et d'orientés selon (002) [19,57,117-120], la figure 1.7 ci-après présente les différents stades de Fe_2B [121]. Pour la couche biphasée, la croissance de la phase FeB suit la direction cristallographique $[002]$ et la structure en dents de scie de la phase FeB est en dessous de la phase Fe_2B [97].

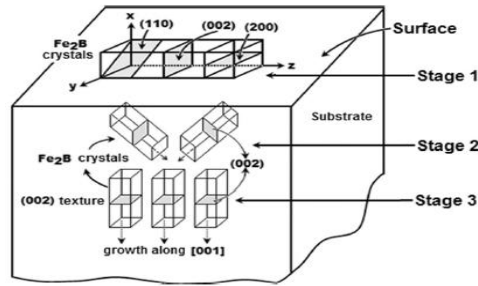


Figure 1.7 : Représentation des étapes de croissance des cristaux de Fe₂B [121] :

- Étape 1 : Croissance sur la surface métallique ;
- Étape 2 : Croissance à l'intérieur suivant les orientations préférées (002) ;
- Étape 3 : Croissance menée en profondeur suivant la direction [001].

Avec le prolongement du maintien à haute température, la concentration du bore au niveau de l'interface Fe/Fe₂B atteint une valeur critique, ce qui conduit à l'apparition des premiers germes du borure FeB à la surface du substrat.

La croissance des couches borurées est considérée comme un processus à doubles interfaces, c'est-à-dire que les réactions avec le bore s'effectuent dans deux interfaces :

- Fe₂B/substrat pour les couches borurées monophasées
- FeB/Fe₂B, Fe₂B/substrat pour les couches borurées biphasées

La cinétique de croissance de couche suit une loi de type parabolique : $d^2 = D \cdot t$, (où d : est l'épaisseur de la couche de borure ; D : constante dépendant de la température ; et t : est le temps) [18,19,21-23,40,43,55,59,62,64,65,70,74,102,107], ce qui indique que la boruration est dirigée par le phénomène de diffusion des atomes de bore à travers la couche borurée et des variations de concentration illustrées par les deux lois de Fick que l'on va développer par la suite (figure 1.8 a) et b)).

Plus la température de boruration est élevée, plus le temps de traitement est long et plus la concentration est élevée, plus la couche de borure est épaisse [109], donc, la variance de tel ou tel paramètre joue un rôle important sur la morphologie des couches de borure ou bien des phases de borure en conséquence sur la taille du grain. [122]

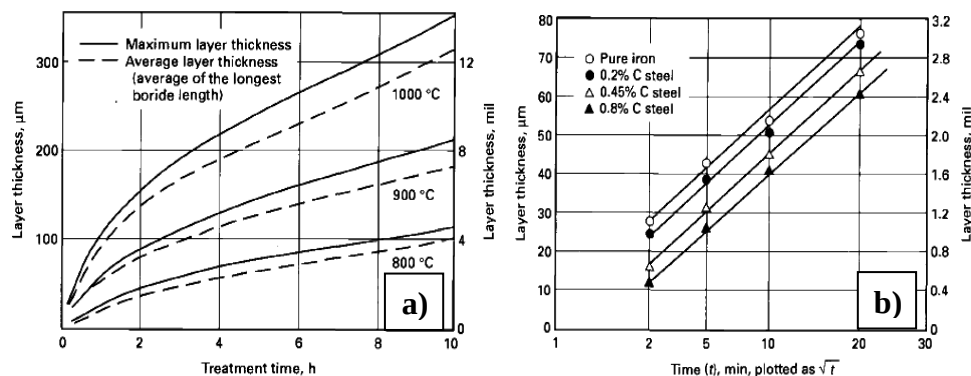


Figure 1.8 : a) Effet de la température et le temps de boruration par poudre sur l'épaisseur de la couche borurée dans un acier à faible teneur en carbone [64].

b) Les relations entre l'épaisseur de couche de borure et le temps des aciers borurés à 1000°C avec pâte (B₄C-Na₂B₄O₇-Na₃AlF₆) [47,64].

La morphologie des couches de borures obtenues sur un acier AISI 316L {Figure 1.9 a)et b)} se présente sous une forme compacte et lisse [70,97] à une orientation perpendiculaire à la surface traitée [45]. Les aciers inoxydables forme on générale deux couches [123].

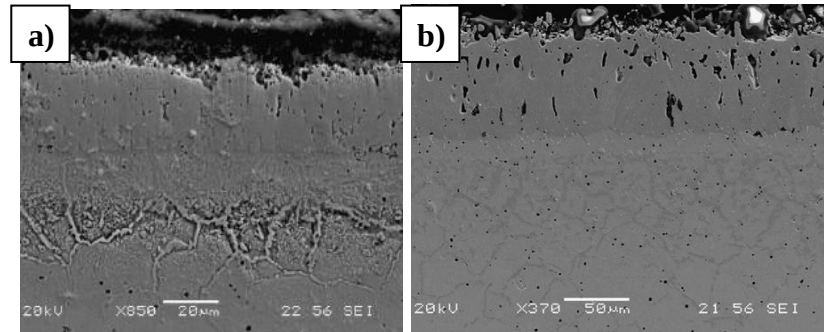


Figure 1.9 : Micrographes des borures formés sur e l'acier inoxydable 316L après boruration :(a) à 1148 °K pour 8 h et (b) à 1223 °K pour 8 h [70].

L'analyse par diffraction des rayons X des couches borurées sur un acier 316L (Figure 1.10 {a) et b)[125] c)[105]}) affirmé la présence d'autres phases que Fe_2B et la FeB , tels que Ni_3B , Ni_2B , NiB , Cr_2B , CrB et ce selon Campos-Silva et al., O. Ozdemir et al., I. Özbek et al. et Y. Kayali et al. [70, 105, 124, 125], confirmé par le présent travail [97].

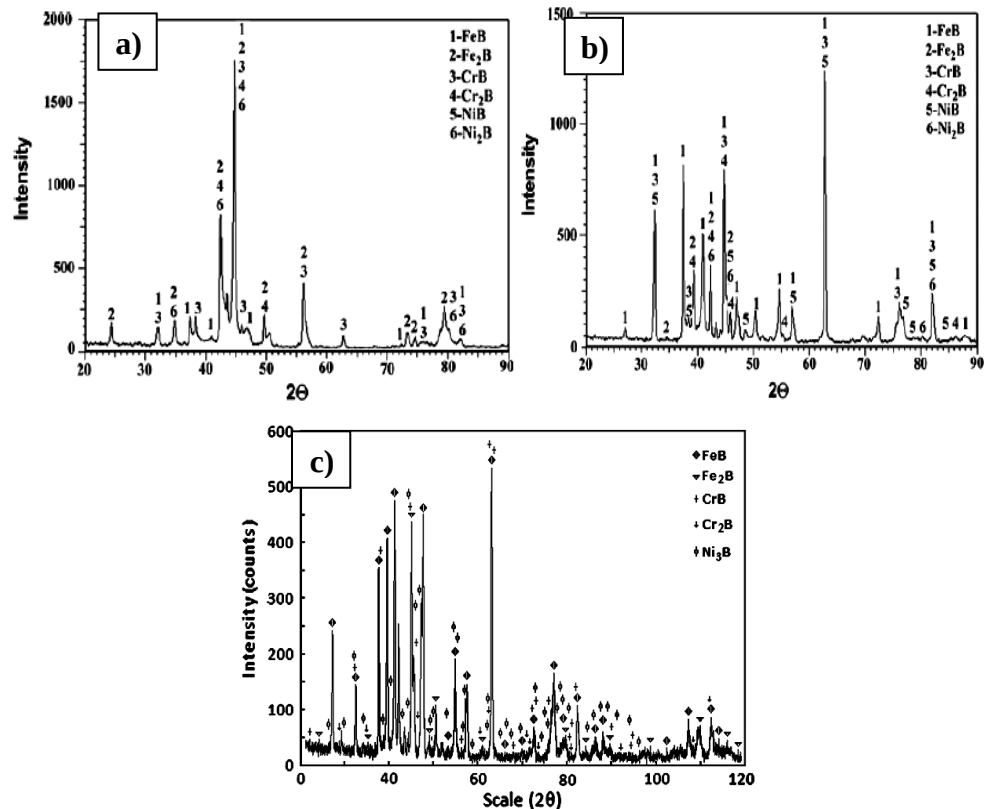


Figure 1.10 : Diffractogramme des rayons X d'un acier inoxydable 316L à :

- a) 800 °C pendant 2 heures [125]
- b) 900 °C pendant 6 heures [125]
- c) 1000 °C pendant 10 heures [105].

L'effet de présence de quelques éléments d'alliage comme : Cr, Ni, Si, Mn, ... influe sur la nature ainsi que la morphologie des couches borurées. Ces éléments préfèrent entrer dans la structure de borure surtout dans Fe_2B sous forme d'une substance qui implique la formation de plusieurs différentes phases [103,126], et forme en général des phases de type : MB, M_2B , MB_2 [58], $(\text{Fe},\text{M})\text{B}$ ou $(\text{Fe},\text{M})_2\text{B}$ [82], tout dépend de la nature du substrat, l'agent de boruration i.e. sa concentration en bore, le temps de boruration et la température de boruration [103].

La littérature scientifique n'est pas assez riche en données numériques sur la diffusion du bore dans des aciers inoxydables, notamment la boruration de l'acier 316L, malgré le grand nombre de travaux de recherche effectués sur la boruration [2].

1.4.6.2. Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La cinétique de croissance des couches borurées donne la variation d'épaisseur de la couche le long du traitement, cette épaisseur est parfois difficilement mesurable à cause de la présence d'une morphologie aciculaire, c'est-à-dire forme des dents-de-scie, des couches borurées.

La méthode proposée par Kunst [71], pour déterminer l'épaisseur, consiste à mesurer sur un microscope optique ou à balayage (MEB), la valeur moyenne des longueurs des deux aiguilles les plus profondes et les moins profondes, de la couche borurée (figure 1.11), à l'endroit sélectionné. L'opération est répétée quatre ou cinq fois, sur plusieurs endroits différents. La moyenne des valeurs des opérations est considérée comme étant la valeur approximative de l'épaisseur de la couche borurée.

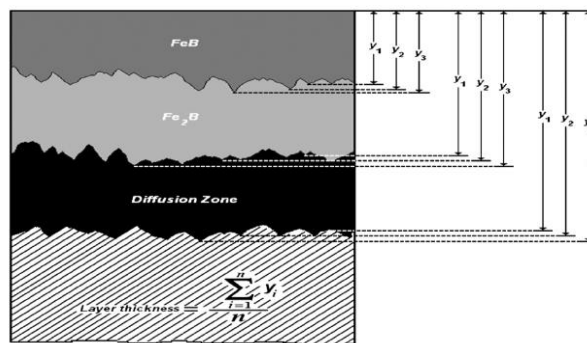


Figure 1.11 : Mesure de l'épaisseur moyenne des couches borurées à partir de moyennes [105].

Une autre méthode proposée, pour déterminer l'épaisseur, consiste à mesurer sur un microscope optique ou à balayage (MEB), la valeur de la surface d'un endroit sélectionné puis divisé sur la longueur de cet endroit sélectionné comme illustré sur la figure 1.12 ci-après.

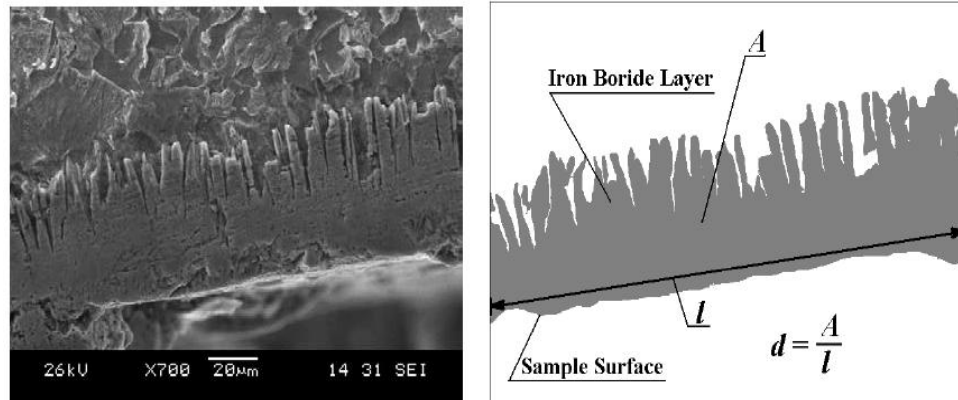


Figure 1.12 : Mesure de l'épaisseur des couches borurées à partir de surface [13,102].

Une augmentation du volume de la pièce traitée être la conséquence de la formation des couches borurées, cette augmentation est de 25 à 30 % de l'épaisseur de la couche obtenue, alors il faut tenir compte de ce changement lors d'utilisations de ces pièces.

En notons bien que le contrôle de l'épaisseur de la couche borurée soit difficile, car elle dépend de la composition chimique de l'acier traité, ainsi que du milieu de traitement, d'ailleurs, quand l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage, il y a un changement de morphologie, c'est la disparition des dents-de-scie et l'obtention d'un rendu plat, et aussi bien que la boruration à des températures moins élevées conduit à diminuer l'épaisseur de la couche borurée [47].

1.4.7. Les avantages et les inconvénients de boruration

1.4.7.1. Les avantages

Plusieurs avantages peuvent être cités pour le traitement de boruration notamment :

- La dureté la plus élevée (entre 900 et 5000 HV [64]) tout dépend du métal de base.
- La dureté de la couche de borure peut être conservée à une température très élevée.
- La dureté est extrêmement élevée.
- La dureté de surface de l'acier boruré peut conserver à une température très élevée.
- La combinaison d'une dureté élevée et un bon coefficient de frottement améliorent les propriétés de résistance à l'abrasion, à l'adhérence, à la fatigue et à l'usure de surface.
- L'amélioration de la résistance à la corrosion dans les milieux corrosifs.
- Le procédé peut être appliqué à une grande variété de métaux et d'alliages.
- L'augmentation de la durée de vie des pièces.

1.4.7.2. Les inconvénients

Il y a aussi certains inconvénients de boruration qui peuvent être résumés comme suit :

- Formation des couches très fragiles.
- La croissance (à savoir, l'augmentation du volume) résultant de ce traitement est comprise entre 5 et 25 % de l'épaisseur de la couche.
- L'épaisseur de borure ne peut pas être bien contrôlée, car la croissance de l'épaisseur dépend de la composition du substrat et les conditions de boruration.

- Les techniques de travail sont inflexibles et plutôt intensives, ce qui rend le processus moins rentable que d'autres traitements.

1.4.8. Applications industrielles de la boruration

Suite à des excellentes propriétés des couches de borures, l'application de ce traitement est devenue une partie intégrante pour l'utilisation industrielle, quelques exemples applications sont présentés dans le tableau 1.3 ci-dessous.

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	• Mandrins, tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage • Buses à vapeur surchauffée • Glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui • Pignons coniques, bagues de paliers • Pistons de pompe • Poulies conductrices • Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage • Moules • Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs • Herses, socs de charrue
Industrie automobile	• Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie du bâtiment	• Eléments de transport et d'utilisation du béton
Industrie chimique	• Corps, moteurs et chemises de pompes • Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus
Industries textile et plastique	• Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes • Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

Tableau 1.3 : Exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées [71, 72,97]

La technique ou la méthode de boruration par poudre ou de pâte sont des méthodes qui ont cherché commercialement avec succès, contrairement aux autres méthodes gaz ou liquide qui ayant des applications limitées dues à ses problèmes causer à l'environnement.

La méthode de poudre, c'est la méthode la plus économique, simple à réaliser et recommandé pour la boruration et la plus croissante à utiliser [47,74], notre travail consiste à utiliser cette méthode dans l'acier inoxydable AISI 316L qui encore un acier très utilisable.

2.1. Introduction

Un complément de la partie bibliographie fera l'objet de ce deuxième chapitre, dans lequel sont présentés les aciers inoxydables notamment l'acier inoxydable AISI 316L et ensuite, on aborde le phénomène de la diffusion d'un point de vue mathématique et modélisation, ce phénomène de diffusion gouverné par des mécanismes et des lois, que nous allons expliquer dans ce qui suit.

2.2. Acier inoxydable

2.2.1. Historique des aciers inoxydables

Les premiers alliages de fer et d'acier résistant à la corrosion (acier inoxydable) furent coulés dès l'antiquité : le pilier de fer de Delhi érigé au Ve siècle subsiste encore de nos jours en parfait état [127, 128]. L'histoire des aciers inoxydables est intimement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829) qui, en 1797, fut le premier à isoler cet élément [129-131].

Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome furent faites, en 1821, par le métallurgiste français Pierre Berthier (1782-1861).

En 1904, d'autres métallurgistes français notamment Léon Guillet (1873- 1946) et Albert Portevin (1880-1962), publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome.

En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel ou aciers inoxydables austénitiques complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome et couvrant pratiquement l'ensemble de la famille des aciers inoxydables. À la même époque, le métallurgiste allemand W. Giesen fit des recherches comparables. Les études de ces chercheurs permettent de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique [129-131].

En 1911, l'Allemand Philip Monnartz mettait en évidence l'influence du taux en chrome des alliages et leur résistance à la corrosion [127, 128, 132, 133].

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913. Un mérite analogue reviendrait aux Allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux Américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz. Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard.

Enfin, c'est au début des années 1930 que J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austéno-ferritiques appelées de nos jours duplex [127-132].

Dans ce dernier quart de siècles, industriels et chercheurs a accompli un travail très important, en perfectionnant à la fois les techniques de fabrication et les méthodes d'investigations de laboratoire. Les connaissances sur la corrosion ont été approfondies et de nouvelles nuances d'aciers ont été créées pour répondre à des sollicitations de plus en plus sévères.

2.2.2. Définition

Chaque année, des quantités énormes d'acier sont perdues à cause de la corrosion, pour y remédier, plusieurs types différents d'alliages ont été développés pour résister à la corrosion à l'air ambiant, dans un milieu corrosif ou à haute température, ces alliages sont les aciers inoxydables, couramment appelés aciers inox ou inox [134]. Cependant, le terme inoxydable est impropre, on devrait parler d'aciers difficilement oxydables, car comme tous les métaux, ils sont sensibles à la corrosion.

Lorsque l'on ajoute aux aciers ou aux alliages de fer, des quantités croissantes de chrome, on constate que la résistance à la corrosion atmosphérique augmente, cette addition de chrome provoque une réaction qui permet la formation en surface d'une couche de passivation (protectrice) invisible d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) par la réaction suivante :



Et qui rend le métal passif et qui confère à ces aciers leur inoxydabilité, souvent la teneur en chrome est au-delà de 10,5 % [127,135] en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice.

D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, et d'autres éléments comme le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires)[127].

La résistance à la corrosion, dans les nombreux milieux corrosifs et dans des limites étendues de température, mène à utiliser ces types d'aciers dans la plupart des domaines : vie quotidienne, industries mécaniques, agroalimentaires, chimiques, transports, et même dans le domaine où la corrosion n'est pas admissible comme la médecine et la chirurgie, etc. Le tableau 2.1 présente quelques applications des aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables peuvent se trouver dans différents états structuraux liés aux transformations allotropiques du fer. Selon les teneurs respectives en éléments α -gènes ou γ -gènes, un effet de stabilisation vers la phase α Cubique Centrée (CC) ou γ Cubique à Faces Centrées (CFC), est observé. Ces éléments modifient largement l'amplitude des domaines d'existence des deux phases.

TYPE AIS	WERK-STOFFNR.	PROPRIETES	DOMAINE D = APPLICATION
Série AISI 200		Alliages austénitiques au Cr, Ni, Mn	
Série AISI 300		Alliages austénitiques au Cr, Ni	
AISI 302	1.4310	Emboutissage	Décoration, cuisine
AISI 303	1.4305	18/8 acier de décolletage	Tournage, fraisage
AISI 304	1.4301	Acier 18/8 le plus utilisé	Industrie alimentaire, ind, chimique
AISI 304L	1.4306	Pas sensible à la corrosion intercrystalline	Soudure de qualité
AISI 305	1.4303	% Ni plus élevé, emboutissage	Casseroles, poêles, couverts
AISI 308	1.4315	Cr et Ni plus élevé	Métal d'apport pour AISI 304
AISI 309	1.4828	Résistant à haute température	Fours, brûleurs
AISI 310S	1.4845	Résistant à haute température	Fours, brûleurs
AISI 316	1.4401	Le plus utilisé après 18/8	Industrie alimentaire, ind. chimique
AISI 316L	1.4404 / 1.4435	Pas sensible à la corrosion intercrystalline	Soudure de qualité
AISI 316Ti	1.4571	Pas sensible à la corrosion	Spécialement au-dessus de 400 °C
AISI 321	1.4541	Pas sensible à la corrosion intercrystalline	Aussi au-dessus de 400 °C
AISI 347	1.4550	Pas sensible à la corrosion intercrystalline	Aussi au-dessus de 400 °C
Série AISI 400		Aciers ferritiques et martensitiques au Cr	
AISI 409	1.4512	Pas cher, résistant à haute température et à la corrosion	Echappements automobile
AISI 410	1.4006	Martensitique	Résistance élevée
AISI 420	1.4021	Martensitique	Qualité couteaux
AISI 430	1.4016	Décoratif	Industrie automobile
AISI 440	1.4112	Martensitique, %C plus élevé	Qualité rasoir

Tableau 2.1 : Quelques applications des aciers inoxydables [124].

2.2.2.1. Eléments alphas

Les éléments alphas stabilisent la ferrite α aux dépens de l'austénite γ et à qui on accroît le domaine fer α .

Le chrome (Cr) :

L'élément alphas principal de tous les aciers inoxydables à hautes teneurs (>8 %m), qui offre la résistance à la corrosion par la formation d'un film passif en se combinant avec l'oxygène et augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud. Lorsqu'il est associé au molybdène et le nickel, il confère de bonnes propriétés mécaniques à des températures supérieures à 500°C [129, 130, 135].

Le molybdène (Mo)

Élément alphas est fréquemment utilisé à la hauteur de 2 à 5 % pour améliorer la résistance à la corrosion particulièrement intergranulaire et par piqûres dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

Le molybdène augmente la résistance au fluage des aciers au chrome ainsi que la résistance mécanique à chaud. Il diminue la fragilité au revenu. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100°C [130].

Le silicium (Si)

C'est un élément également alphas, qui améliore les propriétés d'emploi à haute température et augmente la résistance à la corrosion, mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage [97, 130].

Le vanadium (V)

Il est considéré comme un fort stabilisateur de la ferrite. Avec la présence du nickel, il y a l'augmentation de la résistance mécanique [130].

Le titane (Ti)

Élément formateur de ferrite (α), dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire. Il doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure [97,130].

Le niobium (Nb)

C'est un élément alphasène, il se combine avec le carbone dans les aciers inoxydables et forme les carbures pour s'opposer à la corrosion intergranulaire. Il s'oppose aussi au grossissement de grain au cours de l'austénitisation, aidant ainsi à maintenir une structure à grains fins [130].

Les autres éléments α -gènes, sont : le tungstène (W), l'aluminium (Al) et le tantale (Ta).

2.2.2.2. Éléments gammagènes

Les éléments gammagènes stabilisent l'austénite γ aux dépens de la ferrite α et à qui on accroît le domaine fer γ . Les éléments gammagènes principaux sont le carbone (C) et le nickel (Ni).

Le nickel (Ni)

Au-delà de 6 % à 8 %, sa présence se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitique à toute température [130]. Il élargit ainsi le domaine d'existence de l'austénite. Il favorise la mise en œuvre par déformation plastique, améliore la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il affine le grain et améliore la ductilité [97, 129, 130, 135]. Le nickel a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance aux chocs et la ténacité des calamines [130].

Le carbone (C)

Élément fortement gammagène contribue à stabiliser la structure austénitique introduite pour accroître les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge à la rupture, fluage...), lors de déformations à froid [129, 130, 135]. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 intergranulaires ce qui diminue la résistance à la corrosion intergranulaire [129,135]. Pour cette raison, la teneur en C est maintenue plus basse (inférieure à 0,6 %) [97].

Le manganèse (Mn)

Bien que classé comme élément gammagène, il a un rôle alphasène pour des teneurs supérieures à 7 %, rend ainsi difficiles la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors des sollicitations mécaniques aux basses températures [130], comme renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles qui sont rencontrées dans des opérations de soudage) [129, 135].

L'azote (N)

Puissant élément gammagène contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire [129, 130, 135].

Il a une influence bénéfique sur la résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion par crevasse par précipitation du nitrure de chrome Cr_2N moins riche en chrome que

Cr_{23}C_6 provoquant un moindre appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains. L'azote augmente aussi la résistance à la traction et diminue la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [130].

Le soufre (S)

À des teneurs de l'ordre de 0,2 %, il améliore considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres [130]. Pour certains procédés de soudage à l'arc, son niveau doit être maintenu à environ 0,07 % pour assurer une bonne soudabilité opératoire.

Pour des utilisations à des températures très élevées, l'alliage doit résister au fluage. Il est alors fréquent d'utiliser des additions de cérium (40 ppm) ou de bore (20 ppm) [129].

Le cuivre (Cu)

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid, le cuivre aide aussi à la lutte contre la corrosion bactérienne. En outre, le cuivre améliore l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques [130].

Les éléments gammagène améliorent la trempabilité : en retardant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, ils permettent de garder le carbone en solution solide à plus basse température. Lorsque survient alors la transformation displacive $\alpha \rightarrow \gamma$, la mobilité du carbone, qui est thermiquement activée, est plus faible, ce qui permet de le garder captif.

Il existe d'autres éléments gammagènes comme le cobalt (Co) qui à faible teneur (< 8 % m) pour donner des modifications considérables.

2.2.3. Classification des aciers inoxydables

Selon la manière d'allier et suivant la teneur en éléments d'alliage, différentes phases structurales peuvent être créées. En effet, on peut classer les aciers inoxydables d'une manière générale en trois principaux groupes :

- Les aciers ferritiques (structure cubique centrée « cc »)
- Les aciers martensitiques (structure quadratique)
- Les aciers austénitiques (structure cubique face centrée).

Certains ouvrages ajoutent en plus des trois classements, une quatrième classe ; les aciers ferritiques/austénitiques au chrome-nickel, appelés aussi aciers duplex [134, 136].

2.2.3.1. Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure cristalline est ferritique, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Le principal élément d'alliage est le chrome dont la teneur varie entre 11 % et 30 % massiques et ils possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07 % de carbone).

Aux faibles pourcentages de chrome, ces aciers présentent une bonne résistance à la corrosion pour un coût de fabrication faible, ce qui les rend intéressants comme matériaux de structure dans le transport. Ils sont aussi utilisés pour la fabrication de pots d'échappements pour

automobiles, ainsi que de cuves d'appareils électroménagers. Autour de 16 à 17 % de chrome, leur usage est limité par des problèmes de soudabilité. Les alliages à haute teneur en chrome (18-29 %) sont répandus pour des applications où le matériau requiert une très bonne résistance à l'oxydation. A des teneurs supérieures à 30 %, une phase de structure quadratique complexe (30 atomes par maille), nommée sigma (σ), peut précipiter aux joints de grains et fragiliser ainsi l'alliage.

Les propriétés mécaniques de ces aciers sont moyennes avec une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ de l'ordre de 300 MPa, et une résistance à la rupture par traction assez faible ($R_m \approx 500$ MPa). Pour améliorer la résistance mécanique, l'addition de nickel dans l'alliage est privilégiée à l'addition de carbone quand les précipités de carbone sont à éviter. Le nickel, de structure CFC, favorise la formation d'une solution solide austénitique CFC (γ) aux dépens de la structure CC (α). Le nickel est dit élément γ -gène [135]. L'acier ferritique est magnétisable et généralement non durcissable. On peut en déduire que ces aciers ont un pouvoir de conductibilité thermique relativement faible par rapport à l'acier non allié. Une propriété importante de l'acier ferritique est que lors de l'échauffement jusqu'au point de fusion, la structure n'est pas modifiée. Par conséquent, le grossissement des grains qui se manifeste à des températures élevées (comme par ex. lors du soudage), ne disparaîtra pas suite à un traitement thermique. Il est bien connu qu'un grossissement de grains entraîne une fragilisation du métal. Il faut en tenir compte lors du soudage d'un acier ferritique. L'addition de certains éléments d'alliage comme le nickel, le titane, le vanadium et l'azote diminue légèrement cette sensibilité au grossissement de grains [134]. Le tableau 2.2ci-après cite les principales propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques.

Masse volumique (kg/dm ³)	Module d'Young (N/mm ²)	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20 °C (μΩ.m)
7,7	220 000	10	460	0,6

Tableau 2.2 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques[136].

2.2.3.2. Aciers martensitiques

Les structures entièrement martensitiques sont obtenues par trempe, ils ont une très bonne trempabilité en général ; les atomes de carbone n'ont pas le temps de diffuser et restent piégés dans la nouvelle structure CC déformée (structure Quadratique Centrée). La martensite confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevées. Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle essentiel. Les aciers martensitiques les plus courants ont une teneur en chrome comprise entre 11,5 et 18 % [135,136] et des teneurs en carbone supérieures à 0,08%, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène.

Ces aciers peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des très bonnes caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu et recuit), avec une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ qui dépasse 1000 MPa et une résistance à la rupture R_m supérieure à 1200 MPa à température ambiante, mais leur allongement

à rupture dépasse rarement 10 %. Toutefois, il faut noter que l'accroissement des caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la sensibilité à la corrosion, donc les aciers martensitiques sont en général moins résistants à la corrosion que les aciers ferritiques. Ils trouvent leur application dans la fabrication de couteaux, instruments médicaux, pièces de turbines, Le tableau 2.3 ci-dessous présente les principales propriétés physiques des aciers inoxydables martensitiques.

Masse volumique (kg/dm ³)	Module d'Young (N/mm ²)	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20 °C (μΩ.m)
7,7	215 000	10,5	460	0,55

Tableau 2.3 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables martensitiques [136].

2.2.3.3. Aciers austéno-ferritiques « Duplex »

Le nom “Duplex” vient de ce que la structure contient environ 50 % d'austénite et 50 % de ferrite. Grâce aux techniques de fusion modernes spéciales, il a été possible de produire ces aciers de façon économique. Ces aciers connaissent, un vif intérêt étant donné leur faible sensibilité à la corrosion sous tension et à la corrosion par piqûres. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sont magnétisables mais non durcissables.

Ils contiennent comme principaux éléments d'alliage du chrome (18-28 %), du nickel (4-10 %) et également du molybdène (1,5-3 %). Ces caractéristiques mécaniques se distinguent, surtout de celles des nuances austénitiques, par une limite d'élasticité et une résistance à la rupture et à la corrosion plus élevées. Par contre, leur allongement est nettement plus faible et leur domaine d'utilisation est limité à l'intervalle de température - 50 °C/ + 300 °C.

À une limite d'élasticité $R_{p0,2}$ de l'ordre de 620 N/mm² correspondent une résistance à la rupture de 840 N/mm² et un allongement à rupture de 30 %.

Bien qu'inférieure à celle des nuances austénitiques, leur ténacité à basse température demeure élevée. Par ailleurs, les aciers austéno-ferritiques sont relativement peu sensibles au phénomène d'écrouissage. L'effet de la structure est particulièrement net sur l'allongement et la limite d'élasticité à l'état recuit.

Quant à leurs propriétés physiques, elles sont intermédiaires entre celles des nuances ferritiques et celles des nuances austénitiques. Le tableau 2.4 en donne un résumé.

Masse volumique (kg/dm ³)	Module d'Young (N/mm ²)	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20 °C (μΩ.m)
7,8	200 000	13,0	500	0,8

Tableau 2.4 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austéno-ferritiques [136].

2.2.3.4. Aciers austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial des aciers inoxydables. Ces aciers contenant 15 à 30 % en poids de chrome [64] et une teneur suffisante en nickel de 2 à 20 % en poids et/ ou manganèse à environ 10 % de poids [137], pour conserver une structure cristallographique de type Cubique à Faces Centrées (CFC) et leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur un très large domaine de température. A température ambiante, ces aciers présentent un bon compromis entre résistance mécanique et allongement.

La limite d'élasticité est comprise entre 350 et 400 MPa, l'addition d'azote entraîne une augmentation de la limite d'élasticité, la résistance à la rupture dépasse 800 MPa et l'allongement à rupture (A%) peut atteindre 50 %. Un écrouissage du matériau permet aussi d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance à la rupture tandis que l'allongement à rupture diminue [135], ces alliages trouvent des applications industrielles dans des domaines où la résistance à la corrosion, plus spécialement en milieux humides, ou à fortes contraintes, leur tenue à la corrosion augmente avec les teneurs en chrome et molybdène.

L'introduction d'éléments stabilisants tels que le titane ou le niobium permet d'éviter la corrosion intergranulaire, en particulier sur les soudures et accroît la résistance mécanique à haute température. Le tableau 2.5 présente les principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques, il faut ajouter à ces propriétés une excellente soudabilité qui facilite la mise en œuvre. Ces excellentes propriétés font que ces aciers sont utilisés dans divers domaines, à titre d'exemple : pour les équipements de restauration collective, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, les ustensiles ménagers, et les équipements pour les industries chimiques et papetières.

Masse volumique	Module d'Young	Coefficient de dilatation linéaire entre 20 et 200 °C	Capacité thermique massique	Résistivité électrique à 20 °C
(kg/dm ³)	(N/mm ²)	(en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	(J.kg ⁻¹ . K ⁻¹)	(μΩ.m)
7,9	200 000	16,0	500	0,73

Tableau 2.5 : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables austénitiques [136].

Les alliages les plus courants sont : AISI 304, AISI 310, AISI 316 et AISI 317, (AISI, c'est une dénomination américaine, AISI = American Iron and Steel Institute)[97,133] appartiennent à la série 300 des alliages contenant du fer, du chrome et du nickel.

La nuance de base et la plus universelle, le 1.4301 ou AISI 304 ou bien X5CrNi18-10, contient 18 à 20 % de chrome, 8 à 10 % de nickel et 0,05 % de carbone. Grâce à ses remarquables propriétés d'emploi, elle couvre environ 80 % des applications des nuances austénitiques, la figure 2.1 présente le passage d'une série à une autre par l'addition de tel ou tel élément menant à des modifications certaines propriétés.

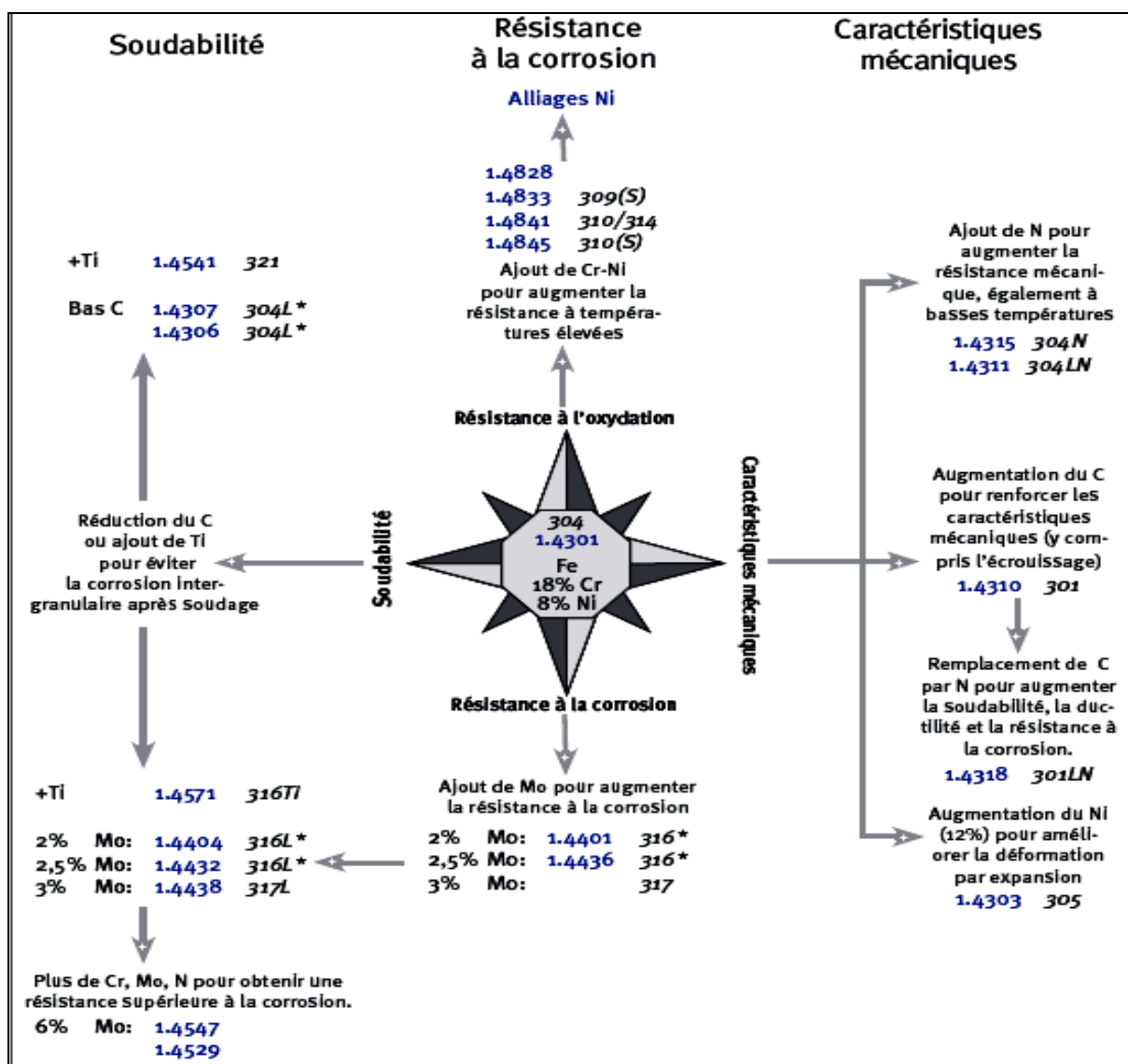


Figure 2.1 : Principaux aciers inox austénitiques au Cr-Ni (Mo) dérivés de la nuance 304 [138]

Dans ce mémoire, nous utiliserons l'acier inoxydable austénitique AISI 316L.

2.2.4. Acier inoxydable 316L

L'intérêt des aciers inoxydables réside dans leurs nombreuses caractéristiques de résistance mécanique (dureté, résilience, résistance à la déformation). Un avantage majeur de ces matériaux est leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud. Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique, appelé couramment selon la norme américaine AISI 316L, est fabriqué à partir d'un alliage du fer qui contient de chrome et de nickel. Il possède une matrice austénitique stable de la température ambiante jusqu'à sa température de fusion, il n'y a donc pas de transformation structurale à l'état solide [139] ; il est constitué d'une matrice de Fer – Chrome – Nickel, c'est-à-dire d'un réseau d'atomes de fer cubique à faces centrées (CFC)[139-141], avec des atomes en solution solide d'insertion (comme le carbone et l'azote) et des atomes en solution solide de substitution (comme le molybdène, silicium, manganèse, ...). Leur qualité inoxydable

est obtenue par l'intermédiaire de la formation d'un film invisible et adhérent d'oxyde de chrome majoritairement sous forme de Cr_2O_3 [141].

Grâce à la faible teneur au carbone et à la haute teneur en chrome qui lui confère une meilleure résistance à la corrosion[141-144] dans de nombreux milieux en raison de la présence du molybdène qui permet de stabiliser le film d'oxyde passif en combinaison avec le chrome[143], cet alliage est le plus fréquemment employé surtout dans les centrales nucléaires[140].

2.2.4.1. Normalisations et composition chimiques

2.2.4.1.1. Dénominations

Cette sorte d'acier inoxydable dénommée suivant différentes normes (tableau 2.6), mais généralement la dénomination américaine AISI 316L est la plus utilisée.

AISI, c'est-à-dire : American Iron and Steel Institute. 316, c'est : classement de l'acier dans la série 300 des aciers austénitiques inoxydables. L, c'est-à-dire : peu de carbone (Low carbon).

USA AISI	Germany		France AFNOR	Sweden SIS	U.K BSI	Russia GOST	U.E EURONORM	Autres
	DIN 17006	W.N 17007						
316L	X2CrNiMo 17-12-2	1.4404	Z2CND 17-12	142348	316S11	03KH17N14M2	X3CrNiMo 17 12 2	AMS 5648 AMS 5653 JIS ~ SUS 316L ASTM F899 IS 02Cr17Ni12Mo2
	X2CrNiMo 18-14-3	1.4435	Z2CND 17-13	142353	316S13	03KH16N15M3	X3CrNiMo 17 13 3	

Tableau 2.6 : Les différentes dénominations d'acier inoxydable 316L [145-150].

2.2.4.1.2. Composition chimiques

L'acier inoxydable 316 L conserve la structure γ du fer à température ambiante, cet acier possède une structure du type cubique à face centrée (CFC), avec un paramètre de maille ($a=3.59\text{\AA}$, $b=2.54\text{\AA}$). Sa composition chimique donne dans le tableau 2.7.

Elément		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	N	Mo	Cu	Fe
316L (%masse)	Min	-	-	-	16.00	10.00	-	-	0.06	2.00	-	reste
	Max	0.03	2.00	1.00	18.00	14.00	0.045	0.03	0.08	3.00	1.00	

Tableau 2.7 : Composition chimique % massique de l'acier inoxydable 316L [64, 144, 145, 147, 150-153].

2.2.4.2. Propriétés et caractérisation de l'acier inoxydable 316L

Les propriétés mécaniques, physiques, thermiques et électriques diffèrent d'un acier inoxydable à une autre, suivant les conditions d'utilisation, les principales caractéristiques de l'acier inoxydable 316L citées ci-après (tableau 2.8) varient d'une façon importante, suivant le type de traitement (à chaud ou à froid) et le caractère commun, c'est la résistance à la corrosion.

Le matériau-miracle qui, dans toutes les conditions d'utilisation, aurait un comportement idéal face à la corrosion n'existe pas, l'addition de 2 à 4 % de molybdène aux aciers inoxydables austénitiques (Fe-Cr-Ni) diminue considérablement le risque de corrosion par piqûres en milieu chloré, car le molybdène augmente le potentiel transpassif [154].

Propriétés	Valeur	Réf
Caractéristiques mécaniques et physiques		
Dureté	160-215 (Brinell)	[141,155]
	79- 95 HRB	[97,134]
Allongement à la rupture	$\leq 60 \%$	[141]
Module d'élasticité ou module d'Young	190-210 GPa	[141]
Résistance à la traction	520-700 MPa	[134,156]
Energie Charpy	55 J	[157]
Limite élastique	217-240 MPa	[97,134]
Densité	7,9 - 7,98 g.cm ⁻³	[97,156]
Point de fusion	1370-1400 °C	[158]
Coefficient de poisson	0,26 - 0,3	[97,140]
Module de cisaillement	81 GPa	[140]
Caractéristiques thermiques		
Conduction thermique à 23°C	14,6 - 16,5 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[97,159]
Coefficient de dilatation moyen (20-100°C)	16,5 – 19,5.10 ⁻⁶ K ⁻¹	[97,159]
Caractéristiques électriques		
Résistivité électrique	70-78 $\mu\Omega$.cm	[158]

Tableau 2.8 : Caractéristiques mécaniques et physiques de l'acier inoxydable 316L

2.2.4.3. Application industrielle de l'acier inoxydable

Le choix d'acier inoxydable 316L, parmes d'autres aciers, pour diverses applications et utilisation dépendent principalement, des conditions atmosphériques et environnements, de la conception architecturale, de l'aspect de surface obtenu, de la fréquence des entretiens et du plan économique.

La teneur de certains éléments comme le chrome et nickel qui assurent la résistance à la corrosion et améliorent la ductilité et grâce au traitement de finition pour avoir une surface de qualité en renforçant les propriétés tribologiques par des traitements thermochimiques. L'utilisation de l'acier inoxydable 316L se retrouve dans les domaines des bijouteries, des transports, des pompes, de la tuyauterie[160], des instruments chirurgicaux, des équipements pour les produits chimiques[161], des instruments de contrôle [160-162], des installations pétrolières [163], des équipements pour traitement des eaux potables ou usées, des équipements des stations de dessalement de l'eau de mer [151-153,164], de l'industrie alimentaire surtout dans l'industrie laitière [137,153,160,161], dans les secteurs aéronautiques et spatiaux et plus particulièrement où la sécurité est indispensable dans les milieux les plus agressifs, comme les centrales nucléaires[140]. La figure (2.2) ci-dessous montre quelques applications.



Arts de la table



Cuisine



Rolex



Chirurgie



iPod



Figure 2.2 : Domaines d'applications de l'acier inoxydable AISI 316 L.

2.3. Phénomène de la Diffusion à l'état solide

2.3.1. Définition

Les phénomènes de la diffusion à l'état solide correspondent à des sauts (déplacements) effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique.

Alors que les vitesses de migration des atomes dans les gaz ou dans les liquides sont pratiquement visibles à l'échelle macroscopique, il est rare sur un métal de voir, à la température ambiante, l'évolution de ses propriétés par suite d'un phénomène de diffusion [165]. Ce phénomène régit la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que : la solidification, l'homogénéisation par recuit des alliages, les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques), la précipitation, la restauration ou la recristallisation.

Ce n'est qu'à haute température, entre $T_{f/2}$ et T_f , T_f étant la température de fusion, que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin. La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en service. Les phénomènes de diffusion sont relativement complexes à modéliser mathématiquement et nous envisagerons dans la suite le cas de la diffusion unidirectionnelle et binaire (entre deux éléments chimiques A et B). L'expérience la plus classique consiste à plaquer deux métaux A et B, à chauffer l'ensemble (couple de diffusion) pour étudier l'interpénétration des deux métaux.

Notons que les phénomènes de diffusion se produisent soit dans les solutions (alliages) soit dans les corps purs (autodiffusion) [166], et toutes les transformations mettent en jeu un déplacement des atomes et ne peuvent avoir lieu que par diffusion [154].

Les bases théoriques des phénomènes de diffusion ont été établies par le physiologiste allemand, Adolf Eugen Fick (1829–1901) en 1855 [165, 167-169], elles expriment, au même titre qu'un flux de chaleur ou qu'une densité de courant électrique, un flux d'atomes dans une direction donnée du cristal. On est amené ainsi à définir une grandeur physique importante, appeler le coefficient de diffusion. Ce coefficient intervient dans deux lois fondamentales, appelées lois de Fick. Les progrès réels dans ce domaine, c'est-à-dire dans la détermination des coefficients de diffusion, ne remontent toutefois qu'à une époque assez proche (1950 environ), après la mise au point de techniques nouvelles d'analyse, telles que les radioéléments artificiels ou la microanalyse électronique, et plus récemment plusieurs techniques d'analyse : MEB, MET, Rayon-X, EDAX, SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente), etc. [165].

Pour mieux comprendre l'aspect macroscopique du phénomène de diffusion, il faut avoir une idée des phénomènes et des mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique.

2.3.2. Mécanismes de Diffusion

La mobilité des atomes dans les solides est rendue possible par le caractère imparfait de la structure cristalline. Etant donné que différentes catégories de défauts ponctuels peuvent se produire dans une structure selon la catégorie de cristal et les conditions externes, de nombreux mécanismes de diffusion peuvent être répertoriés. Dans certains cas rares, le processus de diffusion peut se produire sans la participation de défauts [170].

Les mécanismes ne seront donc possibles qu'à la condition que les espèces concernées soient suffisamment excitées (niveau d'énergie suffisant) pour statistiquement franchir les barrières d'énergie que constituent par exemple les barrières de potentiel atomique.

Ces barrières de potentiel vont dépendre des mécanismes mis en jeu. Par exemple, un petit atome tel que le Bore pourra se "faufiler" entre les mailles du réseau cristallin et nécessitera donc une énergie plus faible pour se déplacer.

Tous les atomes n'ont pas la même énergie; il existe une distribution d'énergies comme l'illustre la figure 2.3. Si un atome possède une énergie suffisante, Q_a par exemple, il pourra changer de position dans le réseau cristallin, se déplacer d'au moins une distance interatomique.

On remarque à la figure 2.3, que plus la température est élevée, plus le nombre d'atomes ayant l'énergie Q_a est grand; la diffusion est un phénomène thermiquement actif, c'est-à-dire qu'elle est d'autant plus marquée que la température est élevée [154].

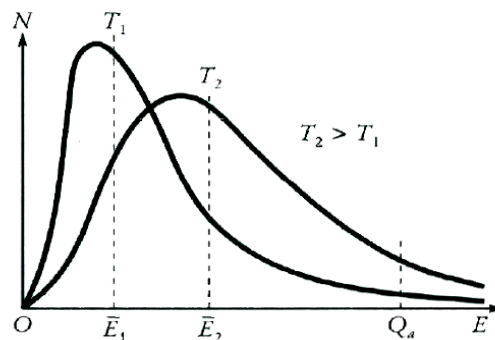


Figure 2.3 : Distribution de l'énergie d'agitation thermique des atomes d'un corps [154].

- N est le nombre d'atomes ayant une énergie E .
- T_1 température correspond à une énergie moyenne E_1 .
- T_2 température correspond à une énergie moyenne E_2 .

En effet, à une température donnée, une petite partie de tous les atomes sont susceptibles d'effectuer un mouvement de diffusion grâce à l'ampleur de leur énergie de vibration, et leur nombre augmentera avec température [71, 171].

Différents types de mécanisme de diffusion ont été présentés, nous illustrons deux types de mécanismes : lacunaire (substitution), interstitiel.

2.3.2.1. Mécanisme lacunaire

Dans les solutions solides de substitution, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes, d'où son nom de diffusion lacunaire. Un atome ne peut en effet changer de position qu'en sautant dans une lacune voisine. Cela nécessite une énergie libre Q_a qui est l'énergie d'activation de la diffusion ; c'est l'énergie minimale qu'un atome doit posséder pour passer dans une lacune voisine (figure 2.4 : l'atome X peut prendre la place de la lacune L, et la variation de son énergie minimale, c'est Q_a entre la position X et L). On conçoit donc que ce mécanisme dépend étroitement du nombre de lacunes existantes [80,154].

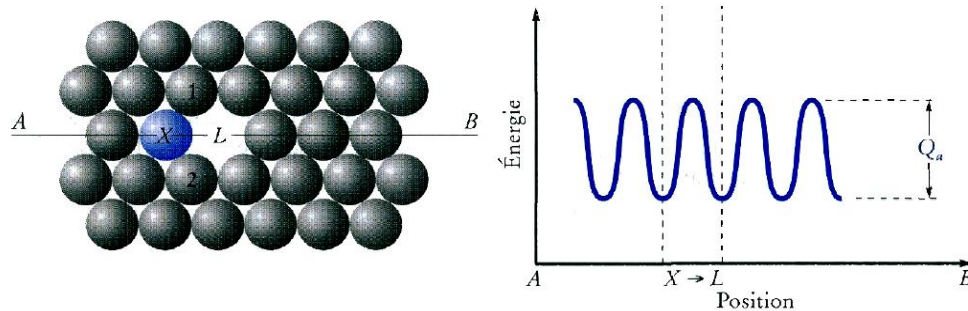


Figure 2.4 : Mécanisme de la diffusion lacunaire [154]

2.3.2.2. Mécanisme interstitiel

Ce mécanisme concerne les éléments de petits rayons atomiques, se déplaçant en sautant dans une position interstitielle voisine. Il y a, en général, un grand nombre de sites interstitiels et la présence de lacunes n'est plus nécessaire [80]. Ce mécanisme n'est possible qu'avec les éléments ayant un rayon inférieur à 0,1 nm (1Å), comme le carbone, l'azote, l'hydrogène ou le bore dans le fer [165]. L'atome doit posséder une certaine énergie d'activation Q_a pour pouvoir se déplacer, comme montré sur la figure 2.5.

Les coefficients de diffusion d'un élément interstitiel seront donc toujours plus grands que ceux des atomes de la matrice (dans un rapport égal à 10⁴-10⁵) [165].

Dans la plupart des alliages métalliques, la diffusion interstitielle s'effectue beaucoup plus rapidement que la diffusion lacunaire, car les atomes interstitiels sont plus petits et, par conséquent, plus mobiles [71].

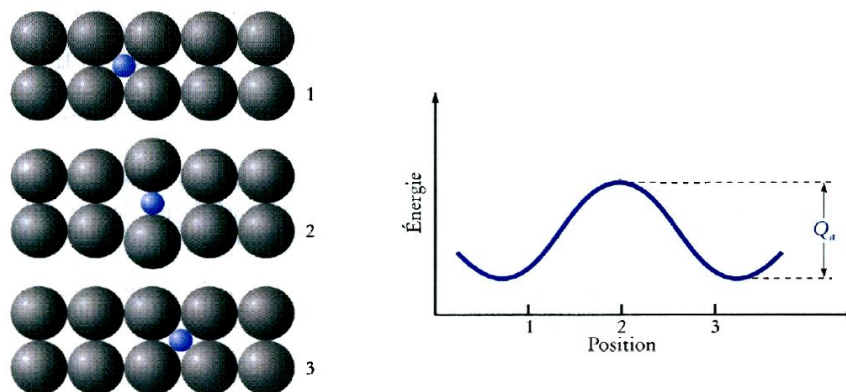


Figure 2.5 : Mécanisme de la diffusion interstitielle [154]

En résumé, la diffusion à l'état solide est toujours liée à la présence des défauts ponctuels, lacunes ou interstices. Les atomes de dimensions importantes se déplacent par l'intermédiaire des lacunes ; en effet, ils nécessiteraient une énergie très élevée pour se mettre en position interstitielle (sauf cas exceptionnels : irradiation). Les ions plus petits, carbone, bore, azote, etc., au contraire, diffusent par sauts interstitiels.

Dans tous les cas, la diffusion d'atomes ou d'ions correspond à un déplacement inverse des défauts ponctuels [80].

2.3.3. Lois de la Diffusion

2.3.3.1. Première loi de Fick

Dans les solides, le transport de masse est accompli par la diffusion, qui peut être définie comme migration des espèces atomiques ou moléculaires dans une matrice donnée sous l'influence d'un gradient de concentration. Fick a établi la connexion phénoménologique entre les gradients de concentration et le transport par diffusion [172], c'est-à-dire, il définit une loi qui établit une relation de proportionnalité entre la quantité de matière traversant l'unité de surface perpendiculaire au flux durant l'unité de temps et le gradient de concentration de l'espèce mobile.

Cette relation est valable uniquement dans le cadre d'un régime stationnaire (lorsque le flux est indépendant du temps) [71, 154, 165-174]. La première loi de Fick, donnée par l'équation (3) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Où :

- D est le coefficient de diffusion ou diffusivité appelé aussi le coefficient de proportionnalité [170], il définit la vitesse de diffusion pour un gradient de concentration unitaire, il est généralement exprimé en cm^2/s ou m^2/s .
- C ou C(x, t) est la concentration de l'élément à une distance de diffusion x et un temps de diffusion t, exprimée en atomes/ m^3 , atomes/ cm^3 ou en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- J est le flux de matière, exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Le signe moins (-) présent dans l'équation de la première loi de Fick (3) est dû au fait que le processus de diffusion se produit dans le sens d'une diminution de la concentration, c'est-à-dire de la région ayant une forte concentration à la région ayant une faible concentration.

La relation (3) se généralise à trois dimensions :

$$J = - \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (4)$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire :

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Donc :

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (6)$$

∇ : est l'opérateur LAPLACIEN

La relation (6) est tout à fait comparable à la loi de propagation de la chaleur (loi de Fourier {Jean-Baptiste Joseph Fourier, (1768 –1830)})

$$\vec{J} = -k \cdot \vec{\nabla}(T) \quad (7)$$

Ou à l'expression de la densité de courant en fonction d'un champ électrique (loi d'Ohm {Georg Simon Ohm, (1789–1854)}) [165,175].

$$\vec{J} = -\sigma \vec{E} = -\sigma \cdot \vec{\nabla}(V) \quad (8)$$

2.3.3.2. Deuxième loi de Fick

La plupart des situations de diffusion pratiques ne sont pas des situations stationnaires, c'est-à-dire en régime transitoire, dont le flux de diffusion et le gradient de concentration en un point particulier du solide varient avec le temps [170] où $\partial C / \partial t \neq 0$ [166].

La diffusion se fait alors hors équilibre et il faut tenir compte de l'influence du temps pour connaître la concentration en espèce diffusante en un point donné du solide (Figure 2.6). Ce sont des cas fréquents dans l'industrie, mentionnons la cémentation, la nitruration, la boruration, le dopage des semi-conducteurs, etc. [154].

La deuxième loi de Fick (équation (9)) permet d'interpréter la quantité de matière qui diffuse de (x) à (x+dx) pendant l'intervalle du temps de (t) à (t + dt).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (9)$$

Cette relation est appropriée pour décrire le transport de matières dans le cas d'une diffusivité dépendante de la concentration (D(C)).

L'équation (9) se simplifie selon l'expression (10) si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (10)$$

Sous sa forme la plus générale, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (11)$$

Si D est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \cdot \nabla^2 C \quad (12)$$

Dans les métaux à structure cubique, les coefficients D_x , D_y , D_z sont égaux. Dans les autres systèmes cristallins, la diffusion est anisotrope ($D_x \neq D_y \neq D_z$). [165].

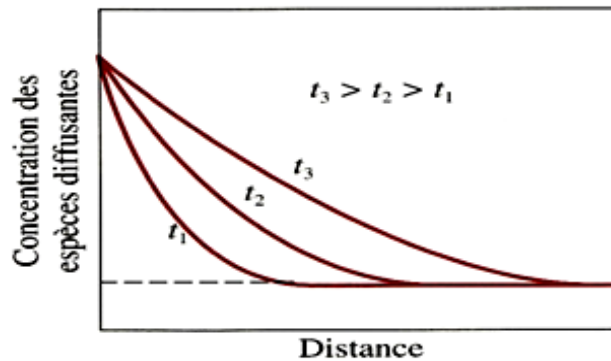


Figure 2.6 : La variation de la concentration C_x de l'espèce diffusant au cours du différents temps t_1 , t_2 et t_3 établit à trois temps [171]

L'équation (10) est une équation aux dérivées partielles de second ordre. Sa résolution complète requiert la connaissance de deux conditions (conditions initiales et conditions aux limites) [154]. Les solutions particulières de cette équation ont été mentionnées par Crank, Carslaw et Jaeger [170, 172, 176].

2.3.3.3. Loi d'Arrhénius et effet de la température sur le coefficient de diffusion

Comme nous avons vu auparavant l'équation (1), $D = D_0 \exp(-Q_a/RT)$, le coefficient de diffusion D est une grandeur thermiquement activée. Ce phénomène, lié à l'agitation des atomes, se modifie donc avec la température dans le même sens que la concentration en défauts et l'entropie du système. Il obéit par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle, du type équation de Boltzmann {Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)} appelée pour l'état solide relation d'Arrhénius {August Svante Arrhenius (1859–1927)}.

Rappelons que :

- Q est l'énergie d'activation du phénomène, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour qu'un atome (ou ion) passe d'un état d'équilibre à un état activé, elle est exprimée par eV/mole ou cal/mole telque ($1\text{eV} \approx 0,38 \times 10^{-19} \text{ cal} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).
- R est le constante molaire des gaz, ($8,314 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- T est la température absolue de diffusion en (K)
- D_0 est le coefficient de diffusion pour $1/T=0$, c'est-à-dire pour une température infinie $D_0=D$ [166], appelé aussi facteur de fréquence ou facteur pré exponentiel.

Le sens physique de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence est donné par l'étude proprement dite du mécanisme de la diffusion [165,166].

L'équation (1) $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ devient, $\ln D = \ln D_0 - Q_a/RT$ (13)

L'équation (13) prend la forme d'une droite $Y = b + a X$, puisque D_0 , Q_a et R ont des valeurs constantes implique Y et X sont analogues aux variables $\ln D$ et $1/T$ respectivement.

En pratique, on rapporte les valeurs de D à un diagramme d'Arrhenius, puisque le graphe $\ln D$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente est égale à $-Q/R$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln D_0$ figure 2.7. Donc, la mesure de D à différentes températures permet de calculer D_0 et Q .

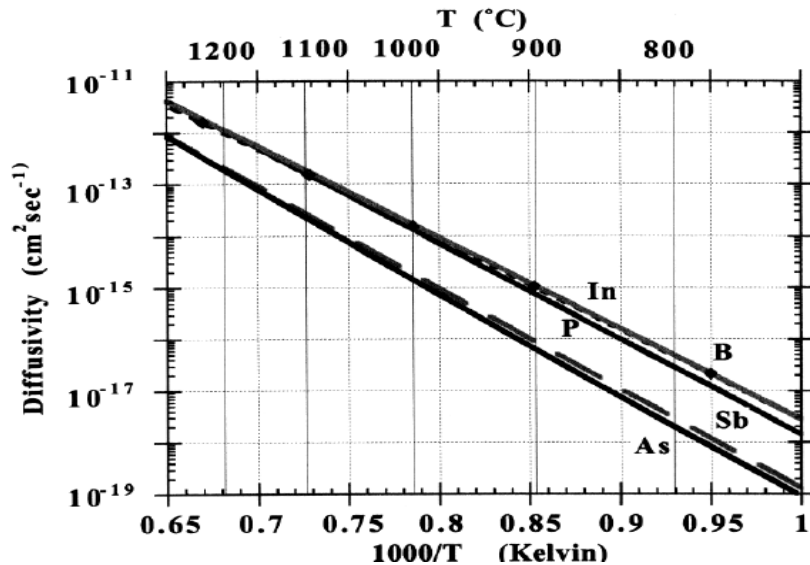


Figure 2.7 : Variation des coefficients de diffusion en fonction de la température [166]

2.3.3.4. Solution deuxième loi de Fick

La deuxième loi de Fick, peut-être analytiquement résolue. On pourra considérer un nombre fini de solutions. L'équation (10) admet des solutions analytiques (équation 14) qui expriment la forme du profil de diffusion $C(x, t)$ et permet de calculer le coefficient de diffusion D à partir de profils expérimentaux.

$$C(x, t) = A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) + B \quad (14)$$

Où

- A et B des constantes dépendants des conditions initiales, aux limites et les hypothèses posées du phénomène de diffusion.
- $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right)$ est la fonction erreur que l'on note $\operatorname{erf}(z)$, donnée par la formule suivante :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (15)$$

La fonction erreur de Gauss {Johann Carl Friedrich Gauss (1777–1855)} (15) est comprise entre 0 et 1, le tableau 2.9 présente les valeurs de z et $\operatorname{erf}(z)$ qui permet de calculer par la méthode d'interpolation la valeur de la fonction erreur ou son argument « z » d'un problème donné.

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

Tableau 2.9 : Valeurs de la fonction erreur [171].

2.3.3.5. Gain de masse

Pour calculer le gain de masse à la surface d'une matière dans un temps et une température donnés, on a l'équation suivante :

$$G(t, T) = \int_0^t \rho_{sub} \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (16)$$

Où

- ρ_{sub} c'est la masse volumique de substrat, au quel notre élément diffuse.
- G c'est la fonction de gain de masse à la surface
- t c'est le temps (s)
- D c'est le coefficient de diffusion de l'élément dans le substrat.

2.3.3.6. Cas d'étude

Prenons le cas d'étude suivante pour déterminer A et B de l'équation (14) :

A et B sont déterminés à partir des conditions initiales et des conditions aux limites du problème de diffusion et en plus, des hypothèses posées telles que :

- La distribution de la concentration C_0 est uniforme dans le substrat
- A la surface la valeur de x égale à zéro.
- L'instant du début de la diffusion le temps égale à zéro [171].

A partir de l'équation $C(x, t) = B + A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ on suppose $u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ donc

$$C(x, t) = B + A \operatorname{erf}(u)$$

Condition initiale : pour $x=0$, $C=C_s$, $\forall t$ (concentration, on surface de l'élément diffusant), et $u=0$, car on a $\operatorname{erf}(0) = 0$.

Condition aux limites : pour $x \rightarrow \infty$, $C=C_0$, $\forall t$ (concentration initiale se trouvant dans le substrat), et $u=1$, car on a $\operatorname{erf}(\infty) = 1$.

$$\text{Donc } \begin{cases} C_s = A \operatorname{erf}(0) + B \dots \dots (1) \\ C_0 = A \operatorname{erf}(\infty) + B \dots \dots (2) \end{cases}$$

$$(1) \Rightarrow \boxed{C_s = B}$$

$$(2) \Rightarrow C_0 = A + B \Rightarrow C_0 = A + C_s \Rightarrow \boxed{A = C_0 - C_s}$$

On remplaçant A et B dans l'équation (14) donc, on obtient la formule suivante :

$$C(x, t) = (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) + C_s \quad (17)$$

La variation du profil de concentration entre C_0 et C_s est présentée sur la figure 2.8 ci-dessous.

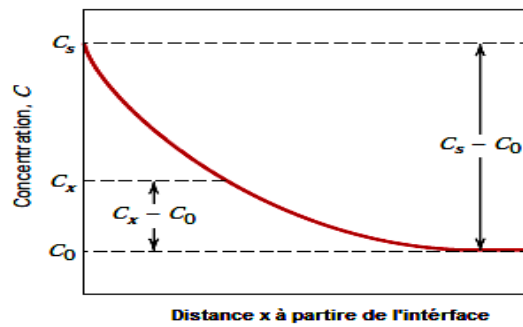


Figure 2.8 : Profil de concentration suivant les paramètres C_0 , C_s [171].

Pour le calcul de gain de masse :

A partir de l'équation (17) on dérive par rapport à x , on obtient :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{C_0 - C_s}{\sqrt{\pi.D.t}} \quad \text{remplacent dans l'équation (16) on obtient}$$

$$G(t, T) = \int_0^t \rho_{sub} \left[-D \frac{C_0 - C_s}{\sqrt{\pi.D.t}} \right] dt, \text{ et comme } C_0, C_s, D, \pi \text{ et } \rho_{sub} \text{ des constantes donc,}$$

$$\text{cette équation devenir } G(t, T) = \rho_{sub} \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} (C_0 - C_s) \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t}} dt$$

$$\Rightarrow G(t, T) = \rho_{sub} \sqrt{\frac{D}{\pi}} (C_0 - C_s) 2\sqrt{t} \Rightarrow \text{L'équation de gain de masse suivante :}$$

$$G(t, T) = 2\rho_{sub} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} (C_0 - C_s) \quad (18)$$

3.1. Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur les divers types des diagrammes d'équilibres (systèmes d'équilibre) binaire et ternaire existant entre les éléments formant des pourcentages importants dans notre acier 316L et le bore avec une présentation des phases, et ce, après une présentation des notions générales.

3.2. Système d'équilibre (diagramme de phases)

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sous forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamiques des alliages sont définis par les diagrammes de phases à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer.

3.2.1. Définition

Les diagrammes de phases sont des représentations graphiques des phases présentes dans un système métallique en fonction de température, pression et des concentrations des composants constitutifs. Donc, un diagramme est une représentation graphique des conditions thermodynamiques d'équilibre [177], autrement dit un diagramme d'équilibre permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage et/ou permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages et (2) la pression qui est habituellement négligée, car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés [178].

Les alliages à deux composants à pression constante peuvent être présentés sous la forme bien connue des diagrammes de phases binaires. Pour les alliages à trois composants, une dimension additionnelle est nécessaire pour une représentation complète, habituellement les systèmes ternaires sont présentés par des séries des sections ou de projection.

Les diagrammes de phases peuvent être établis expérimentalement grâce à l'analyse thermique. Cette méthode repose sur l'enregistrement de la température d'un corps pur ou d'un alliage lors de son chauffage ou de son refroidissement. On peut aussi les calculer à partir des données thermodynamiques (l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie).

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est nécessaire de rappeler quelques notions et les variétés allotropiques du fer pur schématisées sur la figure 3.1. Il possède trois variétés de structures cristallines entre 0° et la température de fusion. Entre l'ambiante et 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α . A partir de 910 °C, il se transforme en fer γ dont la structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400 °C jusqu'à 1538°C pour donner le fer δ dont la structure est cubique centrée [130].

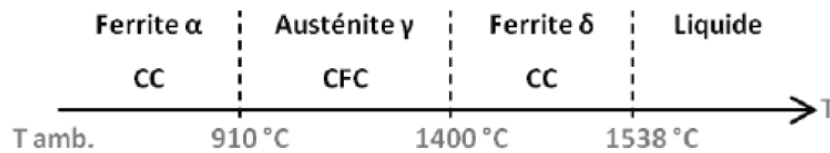


Figure 3.1 : Variétés allotropiques du fer pur [130].

3.2.2. Notions de base

Une phase : un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.

Un composant : un corps pur ; peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H_2O , Al_2O_3 , $SiO_2...$).

La composition d'un alliage ou d'une phase d'un alliage est habituellement mesurée en % massique et est communément notée m. Il est parfois utile de considérer le pourcentage atomique.

La **constitution** d'un alliage est donc décrite par :

- La composition globale
- Le nombre de phases
- La composition de chaque phase
- La fraction massique de chaque phase

Un alliage présente sa constitution d'équilibre quand cette constitution n'évolue plus avec le temps. Le diagramme d'équilibre, ou diagramme de phases, résume les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage.

La composition d'une phase (C) est la quantité relative des composants qu'elle contient.

La quantité d'une phase (ϕ), est la fraction du mélange présente d'une phase particulière. Dans **une solution solide**, les composants occupent des positions aléatoires dans le cristal.

La ligne de liquidus, représente les plus basses températures d'un liquide en fonction de composition. Elle forme la frontière entre la phase liquide et le système biphasé.

La ligne de solidus, représente la température la plus élevée des solides en fonction de composition. C'est la frontière entre la phase solide et la région biphasée.

La ligne de solvus, représente la limite de la solubilité sur un composant dans l'autre. C'est généralement la limite entre une phase de solution solide et une région eutectique biphasée.

Un eutectique est un alliage des composants non miscibles. Au point eutectique le liquide transforme en eutectique, qui se compose de deux phases distinctes disposées dans des couches alternatives. Liquide $\rightarrow$ phase (solide) 1 + phase (solide) 2.

Un eutectoïde est semblable à une réaction eutectique ; la différence est qu'une phase solide (au lieu d'un liquide) réagit pour produire deux phases. Le résultat s'appelle un eutectoïde. Phase (solide) 1 $\rightarrow$ phase (solide) 2 + phase (solide) 3.

Un péritectique, c'est un point auquel une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases [154].

Liquide + phase (solide) 1 $\rightarrow$ phase (solide) 2

Les alliages métalliques : sont des systèmes mono ou polyphasés ayant des propriétés générales similaires à celles des métaux purs. Ils comprennent des éléments métalliques ou non métalliques.

Ils peuvent être étudiés en tant que systèmes physiques dont **la variance** est donnée par la relation de Gibbs :

$$V = C + n - \varphi \quad (19)$$

Avec :

V : Est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

C : Est le nombre d'éléments qui constituent l'alliage.

n : Est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression).

φ : Représente le nombre de phases en présence

Cette relation, appelée règle des phases, est réduite pour des alliages binaires où seule la température influe sur le système à la relation :

$$V = 3 - \varphi \quad (20)$$

Pour un système binaire, $C = 2$, $V = 3 - \Phi$, donc trois cas de figure sont possibles :

- $\Phi = 1$ et $V = 2$: système est bivariant. Il y a qu'une seule phase et sa composition chimique sont celle de l'alliage donc la température et la composition sont deux variables indépendantes.
- $\Phi = 2$ et $V = 1$: système est monovariant. Il y a deux phases en équilibre les trois variables x_1 , x_2 et T sont fixés dès que l'une des trois variables est imposée. x_1 , x_2 : désignent la composition chimique des phases respectives Φ_1 et Φ_2 .
- $\Phi = 3$ et $V = 0$: système invariant. Il y a trois phases en équilibre à une température bien déterminée à laquelle les trois compositions chimiques x_1 , x_2 et x_3 sont fixées.

L'état d'équilibre d'un système correspond à la valeur minimale de l'énergie libre G dans les conditions normales d'équilibre (température, pression). L'énergie libre doit être constante et le travail des forces internes doit être nul : $\Delta G(T, P) = 0$

L'équilibre des alliages est dit « stable » lorsqu'il ne subit aucun changement spontané dans le temps. Cet état ne peut s'obtenir qu'à de très faibles vitesses de refroidissement ou de chauffage. D'ailleurs, l'état d'équilibre réel est rarement obtenu. Dans la plupart des cas, les alliages se trouvent à l'état « métastable » (l'état proche de l'état stable), où la propriété pour l'état d'être stable cinétiquement, mais pas thermodynamiquement [179], figure 3.2.

La stabilité relative d'un système à une température et pression constante est déterminée par leur énergie libre de Gibbs (G) ; qui est défini par la relation suivante : $G = H - TS$ (21)

Où H, T et S, sont l'enthalpie, la température et l'entropie du système respectivement [180].

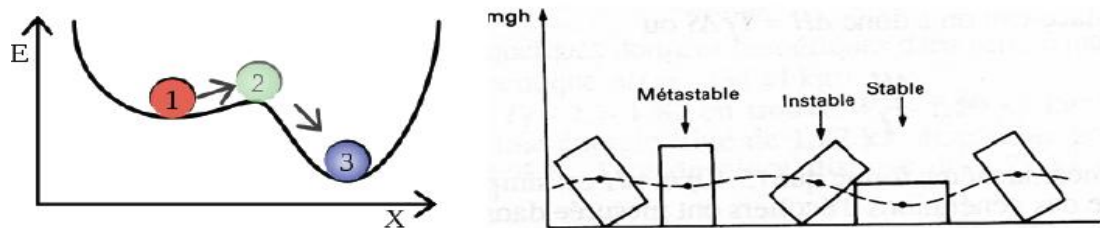


Figure 3.2 : Système métastable dans l'état 1 : si une énergie d'activation perturbe le système, il franchit le seuil 2 et passe à l'état 3 (stable).

NB : On ajoute un paramètre correctif ΔQ à l'équation (21), implique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S + \Delta Q$, donc ce paramètre est l'énergie inter-faciale entre les joints de grains qui dépend de la taille de grains et les contraintes des dislocations et autre.

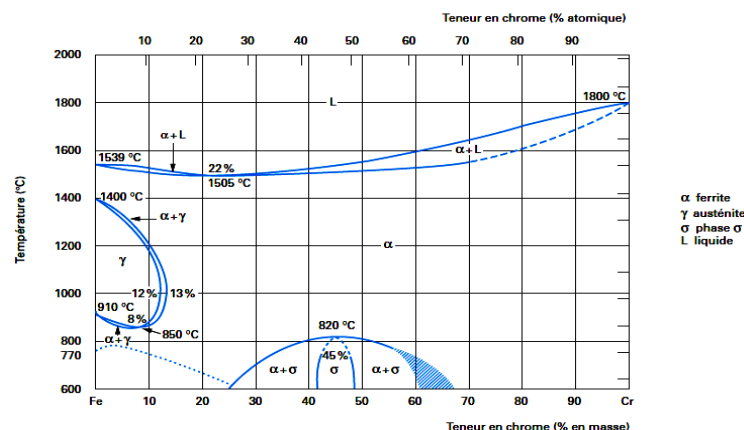
3.2.3. Système d'équilibre binaire

Pour un système binaire, un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases, la température, la composition et les proportions de ces différentes phases[178]. Les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la teneur des éléments d'alliage.

Les diagrammes de phases binaires sont les diagrammes les plus simples à établir.

3.2.3.1. Diagramme Fer-Chrome (Fe-Cr)

Le diagramme de phases présenté dans la figure 3.3 constitue un outil essentiel dans l'étude et la description de l'équilibre des phases des aciers inoxydables, résultant du travail d'un nombre considérable de chercheurs y travaillant [181-182].



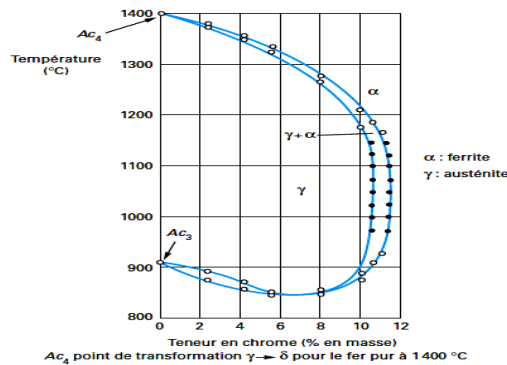


Figure 3.3 : Diagramme d'équilibre Fer-Chrome (Fe-Cr) et détail de la boucle γ [129]

La solubilité du chrome dans le fer à haute température est complète et la totalité des alliages Fe-Cr se solidifient en mode ferritique.

A faibles teneurs en chrome, on distingue la présence de la phase γ qui est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ », cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α , il est dit alphagène. Cela est dû à un phénomène classique d'isomorphisme, le chrome ayant une structure cubique centrée comme le fer α [80]. Sur l'axe des ordonnées du diagramme Fe-Cr, on retrouve, bien entendu, les températures de transformation du fer : 910°C pour la transformation $\text{Fe } \alpha \rightarrow \text{Fe } \gamma$, et 1390°C pour la transformation $\text{Fe } \gamma \rightarrow \text{Fe } \delta$, on notera que la boucle γ comprise dans cet intervalle de température qui sépare le diagramme en deux zones principales :

- En dessous de 11 % de Cr, les alliages subissent une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage et l'inverse au refroidissement ; ils se comportent donc comme le fer ou l'acier doux.
- Au-dessus de 12.7 % de Cr, il n'y a plus de transformation de phases et les alliages restent totalement ferritiques.
- Entre 11 et 13 % de chrome, les deux phases α et γ coexistent en équilibre [183].

Ainsi, selon la composition par rapport à la boucle γ , les aciers au chrome peuvent avoir des structures différentes : ferritique, martensitique ou semi martensitique.

L'addition de carbone et d'azote, qui sont des éléments fortement gammagènes, étend la zone γ et par suite accroît la solubilité du Cr dans l'austénite, figure 3.4.

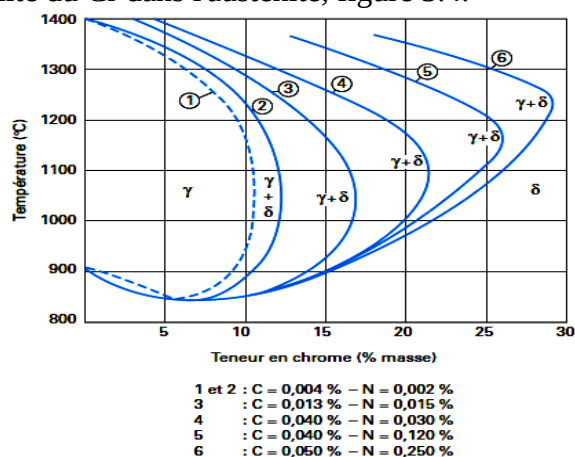


Figure 3.4 : Influence du carbone et de l'azote sur la boucle du diagramme Fe-Cr [129]

La portion du système Fe-Cr montre l'existence de la phase intermédiaire dite phase σ extrêmement fragile, de structure quadratique complexe avec des teneurs suffisantes entre 45 et

50 % de Cr, figure 3.5. Cette phase se forme très lentement à des températures en dessous de 820°C [97, 127, 129, 130, 182]. La phase σ peut-être évitée par refroidissement rapide [180]. A 520°C, il existe un palier eutectoïde avec une assez lente réaction.

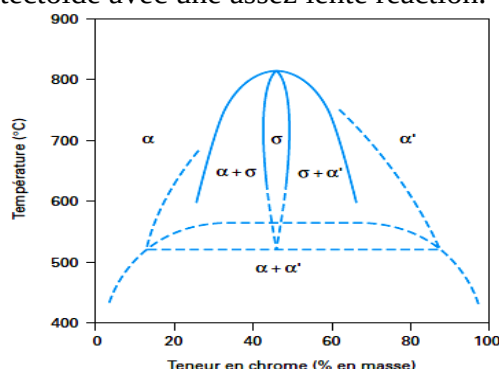


Figure 3.5 : Diagramme Fe-Cr en dessous de 850 °C [129].

Une dernière transformation se produit en dessous de 520 °C (figure 3.5). Il s'agit d'une démixtion vers 475 °C, c'est-à-dire une décomposition de la phase α cubique centrée en deux phases α et α' de même structure, cubique centrée, mais des teneurs en chrome très différentes [80, 130]. Cette phase α' peut atteindre des teneurs en chrome de l'ordre de 90 % massique [184]. Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural, mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [130].

3.2.3.2. Diagramme Fer-Nickel (Fe-Ni)

Contrairement au Chrome, le Nickel étant de structure Cubique à Faces Centrées favorise la formation d'une solution solide austénitique (figure 3.6) [185], donc est un élément gammagène. La solubilité du nickel dans le fer se présente entre 400 et 500°C. A 30 % de nickel, il étend la phase γ de 500 °C à 1450 °C, pour les fortes teneurs en Nickel, la structure est monophasée (γ) à température ambiante, tandis que pour des teneurs faibles (< 5 à 6 %) la structure peut être ferritique [97, 181]. Entre ces deux teneurs, la structure est biphasée austéno-ferritique suite à un refroidissement lent à partir du domaine austénitique [181], une vitesse de refroidissement très rapide provoquerait une transformation martensitique des alliages Fe-Ni. La température M_s (Martensite start) chute sensiblement quand la teneur en Ni augmente : +200°C à 20 %; 0°C à 30 %; -220°C à 34 %.

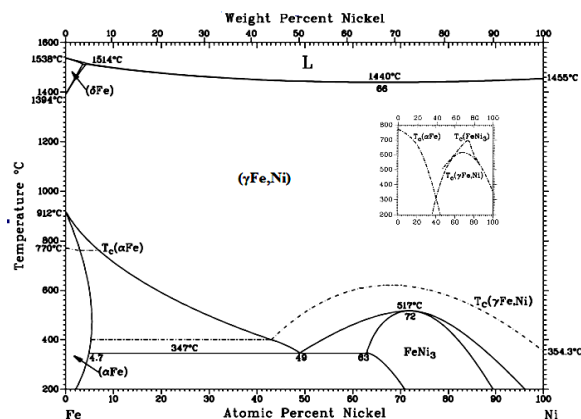


Figure 3.6 : Diagramme d'équilibre Fer-Nickel (Fe- Ni) [179,185].

Le système Fe-Ni (figure 3.6) est caractérisé par un domaine de solidification très étroit avec une réaction péritectique dans la région riche en fer à 1514°C ($L + \delta \text{Fe} \rightarrow \gamma$) [186-188] à une teneur de 4,6 wt% de nickel [187-189]. La solution solide est stable sur toute la gamme de composition jusqu'à 517°C où apparaît une phase ordonnée FeNi_3 [186-187, 190-191]. Le point de fusion du fer et du nickel à une pression de 101325 Pa, est de 1538°C et 1455°C, respectivement.

Plusieurs phases ont été présentées l'une stable comme $\alpha\text{-Fe}$, FeNi_3 et l'autre métastables comme FeNi et Fe_3Ni . Le tableau 3.1 montre les différentes phases et ses variations stœchiométriques, selon L. J. Swartzendruber et al. [187, 190, 192]

Finalement, le système Fe-Ni est encore sujet à discussion à l'heure actuellement est surtout à des températures au-dessous de 450°C.

Phase	Composition, at. % Ni	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
$(\delta\text{Fe})(a)$	0 to 3.5	<i>cF2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
$(\gamma\text{Fe,Ni})(b)$	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu
$(\alpha\text{Fe})(c)$	0 to 5.5	<i>cF2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
FeNi_3	63 to 85	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	L1 ₂	AuCu ₃
Metastable phases					
FeNi	...	<i>tP2</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
Fe_3Ni	...	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	L1 ₂	AuCu ₃

(a) From 1538 to 1394 °C at 0 at. % Ni. (b) From <1394 to 912 °C at 0 at. % Ni; at all temperatures at 100 at. % Ni. (c) Below <912 °C at 0 at. % Ni.

Tableau 3.1 : Les différentes phases et ses variations stœchiométriques [190]

3.2.3.3. Diagramme Chrome-Nickel (Cr-Ni)

Le diagramme chrome–nickel (figure 3.7) présente deux phases terminales avec des solutions solides très étendues, respectivement la ferrite côté chrome (ou $\alpha\text{-Cr}$) et l'austénite côté nickel (ou $\gamma\text{-Ni}$) [182]. Le système Ni-Cr est caractérisé par une réaction eutectique et la formation de Ni_2Cr péritectique. La forme généralement reconnue du diagramme consiste en un simple eutectique à haute température avec une réaction de commande à basse température, autour Ni_2Cr [193]. Les données chiffrées sont les limites de solubilité à la température eutectique. La composition eutectique (56 at% Cr) a été déterminée par interpolation graphique. Les problèmes rencontrés dans l'établissement des équilibres de phase à l'état solide à la fin riche en Cr du diagramme sont dues à la diminution spectaculaire de la solubilité de Ni dans (Cr) avec la température [193].

Le tableau 3.2 [194], ci-dessous présent quelques phases correspondent à des teneurs de Cr. Le diagramme montre aussi une transformation allotropique du Cr, les deux phases σ et δ peuvent être conservées à température ambiante par trempe à 1250°C. Concernant les aciers inoxydables, l'allure fondamentale de ce diagramme est la large étendue de la zone γ ; pour des teneurs élevées de Cr, il peut dissoudre en structure cubique à face centrée de Ni à 1350°C [97]. Bien qu'il s'agisse d'un système courant, le diagramme ne peut pas être considéré complètement fiable en dessous de 400°C [182].

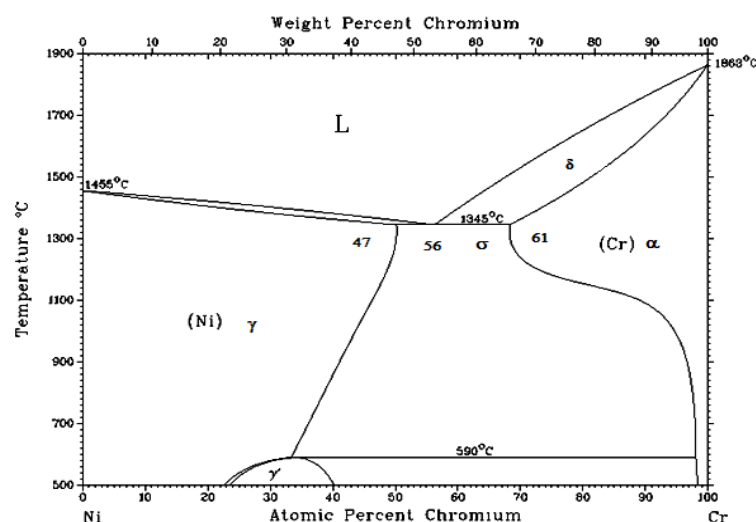


Figure 3.7 : Diagramme d'équilibre Nickel-Chrome (Ni - Cr) [193].

Phase	Composition, wt% Cr	Pearson symbol	Space group
(Ni)	0 to 47.0	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Ni ₃ Cr or γ'	21 to 37	<i>oI6</i>	<i>Immm</i>
(Cr)	65 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
Metastable phases			
σ	~28	<i>tP30</i>	<i>PA₂/mmm</i>
δ	100	<i>cP8</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>

Tableau 3.2 : Quelques phases de system Cr-Ni [194].

3.2.3.4. Diagramme Chrome-Bore (Cr - B)

Le diagramme de phases Cr-B (figure 3.8) [195], évalué est basé principalement sur les résultats de Liao et Spear [196].

Le système se compose de six composés intermétalliques (Cr₂B, Cr₅B₃, CrB, Cr₃B₄, CrB₂ et CrB₄) dans un intervalle de 26 à 75 at % B, [195] et dans les extrémités des solutions solides, cubique centré pour (Cr) et rhomboédrique pour (B). L'existence de plusieurs autres borures signalés, tels que Cr₄B, Cr₃B₂ et CrB₆, ont été exclus et / ou restent incertaines, et ceux-ci ne sont pas inclus dans le schéma évalué. Un certain travail montre que la phase Cr₃B₂ est un mélange original de deux phases Cr₂B et CrB [195], et la phase CrB₆ présente surtout dans les alliages riches en B, confirmée stable entre 1000 et 1300 °C et a été décomposée avec la formation de CrB₂ et le retrait partiel du bore aux températures élevées.

Autre travail rapporté qu'une phase CrB₄ existe jusqu'à 1600°C, température au-dessus de laquelle elle donne un mélange (CrB₂ + bore). Ils sont également proposés que cette phase soit plus probablement identique que la phase CrB₆.

Des eutectiques ont été établis entre le Cr, Cr_2B , CrB_2 et bore rhomboédrique, et la région solide du système ont été étudiés par rayon X et les méthodes monocristallines, avec cinq phases intermédiaires Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 et CrB_2 observés. La formation de CrB_4 confirmé par le recuit des alliages pendant 100 heures à 1400°C dans le vide. Les limites de solubilité et les températures eutectiques sont des valeurs chiffrées présentées sur le diagramme Cr-B.

Les données de solubilité sont limitées. On signale que la solubilité de B en Cr varie de 0,72 at % de B à 1100°C à 0,38 at % de B à de plus basses températures, pour une température de 1527°C , on rapporte la solubilité maximale de Cr en B à environ 2 at % de B [195,196].

Un résumé des types de réactions, des températures calculées et des compositions des réactions invariables du système est donné dans le tableau 3.3 [195].

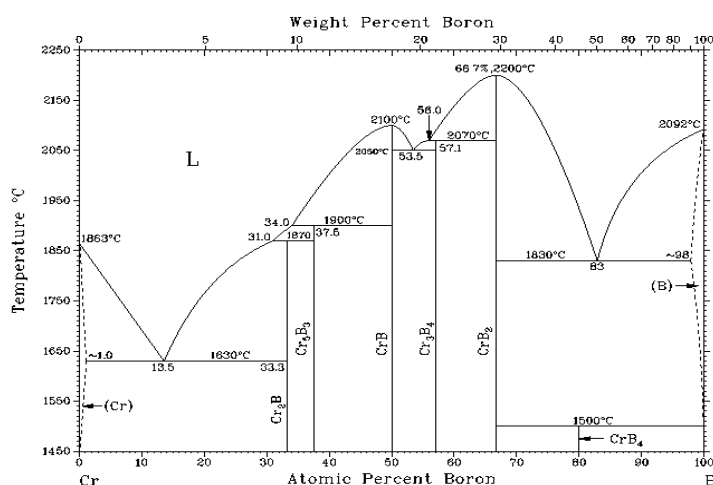


Figure 3.8 : Diagramme d'équilibre Chrome-Bore (Cr - B) [195].

Reaction	Compositions (at% B)			Temp. ($^\circ\text{C}$)	Reaction Type
$\text{L} \rightarrow \text{Cr}$	0			1907	Melting
$\text{L} \rightarrow \text{Cr} + \text{Cr}_2\text{B}$	15	0	33.3	1636	Eutectic
$\text{L} + \text{Cr}_5\text{B}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{B}$	30	37.5	33.3	1870	Peritectic
$\text{L} + \text{CrB} \rightarrow \text{Cr}_5\text{B}_3$	35	50	37.5	1900	Peritectic
$\text{L} \rightarrow \text{CrB}$	50			2100	Congr. melt
$\text{L} \rightarrow \text{CrB} + \text{Cr}_3\text{B}_4$	56.6	50	57.1	2080	Eutectic
$\text{L} + \text{CrB}_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{B}_4$	55	66.7	57.1	2080	Peritectic
$\text{L} \rightarrow \text{CrB}_2$	66.7			2156	Congr. melt
$\text{L} \rightarrow \text{CrB}_2 + \text{B}$	85.1	66.7	100	1880	Eutectic
$\text{Cr}_2\text{B} + \text{B} \rightarrow \text{CrB}_4$	66.7	100	80	1500	Peritectoid
$\text{L} \rightarrow \text{B}$	100			2075	Melting

Tableau 3.3 : Types des réactions à des températures données [195].

3.2.3.5. Diagramme Nickel-Bore (Ni - B)

Le diagramme d'équilibre Ni-B (figure 3.9) [197], se compose de cinq composés intermétalliques (Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 orthorhombique, Ni_4B_3 monoclinique et NiB) et dans les extrémités des solutions solides, cubique à face centrée pour (Ni) et rhomboédrique pour (B) [198].

Un eutectique stable entre le cubique à face centré et le Ni_3B , produit un liquide à 17 at% de B et une température eutectique de 1093°C [195,198], avec une valeur de 0,3 at% de B de solubilité maximale du bore dans le nickel. Quelques travaux présentent pour une température légèrement plus élevée environ 1110°C de réaction, avec la concentration de liquide est de 19 at% de B et de 16,2 at% de B que la limite de solubilité de bore est de 0,135 at% de B et de 0,3 at% de B, respectivement [195].

Le point de fusion conforme pour Ni_3B et Ni_2B ont été indiqués comme 1156 et 1125°C respectivement. Les deux borures avec la structure cristalline d'orthorhombique ($\text{o-Ni}_4\text{B}_3$) et de monoclinique ($\text{m-Ni}_4\text{B}_3$) et la stœchiométrie d'environ 41,4 at% de B et de 43,6 at% de B ont été caractérisés dans le diagramme à des températures de 1025°C et de 1031°C respectivement et ne diffèrent que peu des températures eutectiques de ces composés avec les composés adjacents. La forme composée en pointe à partir du liquide et le bore par une réaction péritectique à 1035°C .

Par ailleurs, un eutectique métastable $\text{Ni} + \text{Ni}_2\text{B}$ à 986°C et avec le liquide d'environ 20 at% de B, a été indiqué au cours des certaines expériences [195, 198]. L'explication semble n'être que Ni_3B est une phase assez instable et peut facilement être supprimé à un taux de refroidissement élevé [195]. Les réactions invariables aux concentrations de chaque phase correspondante dans les réactions sont énumérées dans le tableau 3.4 ci-dessous.

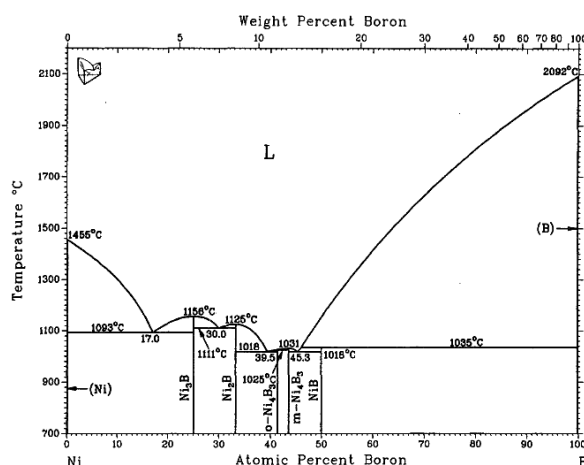


Figure 3.9 : Diagramme d'équilibre Nickel-Bore (Ni - B) [197].

Reaction	Compositions (at% B)			Temp. ($^\circ\text{C}$)	Reaction Type
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}$	0			1455	Melting
$\text{L} \rightarrow \gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$	15.9	0.42	25.0	1095	Eutectic
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}_3\text{B}$	25.0			1165	Congr.melt
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B}$	32.0	25.0	33.3	1124	Eutectic
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B}$	33.3			1125	Congr.melt
$\text{L} + \text{Ni}_2\text{B} \rightarrow \text{Ni}_4\text{B}_3$	45.2	33.3	43.6	1027	Peritectic
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}_4\text{B}_3 + \text{NiB}$	45.9	43.6	50	1025	Eutectic
$\text{L} + \text{B} \rightarrow \text{NiB}$	49.1	100	50	1035	Peritectic
$\text{L} \rightarrow \text{B}$	100			2075	Melting

Tableau 3.4 : Les réactions invariables aux concentrations de chaque phase [195].

3.2.3.6. Diagramme Fer-Bore (Fe - B)

Les phases du système Fe-B (figure 3.10) sont : (1) le liquide L, (2) dans les extrémités des solutions solides : à haute-température cubique centré pour (δ Fe), température moyenne cubique à face centré (γ Fe), à basse température cubique centré (α Fe), et rhomboédrique pour (β B) caractérisé par petite solubilité solide réciproque dans les éléments; et (3) Deux intermétallique compounds Fe_2B et FeB [199], qui peuvent apparaître aux températures usuelles de boruration (800-1100°C)[97]. Ces phases présentent d'après le diagramme d'équilibre Fe-B, un pourcentage en masse de 8,83 % pour la phase Fe_2B et 16.23 % pour la phase FeB . Les points de fusion sont de 1389 à 1410°C et 1540 à 1657°C pour Fe_2B et FeB , respectivement.

Deux phases eutectiques sont présentées sur le diagramme binaire Fe-B, une à 17 % d'atomes de bore à une température de 1174°C, et l'autre à 64 % d'atomes de bore à une température de 1500°C ; d'autres littératures présentent les deux phases à 17 at% de B à 1149°C et à 63,5 at% de B à 1495°C [200]

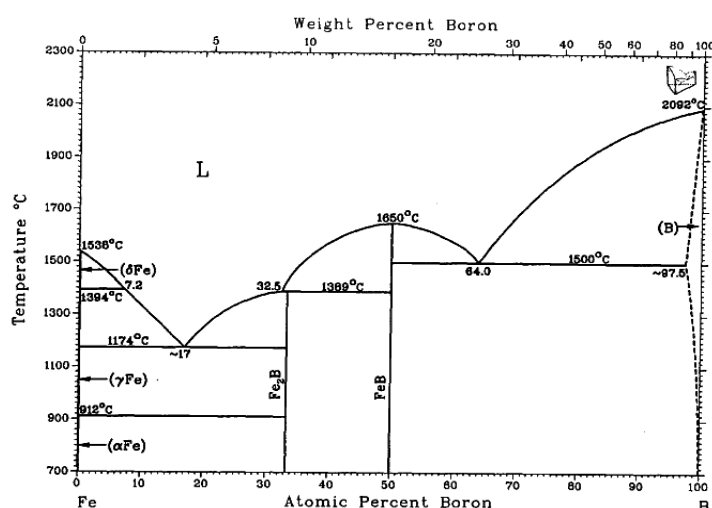


Figure 3.10 : Diagramme d'équilibre Fer-Bore (Fe - B) [199].

Le bore est très peu soluble dans le fer [201-202]; FeB et Fe_2B présentent très peu d'écarts à la stœchiométrie [4] (figure 3.11), cette solubilité est de l'ordre de 2 ppm dans la ferrite à 720°C comme valeur minimale, et de 210 ppm comme valeur maximale dans l'austénite à 1149°C [2, 71,72], le tableau 3.5, montre la solubilité du bore dans le fer en fonction de la température.

Température (°C)	Bore en solution (ppm par masse)
(α Fe) 710	2
(α Fe) 906	82
(γ Fe) 906	21
(γ Fe) 1149	210

Tableau 3.5 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures [71, 72].

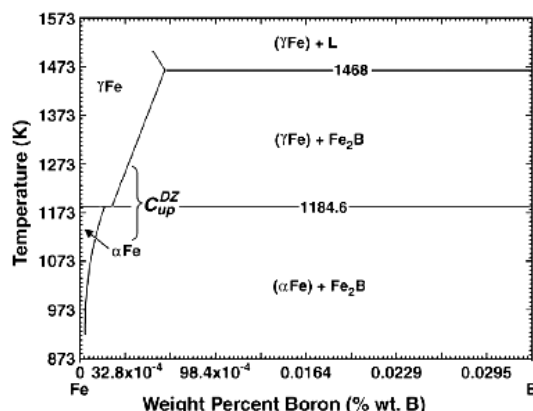


Figure 3.11 : Diagramme de solubilité de bore dans le fer [105].

Les expériences ont également indiqué l'existence de deux composés métastables dans la région riche en fer, la phase Fe_{23}B_6 et la phase Fe_3B [203-205] qui est une transformation d'une autre phase métastable Fe_4B , toutes ces phases ne figurent pas dans le diagramme Fe-B.

Dans le domaine riche en bore dans le système de Fe-B peu d'expériences citent une phase FeB_2 qui n'est pas aussi énumérée dans le diagramme de phases Fe-B. L'existence de cette phase FeB_2 a été discutée en littérature et reste toujours une question controversée [203]. Le tableau 3.6 ci-dessous [195] montre les réactions invariables des phases correspondant aux concentrations et températures.

Reaction	Compositions (at% B)			Temp. (°C)	Reaction Type
$L \rightarrow \text{Fe}$	0			1538	Melting
$L \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	16.5	0.11	33.3	1175	Eutectic
$L + \text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$	32.4	50	33.3	1386	Peritectic
$L \rightarrow \text{FeB}$	50			1611	Congr.melt
$L \rightarrow \text{FeB} + \text{B}$	63.0	50	100	1492	Eutectic
$\gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$	0.009	33.3	0.013	912	Peritectoid
$L \rightarrow \text{B}$	100			2075	Melting

Tableau 3.6 : Les réactions invariables des phases du système Fe-B [195].

3.2.4. Diagramme d'équilibre des alliages ternaires

Lorsqu'un troisième élément est ajouté au système binaire, l'illustration des conditions d'équilibre dans l'espace de deux dimensions devient très compliquée, l'introduction d'une troisième dimension permet d'éclairer et de simplifier les réactions existant entre les trois composantes à partir d'un diagramme d'équilibre ternaire.

Le diagramme d'équilibre des alliages ternaires à la forme d'un prisme ayant à la base un triangle équilatéral qui indique la concentration des composants. Ce triangle est dit de référence. Les composants qui forment l'alliage sont représentés par les sommets, les alliages binaires, par les côtés et les alliages ternaires, par les points à l'intérieur de ce triangle [9].

3.2.4.1. Lecture d'un diagramme de phases ternaire

La lecture d'un diagramme dans l'espace n'est pas commode, ce sont le plus souvent des coupes horizontales ou verticales, ou encore les projections sur un plan horizontal des lignes ou des surfaces remarquables, qui sont utilisées.

Une phase est définie par ses concentrations x' , y' , z' en chacun de ses éléments A, B, C. Les concentrations peuvent s'exprimer en pourcentage massique ou atomique, elles sont alors définies par la relation :

$$x' + y' + z' = 100 \quad (22)$$

Soit en fraction massique ou atomique.

$$x' + y' + z' = 1 \quad (23)$$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale (figure 3.12). Chaque sommet représente un métal pur et à tout point sur un côté du triangle correspond à un alliage binaire des éléments représentés par les deux sommets que joint chaque côté. Il existe deux façons de lire les concentrations sur cette grille. Pour un point X, par exemple, les compositions x' , y' , z' en A, B et C sont proportionnelles aux distances du point X aux trois côtés du triangle ABC, (figure 3.12) [206].

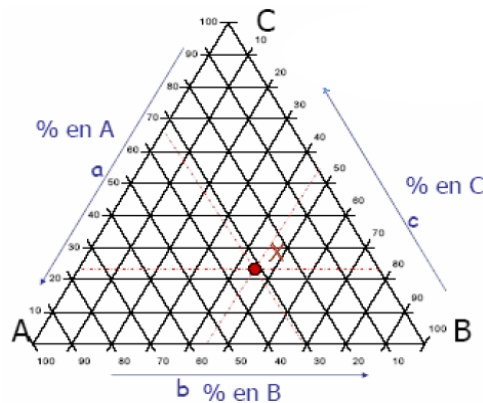


Figure 3.12 : Système ternaire en représentation isotherme [206].

Les températures sont portées en verticale [9, 207, 208] (figure 3.13). C'est pourquoi les phases et la structure d'un alliage ternaire en fonction de la concentration et de la température ne peuvent être représentées que par un diagramme spatial (figure 3.13).

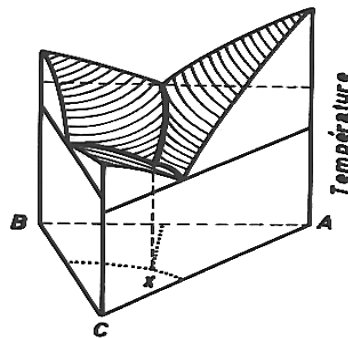


Figure 3.13 : Représentation spatiale de diagramme ternaire [9].

3.2.4.2. Diagramme Fer-Chrome- Nickel (Fe-Cr-Ni)

Les incertitudes dans les trois systèmes binaires se reportent dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni. Ce dernier est nécessaire pour connaître les phases en équilibre en fonction de la composition et la température, car le dépassement de certaines valeurs de nickel et de chrome deviennent insuffisants pour avoir une idée claire sur les phases et les microstructures qui peuvent exister dans les diagrammes binaires d'équilibre.

Aussi, du fait de la lenteur des réactions, le diagramme d'équilibre des phases ne peut pas être toujours utilisé pour prédire les structures qui pourraient être en présence dans les alliages commercialisés [209].

L'addition du nickel conduit à augmenter la boucle γ des alliages fer-chrome. La phase austénitique γ du système Fe-Cr est présente avec une large extension en composition et en température et participe à des équilibres biphasés et triphasés [129, 130, 182].

Une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni présentée par la figure 3.14, montre clairement le déplacement de la boucle austénitique γ vers les teneurs élevées en chrome lorsque l'on augmente la teneur en nickel.

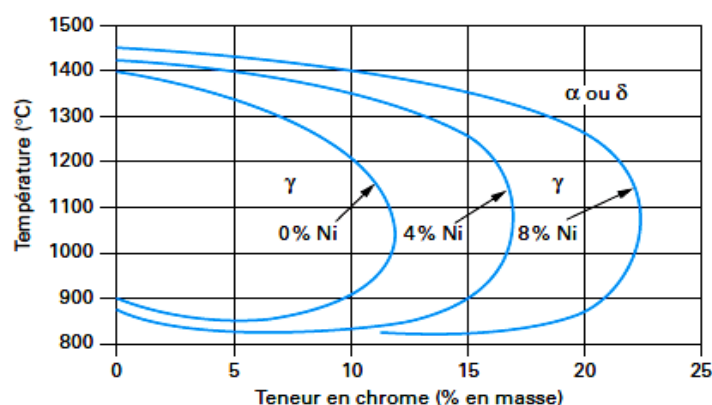


Figure 3.14 : Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique γ en fonction de la teneur en nickel [129].

La figure 3.15 représente des sections des diagrammes isothermes de 650°C, 700°C [210] et 1000°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni, qui montre l'extension de la phase σ , (à remarquer que la phase σ est susceptible d'apparaître un peu en dessous de 20 % Cr [182]), dans le domaine ternaire où elle est stabilisée à plus haute température. Cette phase σ constitue la majeure partie du diagramme de phases Fe- Cr- Ni, sa vitesse de formation au-dessous de 500°C est si lente qu'elle ne constitue pas un facteur déterminant sur les propriétés des aciers inoxydables utilisés à ces températures[209], et que l'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) -figure 3.15. c)- d'un acier inoxydable austénitique (point a) fait apparaître une certaine proportion de la ferrite F (point b).

L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue ensuite la structure entièrement austénitique (point c) [130,211].

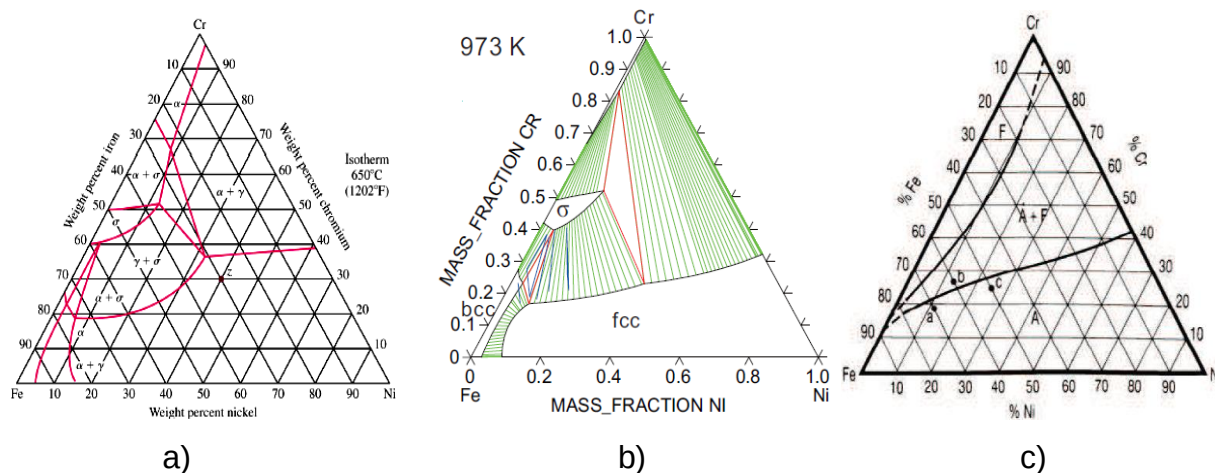


Figure 3.15 : Section du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni a) à 650°C [209], b) à 700°C [210], c) à 1000°C [130].

3.2.4.3. Diagramme Fer-Chrome- Bore (Fe-Cr-B)

La combinaison des trois systèmes d'équilibres binaires Fe-Cr, Cr-B, Fe-B, résulte d'un diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-B, la nécessité de ce diagramme a pour objet d'observer et d'acquérir les différentes phases d'équilibres, et ce, par rapport à la température et/ou à la composition de chaque élément.

Les études et les expériences conviennent fondamentalement que, dans la gamme 0 à 33,3 % de l'atome de B, l'existence des structures ou des phases Cr_2B orthorhombique et Fe_2B tétragonale, qui ont une solubilité étendue dans le système ternaire et qu'il y a un équilibre triphasé entre la solution solide basée par Cr, Cr_2B et Fe_2B [195], la phase Cr_4B qui serait observé lors de certaines études est considéré comme une phase métastable. Les compositions calculées du $\text{M}_2\text{B}_{\text{orth}}$, le $\text{M}_2\text{B}_{\text{tetr}}$, et α ou γ (Fe, Cr) - phases de référence de solution solide dans l'équilibre triphasé sont données dans le tableau 3.7 ci-dessous et comparées aux données expérimentales données dans le même tableau.

Temp. (°C)	Composition (at% Cr)			Reference
	α (or γ)	$\text{M}_2\text{B}_{\text{tetr}}$	$\text{M}_2\text{B}_{\text{orth}}$	
900	2.76	11.7	29.1	[195]
700	6.4	7.8	23	Autre référence
900	4	10	28	
1250	9.3	16	18.6	
1100	36	11.8	29	
1100	20	18	35	

Tableau 3.7 : Résumé de calcul expérimental pour les trois phases d'équilibre dans le système Fe-Cr-B [195].

Des calculs thermodynamiques du système ternaire Fe-Cr-B, ont été effectués pour le contenu de bore jusqu'à 30 at% de B. Les sections isothermes du système calculé à 900 et à 700°C sont montrées sur la figure 3.16 a) et b), respectivement, avec des données expérimentales [195,212]. L'extension de solubilité des borures plus hauts dans le ternaire est compatible à toutes les études expérimentales, bien que CrB et FeB soient à l'équilibre triphasé avec M_2B_{tetr} plutôt que M_2B_{orth} . Les résultats calculés prouvent qu'il y a peu de changements des compositions des trois phases dans l'équilibre aux différentes températures [195].

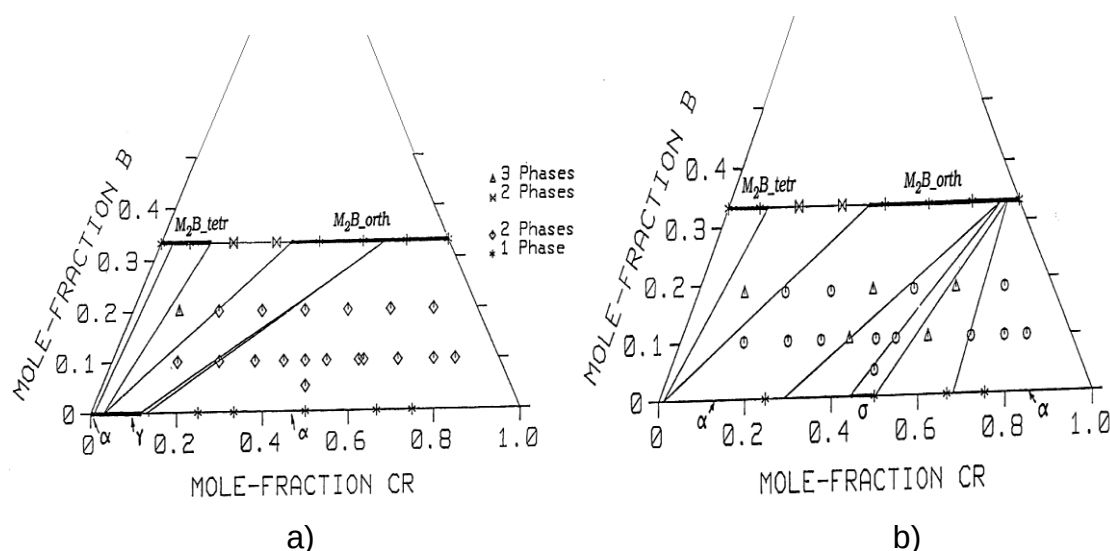


Figure 3.16 : Section isotherme du système Fe-Cr-B calculée a) à 900°C, b) à 700°C [195].

D'autres travaux concernant les types des réactions et les surface des liquidus sont donnés et résumés sur le tableau 3.8 et la figure 3.17.

Reaction	Compositions (at%)			Temp. (°C)	Reaction Type
	Fe	Cr	B		
E	71.3	12.3	16.4	1091	Eutectic
U1	65.4	21.4	13.2	1124	Quasi-peritectic
U2	63.3	14.1	22.6	1244	
U3	62.5	11.2	26.3	1311	
U4	5.2	63.2	31.6	1839	

Tableau 3.8 : Résumé des différents types de réactions dans le système Fe-Cr-B [195].

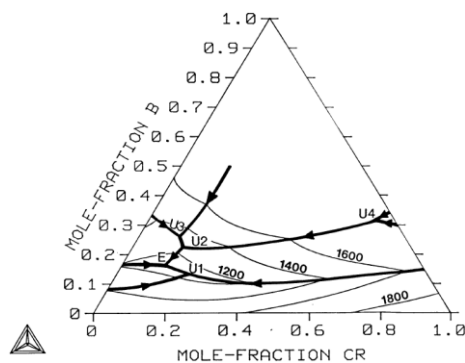


Figure 3.17 : Projection des liquidus dans le système ternaire Fe-Cr-B [195].

3.2.4.4. Diagramme Fer-Nickel- Bore (Fe-Ni-B)

Le système Fe-Ni-B est l'assemblage des trois systèmes binaires Fe-B, Ni-B et Fe-Ni, chaque système présente des phases intermédiaires et/ou des phases métastables. Deux phases intermédiaires Fe_2B tétrales et FeB orthorhombique et une phase métastable Fe_3B pour le système Fe-B, en ce qui concerne le système Ni-B il y a cinq phases intermédiaires : Ni_3B orthorhombique, Ni_2B tétragonal, Ni_4B_3 orthorhombique et monoclinique et NiB orthorhombique, et dans le système Fe-Ni, le Fe cubique à face centré et Ni forment une solution solide γ [213].

Les différents calculs d'équilibre de phase ternaire du système Fe-Ni-B, expriment les phases à des températures données (800°C et 925°C), comme montré dans la figure 3.18 a) et b) ci-après.

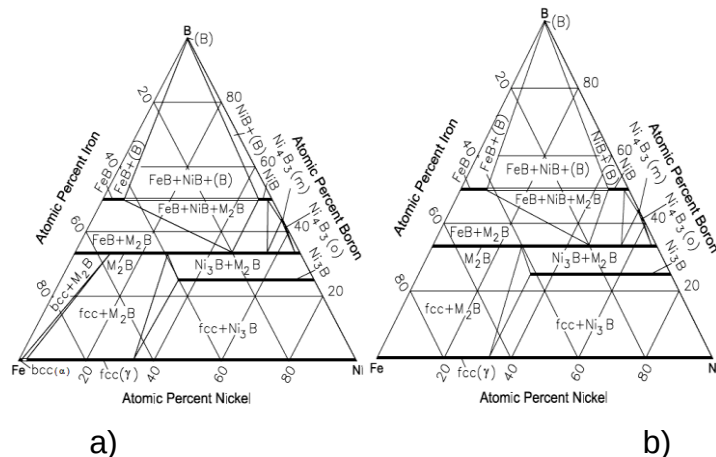


Figure 3.18 : Section isotherme du système Fe-Ni-B calculée a) à 800°C, b) à 925°C [213].

Dans cette description, dix phases ont été considérées : liquide, α cubique centré, γ cubique à face centré, Fe_2B (se prolongeant à Ni_2B), FeB (Ni de dissolution), Ni_3B (Fe de dissolution), NiB (Fe de dissolution), $\text{Ni}_4\text{B}_3\text{-o}$, $\text{Ni}_4\text{B}_3\text{-m}$ et bêta-rhombo-B [214].

La miscibilité complète a été rapportée entre les deux composés binaires Fe_2B et Ni_2B suite à la même structure tétragonale de ces derniers [195, 215], dénotés comme phase $\text{M}_2\text{B}_{\text{tetr}}$, et que les atomes de Ni peuvent remplacer le Fe dans la phase de FeB jusqu'à 70 mol%. Tandis que les atomes de Fe peuvent remplacer le Ni dans la phase de NiB jusqu'à 15 mol%, on peut avoir des résultats différents sur la solubilité des éléments métalliques dans les phases de FeB et NiB suivant la durée du traitement thermique [215]. Pour la phase de Ni_3B , la limite de solubilité du

Fe dans Ni_3B à 800°C atteint environ 45 at % de Fe [195,215]. La phase métastable $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{B}_6$ a été rapportée par certains travaux [195,215] ainsi que la phase NiB_6 [213].

Pour les alliages Fe-Ni-B et en particulier, la phase $(\text{Fe, M})_{23}\text{B}_6$ est présente dans la gamme de composition de 0-50 % de Ni selon le taux de chauffage. Il y a eu peu de travaux dans la littérature concernant la thermodynamique de la phase M_{23}B_6 [195].

3.2.4.5. Diagramme Chrome-Nickel-Bore (Cr-Ni-B)

Le système Cr-Ni-B comme les autres systèmes antérieurs, est la somme des trois systèmes binaires soit : Cr-Ni, Ni-B et Cr-B. La caractéristique du système Cr-Ni-B est qu'il n'y en pas de solubilité substantielle du composant métallique dans les borures binaires [195], la figure 3.19 a) et b) pour les températures 800°C et 1000°C respectivement, présente les différentes phases de ce système tel que : CrB, Cr_2B , Cr_5B_3 , Cr_3B_4 , CrB_4 , CrB_2 , NiB, Ni_2B , Ni_3B , Ni_4B_3 orthorhombique et monoclinique, ainsi que $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$, Cr_3NiB_6 [195, 216] et Cr_2NiB_4 [216].

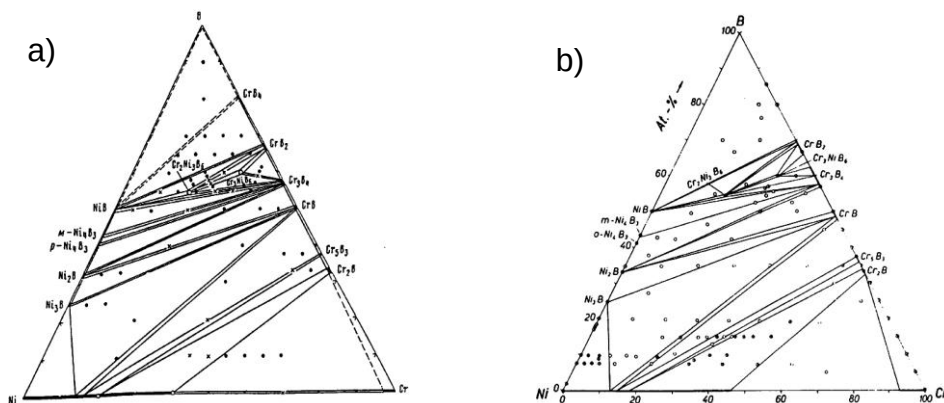


Figure 3.19 : Section isotherme du système Ni-Cr-B calculée : a) à 800°C , b) à 1000°C [195].

Un diagramme de phases Cr-Ni-B a été calculé par Li-Mei PAN [195] pour la gamme de composition jusqu'à 50 at% de B, à 1000°C (figure 3.20 ci-dessous).

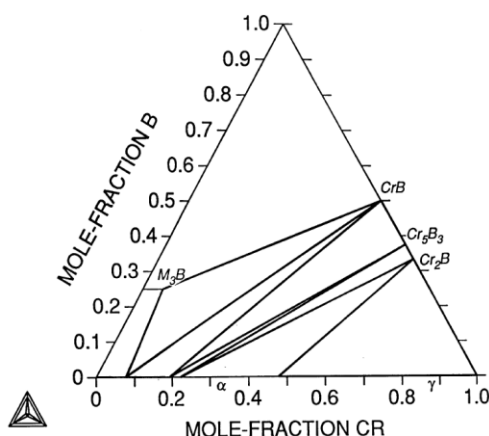


Figure 3.20 : Section isotherme du système Ni-Cr-B calculée à 1000°C par Li-Mie PAN [195].

4.1. Introduction

Grâce à l'évolution des moyens informatiques connus de nos jours, la modélisation numérique est devenue aujourd'hui une étape incontournable [3] dans le monde de l'industrie vu son rôle indispensable dans le développement et l'optimisation des procédés. Dans ce chapitre, nous allons présenter les modèles existants et nous avons fait une modélisation.

La modélisation partant en général de l'hypothèse où l'on peut décrire le phénomène à partir de mécanismes élémentaires conduit à une formulation reliant tous les paramètres physiques jugés significatifs. Quand ces variables sont nombreuses, la forme du modèle contient plusieurs coefficients que l'on ajuste pour que l'équation du modèle 'colle' le mieux possible avec les valeurs expérimentales. Dans le cas le plus favorable ces coefficients accèdent au rang de grandeur physique [217].

Dans la plupart des modélisations des systèmes des croissances des couches, des incertitudes persistent entre le comportement du système réel et l'évolution du modèle. Ces incertitudes sont dues, d'un côté, aux manques de connaissances exhaustives sur le fonctionnement du système et, d'un autre côté, le modèle ne prend pas en compte qu'une partie des paramètres qui influent sur l'évolution de la sortie. Par ailleurs, dans certains cas, ce modèle est quasiment impossible à obtenir.

Ce chapitre est structuré en quatre parties. Une première partie est consacrée à la présentation de quelques définitions concernant le modèle. Nous commençons par donner une brève présentation et description de modèle et ses évolutions.

La deuxième et la troisième partie de ce chapitre sont consacrées aux présentations des modèles monocouches et bicouches existants respectivement, ainsi que les hypothèses mentionnées et leurs conditions aux limites.

Ensuite, dans la dernière partie du chapitre, nous présentons notre modèle et ces hypothèses ainsi que ses conditions pour le déroulement de ce modèle bicouche.

4.2. Définitions de la modélisation scientifique

Le terme "modèle" en général désigne une "représentation simplifiée, souvent formalisée, d'un processus ou d'un système", [218]. Un modèle scientifique est une "représentation abstraite des relations entre les paramètres caractéristiques d'un phénomène ou d'un processus", [219]. Dans le cadre de cette étude, nous appelons modèle une structure mathématique qui donne une représentation des systèmes réels étudiés.

Une description exhaustive de ces systèmes serait non seulement laborieuse, du fait de leur complexité, mais bien souvent impossible, car de nombreuses variables sont totalement inconnues, comme, par exemple, la détermination des énergies d'activation de chaque élément, ainsi que la priorité des déclenchements de cette énergie et les compositions précises de différentes phases obtenues. La modélisation débute donc par la mise en place d'un cadre d'hypothèses (souvent simplificatrices), basé sur l'observation de chaque système, qui fixe notamment les limites de validité du modèle.

Le choix d'une structure pour le modèle et l'identification des grandeurs influentes nécessitent de fixer au préalable les objectifs de la modélisation. Les bases de données disponibles sur le système modélisé (données de supervision) constituent les entrées possibles du modèle et les bases de connaissances (bibliographiques, expérimentales ou d'expert) permettent de définir les variables d'état du système. Les sorties du modèle doivent apporter une réponse claire en fonction des objectifs de la modélisation (aide à la décision, commande prédictive, entraînement, formation, etc.)

Le processus de modélisation compte trois étapes principales :

- Identification d'un modèle potentiel pour décrire le système
- Estimation des paramètres du modèle retenu, définition du cadre d'hypothèses et des limites de validité pour une estimation donnée des paramètres
- Validation du modèle estimé par comparaison avec des données réelles.

L'amélioration progressive du modèle est obtenue en bouclant le processus sur lui-même, c'est-à-dire que les résultats de validation permettent de remettre en question la structure choisie pour le modèle, puis les paramètres et le cadre d'hypothèse, et ce, jusqu'à ce que l'étape de validation montre l'efficacité du modèle dans sa représentation du système réel.

Idéalement, un modèle se doit d'être autant que possible indépendant des modalités d'implémentation (plate-forme et logiciel), c'est pourquoi il est important de veiller à bâtir un modèle conceptuel (Modèle basé sur une idée générale et abstraite de représentation d'un procédé, permettant d'en organiser les connaissances indépendamment du langage de programmation utilisé). Nous prendrons donc soin dans cette partie de présenter parallèlement aux modèles de simulation, les outils et méthodes de calcul, basés sur les fonctions mathématiques élémentaires, qui sont nécessaires pour permettre l'implémentation quel que soit le système d'exploitation utilisé ou le langage de programmation choisi [6].

4.3. Classes et structures de modèles

Le classement des modèles par certains chercheurs est fait en fonction des propriétés qu'ils ont ou n'ont pas. Par exemple, on distinguera les modèles monovariables et multivariables, les modèles qualitatifs et quantitatifs, etc.

Ainsi, les modèles déterministes pour lesquels il n'y a pas de difficulté sont opposés aux modèles stochastiques dont les variables admettent une moyenne et une variance (ces modèles permettent de tenir compte des bruits du système).

On distingue les modèles dynamiques des modèles statiques, et les modèles continus des modèles discrets ou échantillonnés. Les modèles discrets sont basés sur l'hypothèse qu'un phénomène dynamique continu peut être approximé par une suite d'états stables qui permettent de l'assimiler à un phénomène discret. Les modèles échantillonnés, quant à eux, correspondent à une observation périodique de phénomènes continus, ils ont pour point de départ un modèle continu qui est discrétisé pour l'implémentation.

Les modèles linéaires sont ceux dont toute combinaison linéaire d'entrées sont associée à la même combinaison linéaire de sorties, contrairement aux modèles non linéaires. Enfin, sont dits stationnaires les modèles pour lesquels les relations entrées-sorties sont invariantes dans le temps.

Les modèles peuvent en outre se différencier par leur structure. Les modèles dont le comportement externe est analogue au comportement du système malgré le fait que les mécanismes intérieurs de ce dernier ne soient pas pris en compte sont appelés modèles de représentation ou comportementaux. Ils fonctionnent comme une "boîte noire" dont la mécanique est inconnue, ils font simplement correspondre des entrées avec des sorties par l'intermédiaire d'équations plus ou moins complexes. Ils sont déterminés par la technique d'identification à partir des mesures expérimentales d'entrées-sorties du système, [6].

Par opposition, les modèles de connaissance sont ceux construits à partir de l'analyse de la structure du système et de la logique de ses mécanismes internes. Ils nécessitent de connaître les variables d'état du système et les paramètres introduits qui ont une signification physique. Ils sont définis à partir d'équations connues telles que les lois physiques ou les relations chimiques par exemple.

A l'usage, il apparaît souvent que la complexité et le grand nombre de phénomènes élémentaires intervenant dans un système rendent l'interprétation physique très difficile. Pour les procédés complexes (comme les traitements chimiques), il est judicieux alors de décomposer le système en plusieurs sous-systèmes, chacun d'eux étant décrit par un modèle de représentation, tandis que la réunion de ces sous-systèmes, les liens et les règles qui les unissent, est représentée par un modèle de connaissance. On parle donc de modèle mixte.

4.4. Intérêts de la modélisation scientifique

La modélisation donne en premier lieu la possibilité d'acquérir des connaissances sur les procédés et systèmes étudiés et de mieux les comprendre. Par exemple, la recherche des entrées réellement influentes sur le système, l'écriture des équations représentant l'agencement et l'articulation des phénomènes dans un modèle de connaissance, ou l'estimation des paramètres d'un modèle de représentation, conduisent à une meilleure connaissance des relations entrées-sorties qui caractérisent le système.

D'autre part, la modélisation trouve une application directe dans la conception des systèmes de régulation et de commande, et dans leur optimisation ainsi que dans l'établissement de diagnostics et pronostics de performance par le biais de la simulation prédictive. C'est un outil intéressant pour les industriels, car il permet de s'épargner des expérimentations souvent coûteuses, ne serait-ce qu'en termes d'immobilisation du processus, voire même impossible pour des raisons de sécurité.

Il est possible de tester virtuellement le comportement du système devant des situations atypiques, sa sensibilité face à des reconfigurations de paramètres, etc. Si la simulation ne montre à priori aucune amélioration de l'efficacité du procédé par ce changement de réactif, une diminution des performances ou pire une atteinte à la sécurité du système, l'industriel ne peut décider de ne pas effectuer les tests in situ qui seraient incontournables sans simulation.

4.5. Définition et objectifs de la simulation

4.5.1. Définitions

D'après Jolival, « toute activité peut être représentée par des algorithmes, c'est-à-dire des modèles théoriques qui reproduisent ou résument le comportement du modèle dans la réalité », [6]. Ces modèles permettent donc de simuler les processus industriels. La simulation est devenue un outil très performant grâce à l'implémentation informatique des modèles.

4.5.2. Objectifs

Jolival distingue différents objectifs poursuivis par la simulation, parmi lesquels nous nous intéressons, [6] :

- A la simulation d'études, qui permet grâce à la modélisation mathématique, d'évaluer les performances d'un système en cours de conception. Il s'agit là d'une sorte de prototypage virtuel qui contribue à accélérer la conception et le dimensionnement d'un système complexe tout en limitant les coûts et les délais ;
- A la simulation d'entraînement, qui a pour vocation d'assurer une formation ou le perfectionnement des opérateurs devant intervenir sur le système réel, sans immobiliser le matériel, et en excluant tous les dangers liés à la manipulation, elle inclut l'aide à la décision ;
- A la simulation scientifique, qui est un outil de formation et d'enseignement, par le fait que le simulateur reproduit les aspects de la réalité, les procédures et les équipements nécessaires à l'appréhension d'un contexte industriel. Elle permet d'éviter des essais réels sur site auxquels sont liés des coûts et parfois des risques.

4.6. Modèle monocouche

4.6.1. Modèle monocouche de Keddami

Le modèle proposé par Keddami [15], est un modèle mathématique de la cinétique des monocouches Fe_2B pour un processus de boruration solide (pâte). Avant de présenter son modèle, Keddami a cité le modèle de Brakman et al. [82] et le modèle Campos et al. [27] qui ont étudié le volume spécifique entre les phases FeB et Fe_2B .

Prenons des considérations thermodynamiques de système Fe-B pour la diffusivité de bore dans les phases (Fe_2B et $\gamma\text{-Fe}$) dans le temps et pour différentes températures.

✚ La diffusion interne de bore dans la matrice de fer est décrite par la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(z, t)$: La concentration de bore à la profondeur z et à la durée t pour une température T .

D_i : Le coefficient de la diffusion pour chaque phase i avec :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (2)$$

T : la température, Q_i : l'énergie d'activation, $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$, D_i^0 : le facteur pré-exponentiel.

* La solution générale d'équation (1) présentée par Kirkaldy :

$$C_i(z, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (3)$$

Où : *erf* est la fonction erreur de Gauss, A_i et B_i des constantes dépendant des conditions initiales et aux limites pour chaque phase i ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ - Fe).

* Les considérations prises pour ce modèle sont :

- Le mouvement de la phase d'interface est unidimensionnel.
- La couche borurée Fe_2B se forme instantanément à $t=0$ et couvre immédiatement la surface (le temps d'incubation est négligeable).
- L'interface ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ -Fe) se développe parallèlement à la surface de l'échantillon.
- L'équilibre thermodynamique local est atteint à l'interface ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ - Fe).
- La croissance de la position de l'interface en fonction du temps est parabolique et la couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'effet de porosité n'existe pas dans la surface du matériau.
- Le volume spécifique est la même pour les différentes phases ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ - Fe).
- La concentration de volume de diffusion de fer est négligeable.
- Les coefficients de diffusion du bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration de bore.

Conditions initiales et aux limites :

$$t = 0, z > 0 \quad C(z, 0) = 0$$

$$z = 0, t > 0 \quad C(0, t) = C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} \quad , \quad C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} \text{ est la concentration de bore à la surface.}$$

Pour l'interface $\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ - Fe :

- Pour $z = \lambda \quad C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}}$ et $C_{\gamma-\text{Fe}}(\lambda, t) = C_B^{\gamma-\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}}$
- Pour $z = \infty \quad C_{\gamma-\text{Fe}}(\infty, t) = 0$

$C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}}$, $C_B^{\gamma-\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}}$ sont les concentrations de bore à l'interface Fe_2B / austénitique.

Les concentrations, figure 4.1 $C_B^{\text{Fe}_2\text{B}}$ et $C_B^{\gamma-\text{Fe}}$ sont données par :

$$C_B^{\text{Fe}_2\text{B}} = C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} + \left(C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}} - C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} \right) \times \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{z/2\sqrt{D_{\text{Fe}_2\text{B}} t}}{\operatorname{erf}\left(\frac{k/2\sqrt{D_{\text{Fe}_2\text{B}} t}}{\right)}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{k/2\sqrt{D_{\text{Fe}_2\text{B}} t}}{\right)} \quad (4)$$

$$C_B^{\gamma-\text{Fe}} = C_B^{\gamma-\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} \times \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{z/2\sqrt{D_{\gamma-\text{Fe}} t}}{\operatorname{erf}\left(\frac{k/2\sqrt{D_{\gamma-\text{Fe}} t}}{\right)}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{k/2\sqrt{D_{\gamma-\text{Fe}} t}}{\right)} \quad (5)$$

* Le déplacement pour la phase ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma$ - Fe) et le flux sont donnés par la relation suivante :

$$W \frac{d\lambda}{dt} = (J_{\text{Fe}_2\text{B}} - J_{\gamma-\text{Fe}})_{z=\lambda} \quad (6)$$

$$W = \frac{1}{2} (C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} - C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}}) + (C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}} - C_B^{\gamma-\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}})$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad \text{et} \quad \lambda = k\sqrt{t}$$

J_i : Flux des atomes de bore en phase i.

λ : L'épaisseur de la couche borurée Fe_2B .

t : Temps de boruration.

k : Constante de la cinétique obtenue par la solution d'équation non linéaire (6) par la routine numérique de Newton-Raphson.

* Donc les données utilisés pour le calcul de simulation sont :

$$\left\{ D_B^{\text{Fe}_2\text{B}} = 1,311 \times 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{151 \times 10^3}{RT}\right) \right. \quad \text{en m}^2/\text{s}$$

$$\left\{ D_B^{\gamma-\text{Fe}} = 4,4 \times 10^{-8} \times \exp\left(-\frac{81,51 \times 10^3}{RT}\right) \right. \quad \text{en m}^2/\text{s}$$

$$\text{en surface } C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} = 11,35 \text{ (wt. \%)}$$

$$\text{pour l'interface } (\text{Fe}_2\text{B}/\gamma - \text{Fe}): C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma-\text{Fe}} = 8,83 \text{ (wt. \%)}$$

$$\text{pour l'interface } (\gamma - \text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}) : C_B^{\gamma-\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} = 35 \times 10^{-4} \text{ (wt. \%)}$$

La température variée entre 1223 K et 1323 K.

NB : Le programme de Turbo-Pascal est utilisé dans cette étude.

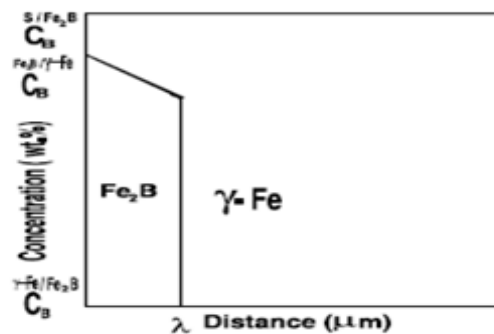


Figure 4.1 : Les différentes concentrations pour Fe_2B monocouche [15]

4.6.2. Deuxième modèle monocouche par Keddam et al.

Le modèle proposé par Keddam [21], est un modèle mathématique de la cinétique de la monocouche Fe_2B pour le processus solide (pâte) sur acier AISI 1045.

Notons que c'est presque même étude de l'article (2004) ou il rajoute l'expression de gain de masse.

✚ La diffusion interne de bore dans la matrice de fer est décrite par la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(x,t)$ Représente la concentration de bore à la profondeur x et à la durée t pour une température T .

D_i Est le coefficient de la diffusion pour chaque phase i Fe₂B/ γ - Fe.

* La solution générale d'équation (1) :

$$C_i(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (2)$$

Où : erf est la fonction erreur de Gauss, A_i et B_i des constantes dépendant des conditions initiales et aux limites pour chaque phase i (Fe₂B/ γ - Fe).

* Les considérations prises pour ce modèle sont :

- Le mouvement de la phase d'interface est unidimensionnel.
- La couche borurée Fe₂B se forme instantanément à t=0 et couvre immédiatement la surface (le temps d'incubation est négligeable).
- L'interface (Fe₂B/ γ -Fe) se développe parallèlement à la surface de l'échantillon.
- L'équilibre thermodynamique local est atteint à l'interface (Fe₂B/ γ - Fe).
- La croissance de la position de l'interface en fonction du temps est parabolique et la couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'effet de porosité n'existe pas dans la surface du matériau.
- Le volume spécifique est le même pour les différentes phases (Fe₂B/ γ - Fe).
- La concentration du volume de diffusion de fer est négligeable.
- Les coefficients de diffusion de bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration et suivent la relation d'Arrhenius.

Conditions initiales et aux limites :

$$t = 0, x > 0 \quad C(x, 0) = 0$$

$x = 0, t > 0 \quad C(0, t) = C_B^{S/Fe_2B}$, C_B^{S/Fe_2B} est la concentration de bore à la surface de l'échantillon.

Pour l'interface Fe₂B/ γ - Fe :

- Pour $x = \lambda$ $C_{Fe_2B}(\lambda, t) = C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}$ et $C_{\gamma-Fe}(\lambda, t) = C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}$
- Pour $x = \infty$ $C_{\gamma-Fe}(\infty, t) = 0$

$C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}$, $C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}$ sont les concentrations de bore à l'interface Fe₂B / austénitique.

Le déplacement pour la phase (Fe₂B/ γ - Fe) et le flux, donnons par la relation suivante :

$$W \frac{d\lambda}{dt} = (J_B^{Fe_2B} - J_B^{\gamma-Fe})_{x=\lambda} \quad (3)$$

$$W = \frac{1}{2}(C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}) + (C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B})$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{et} \quad \lambda = k\sqrt{t}$$

j_i : Flux des atomes de bore en phase i.

λ : Epaisseur de la couche borurée Fe₂B.

t : Temps de boruration.

k : Constante de la cinétique obtenue par la solution d'équation non linéaire (3) par la routine numérique de Newton-Raphson.

* Pour les différentes épaisseurs de pâte on a les $D_B^{Fe_2B}$ suivants :

$$\begin{cases} D_B^{Fe_2B} = \exp\left(23,51 - \frac{255,84 \times 10^3}{RT}\right) & \text{en } m^2/s \text{ et l'épaisseur de pâte } 2 \text{ mm et } C_B^{S/Fe_2B} = 13,30 \text{ (wt. \%)} \\ D_B^{Fe_2B} = \exp\left(21,92 - \frac{232,98 \times 10^3}{RT}\right) & \text{en } m^2/s \text{ et l'épaisseur de pâte } 3 \text{ mm et } C_B^{S/Fe_2B} = 13,38 \text{ (wt. \%)} \\ D_B^{Fe_2B} = \exp\left(20,99 - \frac{215,92 \times 10^3}{RT}\right) & \text{en } m^2/s \text{ et l'épaisseur de pâte } 4 \text{ mm et } C_B^{S/Fe_2B} = 13,43 \text{ (wt. \%)} \\ D_B^{Fe_2B} = \exp\left(20,05 - \frac{202,52 \times 10^3}{RT}\right) & \text{en } m^2/s \text{ et l'épaisseur de pâte } 5 \text{ mm et } C_B^{S/Fe_2B} = 13,50 \text{ (wt. \%)} \end{cases}$$

pour l'interface ($Fe_2B/\gamma - Fe$): $C_B^{Fe_2B/\gamma - Fe} = 8,83 \text{ (wt. \%)}$

pour l'interface ($\gamma - Fe/Fe_2B$) : $C_B^{\gamma - Fe/Fe_2B} = 35 \times 10^{-4} \text{ (wt. \%)}$

La température variée entre 1193 K et 1273 K et $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$.

Le gain de masse :
$$G(t) = 2\rho \frac{C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma - Fe}}{\text{erf}(k/(2\sqrt{D_B^{Fe_2B}}))} \sqrt{\frac{D_B^{Fe_2B} t}{\pi}} \quad (4)$$

$G(t)$ représente le gain de masse par unité de surface (g/cm^2).

ρ est le volume spécifique de l'acier ($= 7,86 \text{ g/cm}^3$).

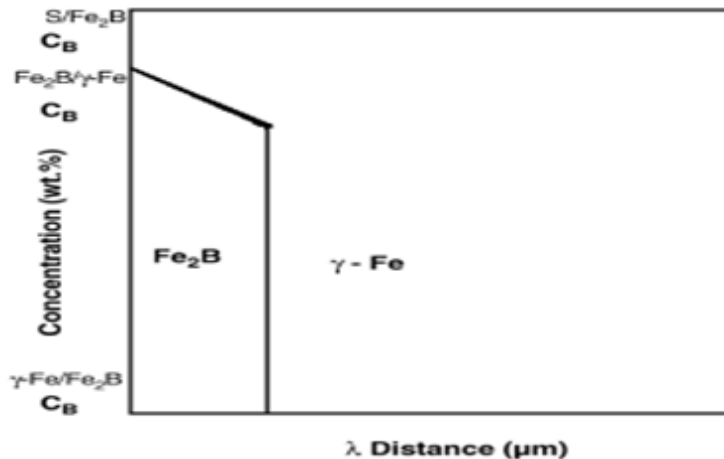


Figure 4.2 : Les différentes concentrations pour Fe_2B monocouche [21]

4.6.3. Modèle monocouche par Mebarek et al

Le modèle proposé par Mebarek et al [76], est un modèle mathématique de la cinétique des monocouches Fe_2B dans un milieu liquide réalisé dans le laboratoire LaRTFM, ENSET d'Oran.

Le modèle développé par Kaddem et al y est adapté, avec un processus solide (pâte), pour le traitement de la boruration dans un milieu liquide.

✚ La modélisation de la cinétique de croissance des couches borurées est basée essentiellement sur la deuxième loi de Fick.

* La solution de la deuxième équation de Fick permet de déterminer le contour de la concentration :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(x,t)$ représente la concentration de bore à la profondeur x et à la durée t .

D_i est le coefficient de la diffusion pour chaque phase i avec :

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \quad (2)$$

T la température, Q_i l'énergie d'activation, $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$, D_i^0 représente le facteur pré-exponentiel.

* La solution générale d'équation (1) :

$$C_i(x,t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (3)$$

Où : erf est la fonction erreur de Gauss, A_i et B_i des constantes dépendant des conditions initiales et aux limites pour chaque phase i ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe}$).

* Les considérations prises pour ce modèle sont :

- Le flux des atomes de bore est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et l'interface ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe}$) se développe parallèlement à la surface de l'échantillon.
- La croissance de la position de l'interface en fonction du temps est parabolique.
- La couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- L'effet de porosité n'existe pas dans la surface du matériau.
- Les coefficients de diffusion de bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration de bore.
- L'équilibre thermodynamique local est atteint à l'interface ($\text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe}$).
- La couche borurée Fe_2B se forme instantanément à $t=0$ et couvre immédiatement la surface (le temps d'incubation est négligeable).

Pour déterminer les constantes A_i et B_i , l'équation (1) est soumise aux conditions initiales et aux limites et ce pour chaque phase.

Conditions initiales et aux limites :

$$t = 0, x > 0 \quad C(x, t) = 0$$

$$x = 0, t > 0 \quad C(x, t) = C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}}, \quad C_B^{S/\text{Fe}_2\text{B}} \text{ est la concentration de bore à la surface de l'échantillon.}$$

$$\text{Pour l'interface } \text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe} : C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe}} \text{ et } C_{\gamma\text{-Fe}}(\lambda, t) = C_B^{\gamma\text{-Fe}/\text{Fe}_2\text{B}}$$

$$C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\gamma\text{-Fe}}, C_B^{\gamma\text{-Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} \text{ sont les concentrations de bore à l'interface } \text{Fe}_2\text{B} / \text{austénitique.}$$

$$A_{Fe_2B} = C_B^{S/Fe_2B} \quad , \quad B_{Fe_2B} = \frac{(C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{S/Fe_2B})}{\text{erf}(k/2\sqrt{D_{Fe_2B}})} \quad (4)$$

$$A_{\gamma-Fe} = \frac{(C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B})}{\text{erf}(k/2\sqrt{D_{\gamma-Fe}})} \quad , \quad B_{\gamma-Fe} = \frac{(C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B})}{\text{erf}(k/2\sqrt{D_{Fe_2B}})} \quad (5)$$

* Un système d'équation pour le bilan de matière est utilisé de l'interface $Fe_2B/\gamma-Fe$, parmi ces équations, la première loi de Fick décrit le décalage de l'interface $Fe_2B/\gamma-Fe$.

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{2}m_1 + m_2\right) \frac{d\lambda}{dt} &= (j_{Fe_2B} - j_{\gamma-Fe})_{x=\lambda} \\ m_1 &= (C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}) \\ m_2 &= (C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} - C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B}) \\ j_i &= -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right) \\ \lambda &= k\sqrt{t} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

k : Constante du taux de croissance.

j_i : Flux des atomes de bore en phase i.

λ : Epaisseur de la couche borurée Fe_2B .

t : Temps de boruration.

Notons que la résolution du système d'équations (6) se fait à l'aide d'une méthode numérique.

La détermination de k et λ est faite à partir d'un programme établi sous langage C++.

Pour calculer :

$$\begin{cases} D_B^{Fe_2B} = 5,7 \times 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{198 \times 10^3}{RT}\right) \\ D_B^{\gamma-Fe} = 4,4 \times 10^{-8} \times \exp\left(-\frac{81,51 \times 10^3}{RT}\right) \end{cases} \quad \text{en m}^2/\text{s}$$

en surface $C_B^{S/Fe_2B} = 9,71$ (wt.%) et la solubilité du bore *dessus et au dessous* sont :

$$C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe} = 8,83 \text{ (wt. \%)} \quad \text{et} \quad C_B^{\gamma-Fe/Fe_2B} = 35 \times 10^{-4} \text{ (wt. \%)}$$

* Le gain de masse par unité de surface est déterminé par l'équation (7) avec l'hypothèse suivante :

La couche Fe_2B se forme instantanément à $t = 0$ et couvre immédiatement la surface.

$$G(t) = 2\rho \frac{C_B^{S/Fe_2B} - C_B^{Fe_2B/\gamma-Fe}}{\text{erf}(k/2\sqrt{D_{Fe_2B}})} \sqrt{\frac{D_{Fe_2B} t}{\pi}} \quad (7)$$

$G(t)$ représente le gain de masse par unité de surface (g/cm^2).

ρ est le volume spécifique de l'acier (X5CrNiMo17-12-2).

Un programme MATLAB pour l'étude de la cinétique de boruration est utilisé, en plus d'un code de calcul SRIM (Stopping and Ranges of Ions in Matter) employé pour renseigner sur l'épaisseur des couches formées.

NB : Utilisons dans cette étude les programmes : C++, MATLAB et SRIM.

4.7. Modèle bicouches

4.7.1. Bicouche par Keddami et al.

Le modèle proposé par Keddami et al, est un modèle mathématique de la cinétique de croissance des bicouches FeB/Fe₂B pour le processus solide (pâte).

Dans cet article daté de 2005 Keddami et al, citant : le modèle de Brakman et al, le modèle de pâte de Campos et al et le modèle de Keddami.

Prenons des considérations thermodynamiques du système Fe-B pour les différentes phases (α -Fe, Fe₂B, γ -Fe et FeB) et ces températures.

Ils ont dit que Hallemans et al suggère une solubilité substitutionnelle de bore, mais Van Rompaey et al propose une solubilité à la fois interstitiel et substitutionnelle de bore, cela donne une bonne compatibilité avec l'expérience.

Il faut noter que le nombre des phases formées durant la boruration pour le fer pure obéie la règle de phase de Gibbs, car il y a un équilibre thermodynamique.

✚ La diffusion interne de bore dans la matrice de fer est décrite par la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(x, t)$ représente la concentration de bore à la profondeur x et à la durée t .

D_i est le coefficient de la diffusion pour chaque phase i (FeB, Fe₂B, Fe).

* Les considérations prises pour ce modèle sont :

- Le modèle concerné la diffusion de bore dans le solide presque complet.
- Le flux des atomes de bore est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- La température de l'échantillon est constante pendant toute la durée de boruration de pâte.
- La surface borurée ne varie pas avec le temps et la température.
- Les nucléons de fer boruré est instantané dans le fer à temps égale zéro.
- La morphologie est plane sur toute la surface.
- L'équilibre est général sur toute la surface.
- La croissance de la position de l'interface en fonction du temps est parabolique.
- La couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- Le volume molaire partiel est le même pour les différentes phases.
- Les coefficients de diffusion du bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration de bore.
- La formation de fer en surface est pauvre et n'est pas prise en considération.

La solution de la deuxième équation de Fick (1) permet de déterminer le contour de la concentration.

* La solution générale d'équation (1) :

$$C_i(x, t) = A_i + B_i \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (2)$$

Où : *erf* est la fonction erreur de Gauss, A_i et B_i des constantes dépendant des conditions initiales et aux limites pour chaque phase i.

Les conditions initiales et aux limites pour l'équation (01) sont :

Pour $t = 0, x > 0$ $C(x, t) = 0$

Pour $x = 0, t > 0$ $C_{\text{FeB}}(0, t) = C_B^{S/\text{FeB}}$, $C_B^{S/\text{FeB}}$ est la concentration de bore à la surface de l'échantillon.

1- Pour l'interface FeB/Fe₂B :

$$\text{Pour } x = \lambda_{\text{FeB}}, C_{\text{FeB}}(\lambda_{\text{FeB}}, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}} \quad \text{et} \quad C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda_{\text{FeB}}, t) = C_B^{\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}}$$

2- Pour l'interface Fe₂B/ Fe

$$\text{Pour } x = \lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}, C_{\text{Fe}_2\text{B}}(\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}, t) = C_B^{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} \quad \text{et} \quad C_{\text{Fe}}(\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}, t) = C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}}$$

$$\text{Pour } x = \infty, C_{\text{Fe}}(\infty, t) = 0.$$

NB : Dans cet article, il est cité que la cinétique de croissance des bicouches est décrite par la première loi de Fick

* Le déplacement pour les phases (FeB/Fe₂B) et (Fe₂B/ Fe) se fait par une distance finie dx, donc le flux est donné par les relations suivante :

$$W_{\text{FeB}} \frac{d\lambda_{\text{FeB}}}{dt} = (J_{\text{FeB}} - J_{\text{Fe}_2\text{B}})_{x=\lambda_{\text{FeB}}} \quad (3)$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{d\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}}{dt} + \sigma \frac{d\lambda_{\text{FeB}}}{dt} = (J_{\text{Fe}_2\text{B}} - J_{\text{Fe}})_{x=\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}} \quad (4)$$

Tel que :

$$W_{\text{FeB}} = \frac{1}{2}(C_B^{S/\text{FeB}} - C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}}) + (C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}} - C_B^{\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}})$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{1}{2}(C_B^{\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}} - C_B^{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}}) + (C_B^{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}} - C_B^{\text{Fe}_2\text{B}/\text{Fe}})$$

$$\sigma = \frac{1}{2}(C_B^{\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}} - C_B^{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{B}})$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x}$$

$$\lambda_{\text{FeB}} = k_{\text{FeB}} \sqrt{t} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{Fe}_2\text{B}} = k_{\text{Fe}_2\text{B}} \sqrt{t}$$

λ_{FeB} et $\lambda_{\text{Fe}_2\text{B}}$ les positions des phases (FeB/Fe₂B) et (Fe₂B/ Fe)

k_{FeB} et $k_{\text{Fe}_2\text{B}}$ sont des taux de croissance obtenues par la solution des deux équations non linéaires (3) et (4)

Utilisons les routines numérique de Newton-Raphson's.

Notons bien que la cinétique de boruration est donnée sous un programme de **Turbo-Pascal**.

* Donc les données utilisés pour le calcul de simulation sont :

$$\begin{cases} D_B^{Fe_2B} = 6,3 \times 10^{-6} \times \exp\left(-\frac{157 \times 10^3}{RT}\right) \\ D_B^{FeB} = 1,28 \times 10^{-5} \times \exp\left(-\frac{175 \times 10^3}{RT}\right) \end{cases} \quad \text{en m}^2/\text{s}$$

$$\begin{cases} D_B^{\alpha-Fe} = 8,3 \times 10^{-9} \times \exp\left(-\frac{62,7 \times 10^3}{RT}\right) & \text{pour } T < 1184,6 \text{ K} \\ D_B^{\gamma-Fe} = 4,4 \times 10^{-8} \times \exp\left(-\frac{81,51 \times 10^3}{RT}\right) & \text{pour } 1184,6 \leq T \leq 1273 \text{ K} \end{cases}$$

en surface $C_B^{S/Fe_2B} = 27,26 \text{ (wt.\%)}$

pour l'interface (FeB/Fe₂B) : $C_B^{Fe_2B/FeB} = 16,23 \text{ (wt.\%)}$ et $C_B^{FeB/Fe_2B} = 16,23 \text{ (wt.\%)}$

pour l'interface (Fe₂B/Fe) : $C_B^{Fe/Fe_2B} = 8,83 \text{ (wt.\%)}$ et $C_B^{Fe_2B/Fe} = 35 \times 10^{-4} \text{ (wt.\%)}$

* Remarque :

- L'énergie d'activation de bore dans le fer utilisé est celle de Brakman et al (1989).
- Le coefficient de diffusion de bore dans $\alpha-Fe$ et $\gamma-Fe$ d'après Guiraldeng (1978).
- La température utilisée est entre 1023 K et 1273 K.

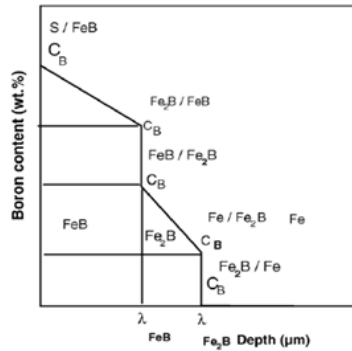


Figure 4.3 : Représentation des concentrations de bore pour couche bi-phasique

4.7.2. Bicouche par Campos-Silva et al

Dans cet article daté de 2010 Campos-Silva et al. [27] appliqués la première loi de Fick pour l'estimation des paramètres de cinétique d'évaluation des couches FeB et Fe₂B, la boruration dans l'acier inoxydable 316 faite par la technique de poudre. Le modèle mathématique proposé est basé sur la croissance de masse sur l'interface.

Le modèle de diffusion :

Prenons les conditions initiales des trois zones FeB, Fe₂B et zone de diffusion substrat/Fe₂B :

$$C_{FeB} [x(t>0)=0] = 0 ; C_{Fe_2B} [x(t>0)=0] = 0 ; C_{DZ} [x(t>0)=0] = 0$$

Pour une concentration supérieure et inférieure à 16,23 wt.% de B et pour $x=0$ et $t = t_0^{FeB}$ on a : C_{up}^{FeB} , C_{low}^{FeB}

Pour une concentration comprise entre 16,23 wt.% et 8,83 wt.% et inférieure à 8,83 wt.% de B et pour $x=0$ et $t=t_0^{Fe_2B}$ on a : $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$

Pour une concentration comprise entre 8.83 wt.% et 35×10^{-4} wt.% et inférieure à 35×10^{-4} wt.% de B et pour $x=0$ et $t=t_0^{DZ}$ on a : C_{up}^{DZ} , C_{low}^{DZ}

Pour C_{FeB} [$x(t)=u$] on a : C_{low}^{FeB} , C_{up}^{FeB}

Pour C_{Fe_2B} [$x(t)=v$] on a : $C_{low}^{Fe_2B}$, $C_{up}^{Fe_2B}$

Pour C_{DZ} [$x(t)=z$] on a : C_{low}^{DZ} , C_{up}^{DZ}

Le phénomène de transformation de masse dans la croissance des interfaces (FeB/Fe₂B, Fe₂B/zone de diffusion, zone de diffusion/ substrat) est donné par les relations de la balance des masses suivantes :

$$\Delta_{FeB} = a_2 du + \frac{1}{2} a_1 du = J_1 dt - J_2 dt$$

$$\Delta_{Fe_2B} = a_4 (du + dl) + a_3 du + \frac{1}{2} a_3 dl = J_2 dt - J_3 dt$$

$$\Delta_{DZ} = \frac{1}{2} a_5 (dl + dz) = J_3 dt - J_4 dt$$

$$a_1 = C_{up}^{FeB} - C_{low}^{FeB}$$

$$a_2 = C_{low}^{FeB} - C_{up}^{Fe_2B}$$

$$a_3 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}$$

$$a_4 = C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{DZ}$$

$$a_5 = C_{up}^{DZ} - C_{low}^{DZ}$$

$$\text{Pour } C_{FeB} [x(t)] = C_{up}^{FeB} + \frac{C_{low}^{FeB} - C_{up}^{FeB}}{u} x(t)$$

$$\text{Pour } C_{Fe_2B} [x(t)] = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{l} [x(t) - u]$$

$$\text{Pour } C_{DZ} [x(t)] = C_{up}^{DZ} + \frac{C_{low}^{DZ} - C_{up}^{DZ}}{z} [x(t) - v]$$

Pour les flux J_1 , J_2 et J_3 sont déterminés par la première loi de Fick et $J_4 = 0$ c'est l'extrémité.

$$J = -D \{ dC[x(t)] / dx(t) \}$$

$$J_1 = D_{FeB} a_1 / u$$

$$J_2 = D_{Fe_2B} a_3 / l$$

$$J_3 = D_{DZ} a_5 / z$$

Pour les coefficients de diffusion :

$$D_{FeB} = \frac{u}{a_1} \left[(a_4 + a_3 + a_2 + a_1/2) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \frac{dl}{dt} + (a_5/2) \frac{dz}{dt} \right]$$

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{a_3} \left[(a_4 + a_3) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \frac{dl}{dt} + (a_5/2) \frac{dz}{dt} \right]$$

$$D_{DZ} = \frac{z}{2} \left(\frac{dl}{dt} + \frac{dz}{dt} \right)$$

* Donc les données utilisés pour le calcul de simulation sont :

$$\left\{ D_B^{FeB} = 1,1 \times 10^{-3} \times \exp\left(-\frac{204 \times 10^3}{RT}\right) \right.$$

$$\left\{ D_B^{Fe_2B} = 5,7 \times 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{198 \times 10^3}{RT}\right) \right.$$

$$\left\{ D_B^{DZ} = 1,7 \times 10^{-9} \times \exp\left(-\frac{116 \times 10^3}{RT}\right) \right.$$

Pour le gain de masse à des températures supérieures à la température initiale pour chaque interface sont :

$$G_{FeB}(t) = \rho_{Fe_2B}(a_2 + a_1/2)v_{FeB}t$$

$$G_{Fe_2B}(t) = \rho_{iron}[(a_4 + a_3)v_{FeB} + (a_4 + a_3/2)v_{Fe_2B}]t$$

$$G_{DZ}(t) = \rho_{iron}[(a_5/2)(v_{Fe_2B} + v_{DZ})]t$$

$$\rho_{Fe_2B} = 7.336 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \rho_{iron} = 7.86 \text{ g.cm}^{-3}$$

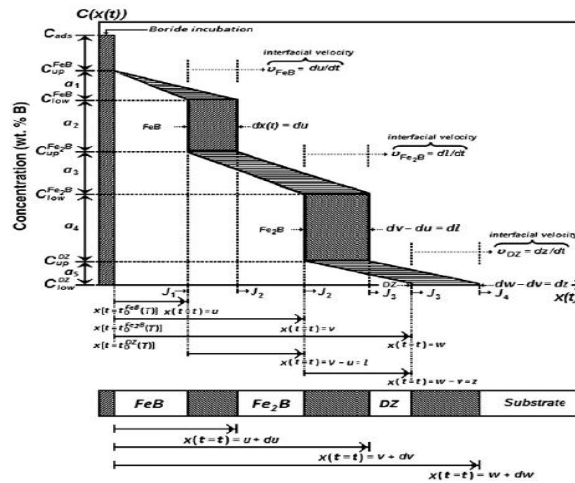


Figure 4.4 : Représentation des concentrations de bore des couches Fe_2B et FeB [105]

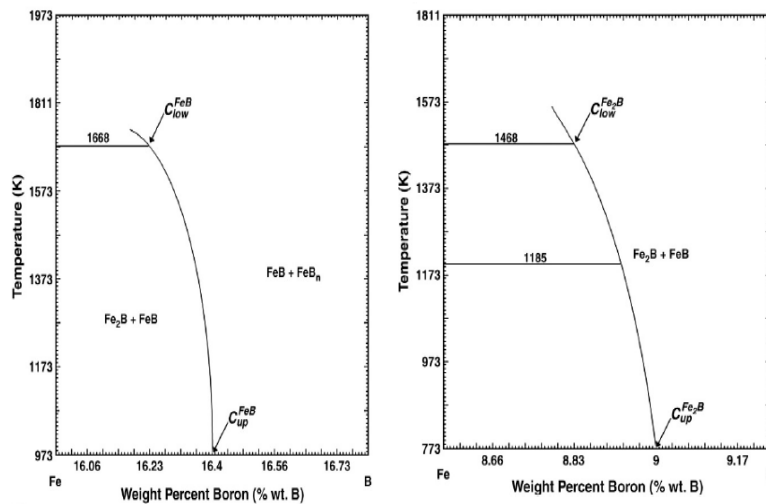


Figure 4.5 : Schématisation des limites de concentration de bore des couches Fe_2B et FeB [105]

4.8. Modélisation de la cinétique de croissance des couches

Le phénomène de diffusion du bore atomique dans le fer est géré par le deuxième loi de Fick, qui traduit l'évolution du profil de concentration de cet élément en profondeur exprimé par l'équation

suivante :
$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$C_i(x,t)$: Présente la concentration de bore à la profondeur x et à la durée t pour une température T .

D_i : Le coefficient de la diffusion pour chaque phase i avec : $D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right)$

T : La température, Q_i : L'énergie d'activation, $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$, D_i^0 : Présente le facteur pré-exponentiel

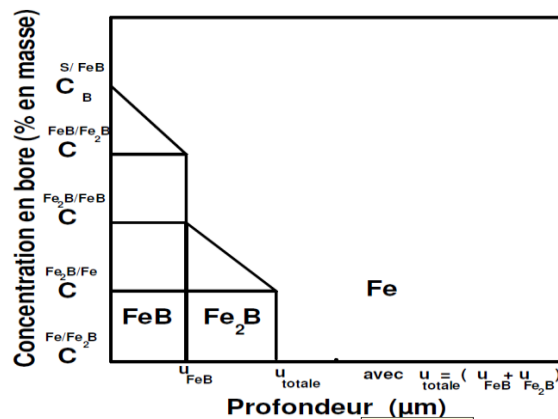


Figure 4.6 : Profil schématique de la concentration du bore à travers la couche borurée

La figure 4.6 donne un profil schématique de la concentration en bore le long de la couche borurée constituée des deux phases FeB et Fe₂B. La variable u_{FeB} désigne l'épaisseur de couche FeB, tandis que $u_{Fe_2B} = u_{totale} - u_{FeB}$, est l'épaisseur de la couche Fe₂B.

Les considérations prises pour ce modèle sont :

- Le modèle concerné la diffusion de bore dans le solide presque complet.
- Le flux des atomes de bore est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.
- La température de l'échantillon est constante pendant toute la durée de boruration de pâte.
- La surface borurée ne varie pas avec le temps et la température.
- Les nucléons de fer boruré est instantané dans le fer à temps égale zéro.
- La morphologie est plane sur toute la surface.
- L'équilibre est général sur toute la surface.
- La croissance de la position de l'interface en fonction du temps est parabolique.
- La couche borurée est mince par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.
- Le volume molaire partiel est le même pour les différentes phases.
- Les coefficients de diffusion de bore dans les différentes phases ne changent pas avec le changement de la concentration de bore.
- La formation de fer en surface est pauvre et n'est pas prise en considération.

Les conditions initiales et aux limites pour l'équation (1) sont :

Pour $t = 0, x > 0$ $C(x, t) = 0$

Pour $x = 0, t > 0$ $C_{FeB}(0, t) = C_B^{S/FeB}$, $C_B^{S/FeB}$ est la concentration de bore à la surface.

1- Pour l'interface FeB/Fe₂B :

$$\text{Pour } x = \lambda_{FeB}, C_{FeB}(\lambda_{FeB}, t) = C_B^{FeB/FeB} \quad \text{et} \quad C_{Fe_2B}(\lambda_{FeB}, t) = C_B^{FeB/Fe_2B}$$

2- Pour l'interface Fe₂B/ Fe

$$\text{Pour } x = \lambda_{Fe_2B}, C_{Fe_2B}(\lambda_{Fe_2B}, t) = C_B^{Fe/Fe_2B} \quad \text{et} \quad C_{Fe}(\lambda_{Fe_2B}, t) = C_B^{Fe_2B/Fe}$$

$$\text{Pour } x = \infty, C_{Fe}(\infty, t) = 0.$$

Le phénomène de transformation de masse dans la croissance des interfaces (FeB/Fe₂B, Fe₂B/zone de diffusion, zone de diffusion/ substrat) est donné par les relations suivantes :

$$\text{Pour } C_{FeB}[x(t)] = C_{up}^{FeB} + \frac{C_{low}^{FeB} - C_{up}^{FeB}}{x} x(t)$$

$$\text{Pour } C_{Fe_2B}[x(t)] = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{x} [x(t) - u]$$

$$\text{Pour } C_{DZ}[x(t)] = C_{up}^{DZ} + \frac{C_{low}^{DZ} - C_{up}^{DZ}}{x} [x(t) - v]$$

Pour les coefficients de diffusion :

$$D_{FeB} = \frac{u}{a_1} \left[(a_4 + a_3 + a_2 + a_1/2) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \frac{dl}{dt} + (a_5/2) \frac{dz}{dt} \right]$$

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{a_3} \left[(a_4 + a_3) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \frac{dl}{dt} + (a_5/2) \frac{dz}{dt} \right]$$

$$D_{DZ} = \frac{z}{2} \left(\frac{dl}{dt} + \frac{dz}{dt} \right)$$

Pour le gain de masse à des températures supérieures à la température initiale pour chaque interface sont :

$$G_{FeB}(t) = \rho_{Fe_2B} (a_2 + a_1/2) \mathcal{V}_{FeB} t$$

$$G_{Fe_2B}(t) = \rho_{iron} [(a_4 + a_3) \mathcal{V}_{FeB} + (a_4 + a_3/2) \mathcal{V}_{Fe_2B}] t$$

$$G_{DZ}(t) = \rho_{iron} [(a_5/2) (\mathcal{V}_{Fe_2B} + \mathcal{V}_{DZ})] t$$

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente trois parties : les expériences qui ont été réalisées notamment : la préparation de l'échantillon, le traitement de boruration et les observations par microscopes optique et électronique, aussi, on montre les divers appareillages utilisés ainsi que les résultats obtenus. La deuxième partie concerne la présentation de différentes phases dans les diagrammes d'équilibres, calculés par le logiciel ThermoCalc®, correspond à certains pourcentages massiques des éléments de notre acier AISI 316L aux différentes températures, avec discussion des résultats obtenus, et enfin la diffusion de bore, c'est-à-dire la boruration par logiciel DICTRA® suivant un code de calcul, accompagné d'interprétations et de comparaisons des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux.

5.2. Acier utilisé

L'acier inoxydable de type austénitique AISI 316L, utilisé pour ces expériences, cet acier contenant le fer, le chrome et le nickel comme éléments de base et des autres éléments comme molybdène, carbone, azote, silicium et magnésium et des impuretés tels que le soufre et le phosphore, le tableau 5.1 [97], suivant montre les pourcentages de chaque élément.

Elément		C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Mo	P	S	Fe
ASTM	Min	-	-	1.6	12.00	17.00	0.06	2.30	-	-	Reste
	Max	0.03	0.05	2.00	12.50	18.00	0.08	2.70	0.035	0.025	

Tableau 5.1 : Composition en % massique de l'acier inoxydable 316L [97].

5.3. Préparation des échantillons pour la boruration

La préparation commence par le découpage d'une plaque d'acier à des échantillons de la même dimension à l'aide de tronçonneuse de découpage, figure 5.1-a), ces échantillons subissent un polissage avec du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie (180,320, 600, 800, 1200), sur une polisseuse figure 5.1-b), pour éliminer les débris d'usure, nettoyer les échantillons et avoir une homogénéité de boruration sur toute la surface des échantillons.



Figure 5.1 : Appareils de préparation des échantillons

- a) Tronçonneuse de découpage
- b) Polisseuse

5.4. Traitement de boruration

La procédure de traitement de boruration consiste à mettre l'échantillon dans un creuset cylindrique figure 5.2-a), entouré du ciment de boruration, cette poudre est connue sous le nom d'Ekabor2,

composée de 5 % de fluoroborate de potassium (KBF_4), 5 % de carbure de bore (B_4C) et 90 % de carbure de silicium (SiC). Le creuset est fermé par un couvercle sur lequel une couche d'argile est ajoutée pour assurer une bonne étanchéité, ensuite, on dépose ce creuset dans un four électrique (CARBOLIT), figure 5.2-b), celui-ci est réglé aux différentes températures de 800°C à 1000°C , pour une période de maintien pour chaque température allant de $\frac{1}{2}$ h jusqu'à 8h. Notons que le ciment a été renouvelé pour chaque traitement pour assurer la même concentration du milieu de boruration.

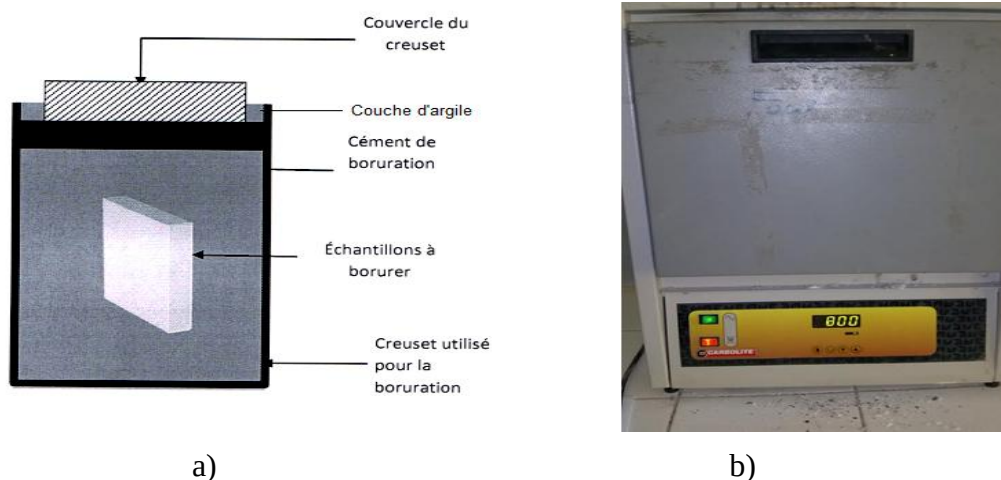


Figure 5.2: a) Disposition d'échantillon à l'intérieur du creuset, b) Four électrique
Après boruration, les échantillons sont laissés se refroidir à l'air calme, tout en conservant le creuset fermé. Après refroidissement, les échantillons sont tirés du creuset et nettoyés.

5.5. Technique de mesure et observation métallographique

5.5.1. La pesée :

La pesée est l'une des méthodes simples qui permet d'avoir la cinétique de croissance des couches borurées, en fonction des temps, à travers un enregistrement des valeurs avant et après la boruration à l'aide de balance de marque OHAUS, figure 5.3 [97], à une précision de 0.001g. Les résultats obtenus seront présentés par la suite.

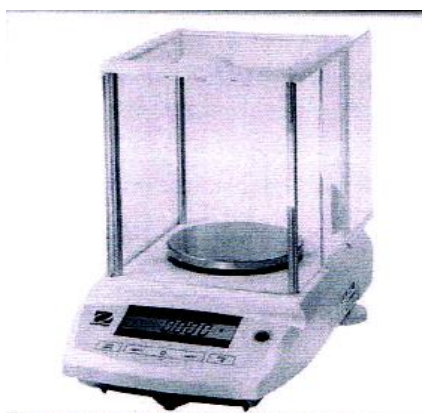


Figure 5.3: Balance de marque OHAUS de précision 0.001g

5.5.2. Observation métallographique :

Après le traitement de boruration, une préparation des échantillons peut-être faite pour l'observation soit par microscope optique ou microscope électronique à balayage (MEB). Cette préparation se fait par polissage des échantillons enrobés par papier abrasif jusqu'à la granulométrie 1200, pour avoir un

état de surface lisse (état de miroir), la finition de ce polissage est réalisée sur un feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à 3 μm . Une attaque chimique provoque une apparition des couches, pour cela utilisons le nital, de composition chimique (HNO_3) et alcool éthylique comme réactif.

5.5.2.1. Observation Microscope Optique

Le microscope optique est un instrument doté d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petite dimension afin qu'elle soit observable à l'œil nu [220]. Les observations effectuées sont à l'aide de microscope optique de type LIECA DMLM équipée d'une caméra et reliée à un micro-ordinateur figure 5.4.



Figure 5.4 : Microscope optique de type LIECA DMLM

5.5.2.2. Observation Microscope Electronique à Balayage

Le Microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM Scanning Electron Microscopy en anglais), de type TESCAN Easy Probe, figure 5.5, fournit des images à haute définition et de longues profondeurs de champ de la surface de l'échantillon, et proche de sa surface. Le MEB constitue l'un des outils d'analyse les plus en usage dû aux images extrêmement détaillées.



Figure 5.5 : Microscope électronique à balayage (TESCAN Easy Probe)

5.5.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique qui donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal et les compositions chimiques présentes dans un échantillon. Les caractérisations par

diffraction de rayons X ont été réalisées dans un diffractomètre (PHILIPS) figure 5.6, en liaison avec un ordinateur équipé par le logiciel d'acquisition X'PERT.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est réalisée [220] qui s'exprime sous la forme :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (5.1)$$

Où : d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique, n est le nombre de réflexions (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

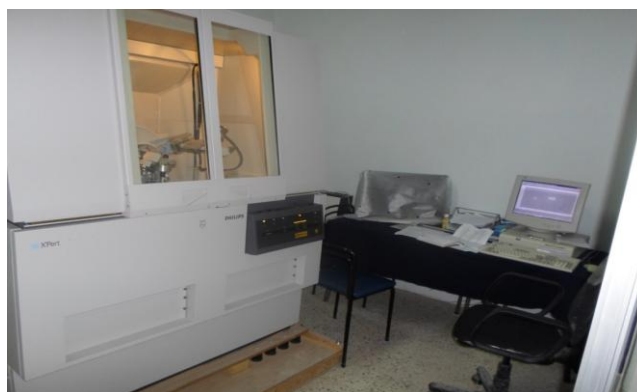


Figure 5.6 : Diffractomètre (PHILIPS XPERT)

5.6. Les résultats obtenus par différentes techniques

5.6.1. Observations au Microscope Optique et au Microscope Electronique à Balayage

La figure 5.7 (a) représente une observation en microscope optique d'un échantillon boruré à 900°C pendant 6h et la figure 5.7 (b) montre une micrographie obtenue par MEB d'un échantillon boruré à 900°C pendant 4h [97].

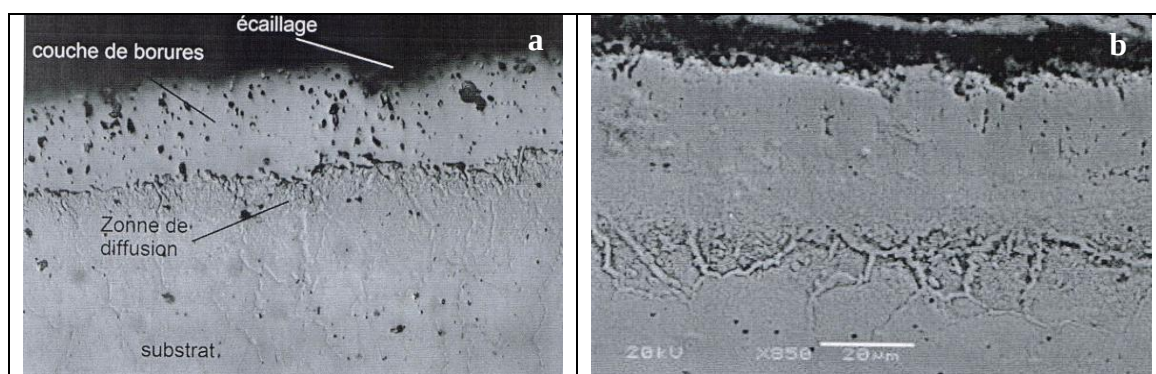


Figure 5.7 : Micrographies d'échantillons borurés : a) Microscopie Optique ; b) Microscopie Electronique à Balayage

5.6.2. Diffraction des rayons X

L'identification des phases par diffractomètre aux rayons X représente dans la figure 5.8 a), b) et c) aux températures 800°C, 900°C et 1000°C, respectivement et suivant les fiches ASTM.

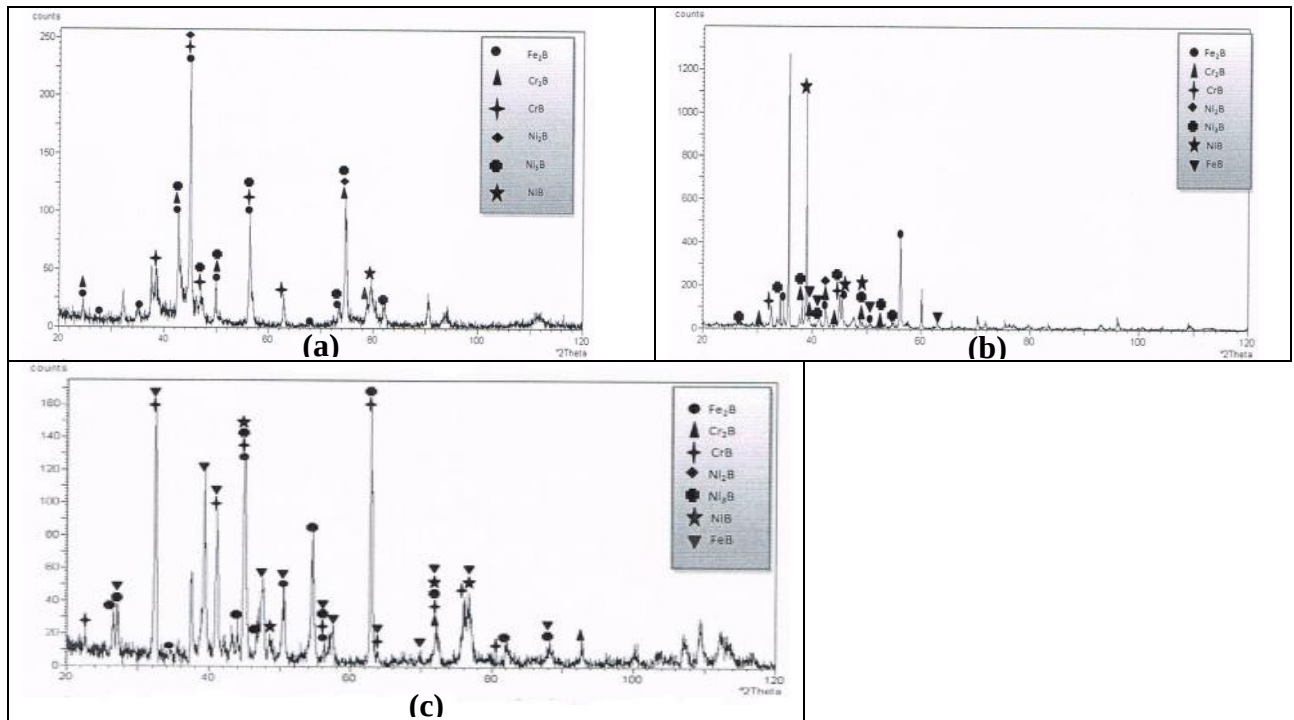


Figure 5.8 : Diffractogrammes des rayons X d'un acier 316L boruré, a) à 800°C pendant 8h, b) à 900°C pendant 8h, c) à 1000°C pendant 2h.

5.6.3. Gain de masse

La figure 5.9 présente le gain de masse en fonction du temps aux différentes températures, pour étudier la cinétique de croissance des couches borurées par calcul d'épaisseur.

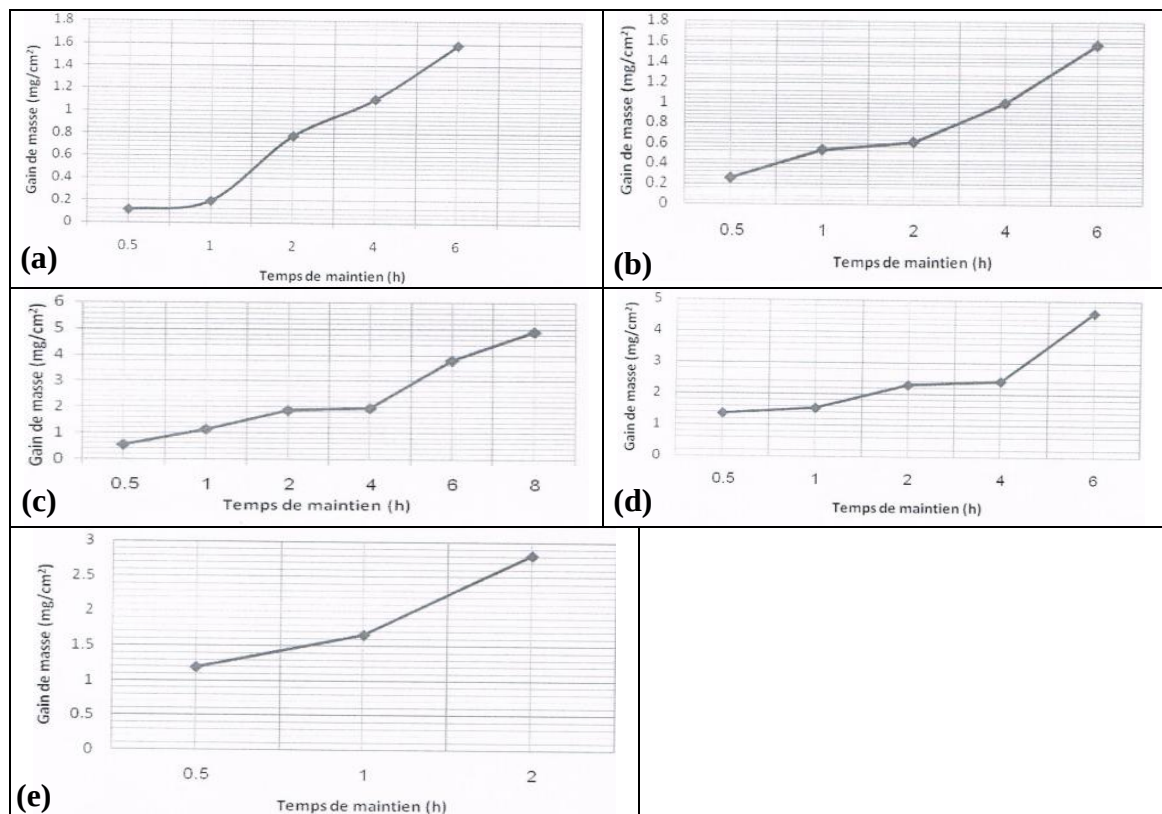


Figure 5.9 : Gain de masse des échantillons borurés en fonction du temps de maintien : a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C, d) à 950°C et e) à 1000°C

5.6.4. Epaisseur des couches borurées suivant le gain de masse

Les résultats obtenus, présentés dans la figure 5.10, sont calculés avec les suppositions suivantes :

- 1- La couche formée est constituée d'une phase Fe_2B
- 2- Le gain de masse enregistré n'est rien d'autre que le bore
- 3- Tout le bore qui diffuse participe à la formation du borure Fe_2B
- 4- Le borure Fe_2B , forme une couche uniforme, homogène et compacte
- 5- La masse volumique Fe_2B , est de 7.43.

Le développement de calcul des équations (5.2, 5.3, 5.4 et 5.5) permet de tracer la variation de l'épaisseur en fonction du temps dans les températures 800°C, 850°C et 900°C

$$\rho_{\text{Fe}_2\text{B}} = M_{\text{Fe}_2\text{B}} / V_{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (5.2) \quad M_{\text{Fe}_2\text{B}} = \Delta m \cdot 100 / 8.83 \quad (\text{g}) \quad (5.3)$$

$$V_{\text{Fe}_2\text{B}} = (\Delta m \cdot 100 / 8.83) / \rho_{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (\text{cm}^3) \quad (5.4) \quad e_{\text{calculée}} = V_{\text{Fe}_2\text{B}} / S_{\text{échantillon}} \quad (\text{cm}) \quad (5.5)$$

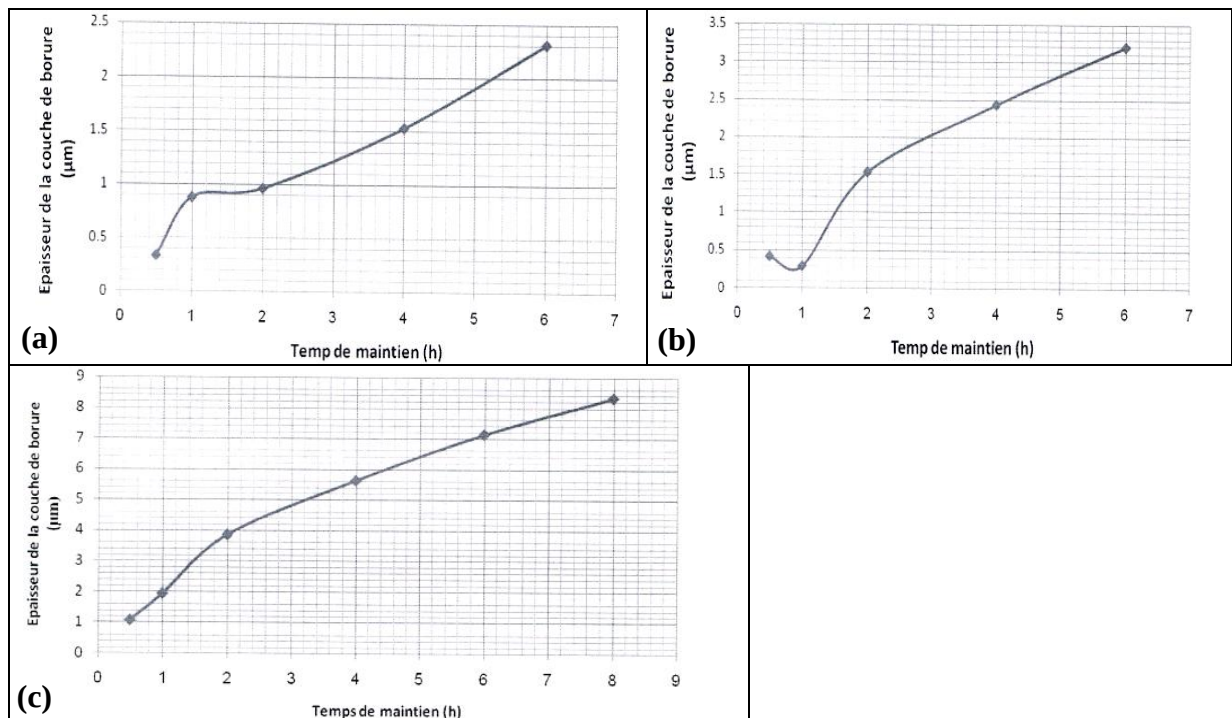


Figure 5.10 : Variation de l'épaisseur des couches borurées en fonction du temps : a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C.

5.6.5. Détermination de l'énergie d'activation et coefficient de diffusion

L'équation d'Arrhenius (5.6) présente la relation entre la constante de croissance D , l'énergie d'activation Q et la température. Pour déterminer D_0 et Q , le traçage de la courbe $\ln D$ en fonction de $1/T$, (figure 5.11) permet de déterminer ces valeurs.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5.6)$$

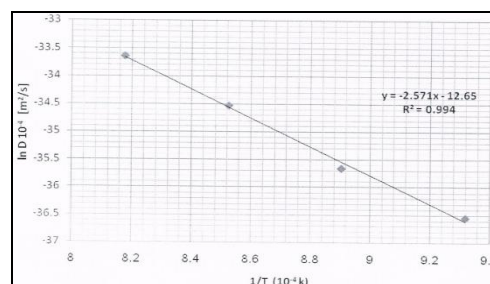


Figure 5.11 : Variation de $\ln D$ en fonction de $1/T$ pour un temps de maintien de 2h

Suivant la figure 5.11 : $y = -2.571x - 12.65 \Rightarrow Q/R = 2.571$ d'où $Q = 213.752 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ou $\ln D_0 \times 10^{-4} = -12.65$ donc $D_0 = 3.207 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$

5.7. Logiciel ThermoCalc® et diagrammes des phases

5.7.1. Généralités

Plusieurs processus métallurgiques sont actuellement étudiés et modélisés par différents logiciels récemment développés sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) pour calculer des diagrammes d'équilibre à partir des données thermodynamiques. En plus, ces logiciels peuvent également traiter des problèmes de cinétique, de précipitation, de solidification, de transformation de phases à l'état solide et d'autres,... [221]. Parmi les logiciels les plus utilisés, on peut citer : ThermoCalc®, MTDATA®, PANDAT®, DICTRA®, MatCalc®,... Il faut signaler que l'importance du logiciel réside sur les bases de données thermodynamiques qui l'accompagnent [222].

Dans notre étude, en première phase, on a appliqué le logiciel ThermoCalc®, pour calculer les différents types de diagrammes d'équilibre binaire et ternaire, avec comme objectif de présenter pour chaque diagramme, les phases correspondant à une température donnée, ainsi que le pourcentage massique de chaque élément. Ensuite, on a appliqué le logiciel DICTRA® pour étudier la cinétique de croissance des couches borurées, et ce, par le calcul de l'épaisseur et la comparaison avec l'étude expérimentale.

La version 3.1 du logiciel ThermoCalc® et la version 27.0.1 du logiciel DICTRA® installées sur un cluster de calcul puissant (biprocésseur XEON X5690 3.47Ghz et 128 Gb de RAM) à l'Université de Laghouat ont été utilisées pour réaliser les calculs thermodynamiques.

5.7.2. Logiciel ThermoCalc®

Le logiciel ThermoCalc® est un logiciel associé à une base de données sophistiquée et un paquet d'interface de programmation utilisés pour effectuer des calculs thermodynamiques [223]. Il permet de calculer des équilibres de phases stables et métastables [224], d'évaluer les phases présentes à l'équilibre pour différentes températures [225], puis de tracer les résultats sous forme de diagrammes d'équilibre. Ces calculs sont basés sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs {J. W. Gibbs (11 février 1839 - 28 avril 1903)}, équation : $G = H - TS$ où H c'est l'enthalpie, T c'est la température et S c'est l'entropie.

Ce logiciel a été développé en 1981, [226], notamment par le professeur Bo Sundman du Royal Institute of Technology de Stockholm [227]. Le programme ThermoCalc®, à deux modes : graphique et console comme montre les figures 5.12 et 5.13 respectivement, ci-dessous. Nous avons opté pour le mode console grâce à sa variété et richesse des commandes.

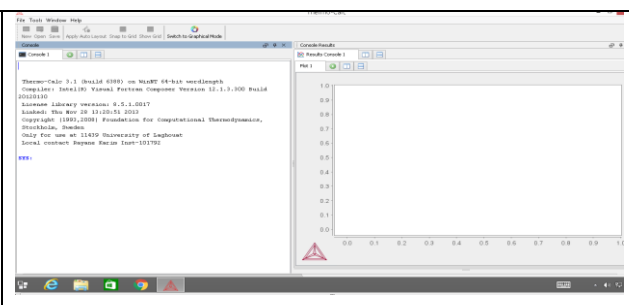
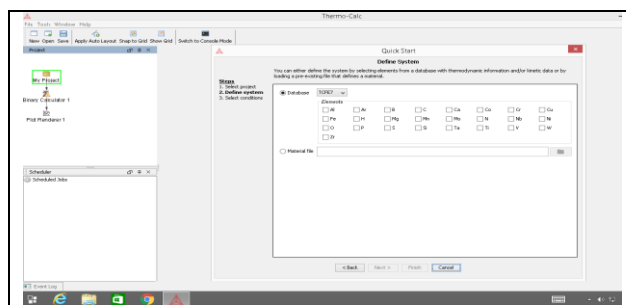


Figure 5.12 : Mode graphique de ThermoCalc® **Figure 5.13 : Mode console de ThermoCalc®**

5.7.3. Tracés des diagrammes des phases

Les diagrammes d'équilibres soit binaire soit ternaire relatifs aux systèmes sont nécessaires pour avoir les différentes phases possibles liées à notre traitement de boruration étudié.

Ces diagrammes donnent des informations sur les phases pour les différentes températures suite aux compositions des éléments de l'acier utilisé AISI 316L. En général, l'acier est un système poly constitué, son étude nécessite une très large base de données donc il est difficile de l'étudier directement, pour cela nous avons établi des programmes écrits en ThermoCalc® pour chaque système, nous avons pris les éléments constitutifs de grand pourcentage massique de notre acier à savoir Cr=17%w et Ni=12%w et le reste, c'est de Fe, et avec un pourcentage de B=8.83%w et B=16.23%w, donc les systèmes à tracer sont :

- Pour les diagrammes binaires : Fe-Cr, Fe-Ni, Cr-Ni, Ni-Cr, Cr-B, Ni-B et Fe-B.
- Pour les diagrammes ternaires : Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-B, Fe-Ni-B, Cr-Ni-B et Ni-Cr-B.

5.7.3.1. Etablissement du programme et tracé des diagrammes d'équilibres binaires

Pour établir un programme dans le logiciel ThermoCalc®, ayant pour objectif de tracer un diagramme d'équilibre binaire, on suit les étapes suivantes :

- 1) Tout d'abord, il faut créer un chemin par la commande SET_LOG_(le nom de fichier), cette commande permet d'enregistrer, sur un simple fichier texte, tout ce que l'on saisit dans le logiciel ThermoCalc® ;
- 2) On va sur le module que l'on souhaite par la commande GO_(le nom de module) cette commande bascule entre les modules donc le nom de notre module, c'est BIN, et au cours de l'exécution, une récupération des données thermodynamiques du système dans le module de la base des données, et à la suite, on définit nos éléments, comme le montre dans l'annexe A ;
- 3) Définir le format de la sortie graphique sur différents périphériques graphiques par la commande SET_PLOT_FORMAT ;
- 4) La sortie de diagramme contient des lignes de jonction qui ont été éliminées par la commande SET_TIELINE_STATUS ;
- 5) Faire spécifier la variable d'axe, en pourcentage massique suivant la commande SET_DIAGRAM_AXIS <nom de l'axe> <WEIGHT-PERCENT>, même commande peut utiliser pour nos choix de température en degré Celsius (°C), ou en Kelvin (K), SET_DIAGRAM_AXIS <nom de l'axe> <TEMPERATURE-CELSIUS ou bien TEMPERATURE-KELVIN> ;
- 6) Lorsqu'une variable d'axe est sélectionnée par la commande SET_DIAGRAM _ AXIS, l'état de mise à l'échelle de l'axe est toujours réglé sur la mise à l'échelle automatique. Par la commande, SET_SCALING_STATUS <nom d'un axe> <N> <valeur minimale> <valeur maximale>, on peut entrer la mise à l'échelle manuelle sur un axe spécifié, et indiquer une valeur minimale et une valeur maximale. Cette mise à l'échelle utilisée pour agrandir des parties intéressantes d'un diagramme ;
- 7) On cite les différentes phases stables dans le diagramme qui correspond aux différentes températures par la commande ADD_LABEL_TEXT <valeur de la coordonnée X> <valeur de la coordonnée Y>, en option, on peut également donner la taille du texte.

- 8) Le titre de diagramme apparaît à l'exécution de la commande SET_TITLE <titre> ;
- 9) Tracer le diagramme en tapant la commande PLOT_DIAGRAM, et sur la fenêtre résultats s'affiche notre diagramme avec les phases aux différentes températures ;
- 10) Pour voir le pourcentage massique de chaque élément dans une phase, pour le système présenté, il faut d'abord retourner le contrôle au module le plus récent, par la commande BACK, puis, taper la commande GO POLY-3, pour basculer vers ce module. ensuite lire le programme par la commande READ et enfin on écrit SHOW_VALUE, cette commande est utilisée pour afficher sur l'écran la valeur de toute variable indiquée, en pourcentage massique de chaque composante dans la phase qui convient par exemple on indique W(phase, élément).
- 11) La commande précédente affiche la valeur du système à sa température prise lors du calcul de diagramme. Pour avoir la variation de pourcentage massique à une température donnée, nous avons pu tracer les diagrammes de variation d'énergie de Gibbs de chaque système aux différentes températures et indiquer le pourcentage massique des éléments de phase. Ensuite les commande suivante : retour au module BACK, sélection du nom de module BIN, puis identification des éléments de système et de la température choisie, puis indiquer le type de diagramme par lettre G, et enfin suivre les mêmes étapes de 8 à 10 ;
- 12) Pour terminer sauvegarder le travail par la commande SAVE <nom de fichier><Y>, et désactiver le mode interactif par la commande SET_INTERACTIVE.

5.7.3.2. Résultats et discussion

Les diagrammes d'équilibre que nous avons tracés avec le logiciel ThermoCalc® représentent un outil important d'avoir la relation entre les éléments de notre alliage d'un part et la constitution de différentes phases au cours de présence de bore d'autre part. Dans tous les diagrammes binaires tracés nous avons présenté les phases aux températures suivantes : 800°C, 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C, qui sont les températures de traitement de boruration expérimentales. On présente deux figures pour chaque diagramme, première figure pour voir le diagramme binaire complet des deux éléments et la deuxième pour voir les phases à un pourcentage donné d'élément avec changement d'échelle qui permet de mieux voir, et présenter aussi les différentes courbes de variation d'énergie de Gibbs de chaque température, pour tous les systèmes nous présentons que les courbes de variation de Gibbs à 800°C et 1000°C, et les autres figures dans l'annexe B.

Un tableau récapitulatif présent des phases et des valeurs thermodynamiques d'un pourcentage donnée de l'élément à l'aide d'un calculateur de SGET « Scientific Group Thermodata Europe ». {Ce groupe fondé en 1979 par des scientifiques de sept organisations différentes dans toute l'Europe, il a est engagée dans l'évaluation critique et la compilation de données thermodynamiques pour les substances inorganiques et métallurgiques, et possède une expérience et une expertise unique dans l'évaluation thermodynamique des données pour les phases de la solution} [228].

5.7.3.2.1. Diagramme Fe-Cr

La figure 5.14,-a) présente le diagramme binaire Fe-Cr, avec les limites de chaque phase. Dans la figure 5.14,-b), on présente les phases correspondant à chaque température, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C, pour un pourcentage de Cr=17%w, on constate l'apparition de la même phase dans les différentes températures, il s'agit de la phase BCC_A2, c'est la phase α , une stabilité de cette

phase dû que l'élément Cr est alphagène, donc, il favorise le développement du domaine α suite à une formation de cette phase.

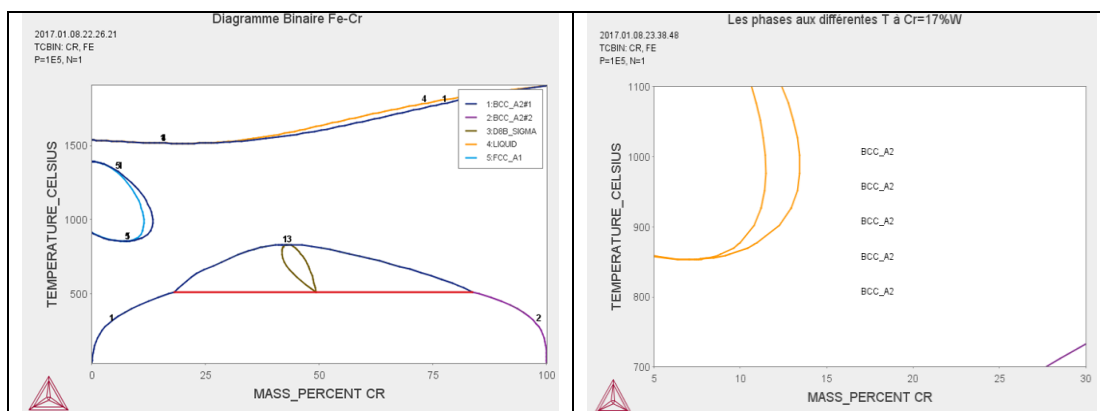


Figure 5.14 : a) Diagramme d'équilibre Fe-Cr, b) Présentation de phases aux différentes températures à 17%w de Cr

Les figures 5.15,-a)-,b) et les autres dans l'annexe B du Fe-Cr, présentent une légère variation de l'énergie de Gibbs dans le pourcentage de Cr=17%w suite à une variation de température, on remarque aussi suivant le tableau 5.2, une stabilité de la contenance de l'élément Cr ou Fe dans la phase α malgré la variation de température entre 800°C et 1000°C. Dans ce tableau, on présente également les valeurs thermodynamiques calculées à l'aide de SGTE à 17%w de Cr, et variation de Gibbs de phase du système qui correspond à celui de phase, calculer par ThermoCalc®.

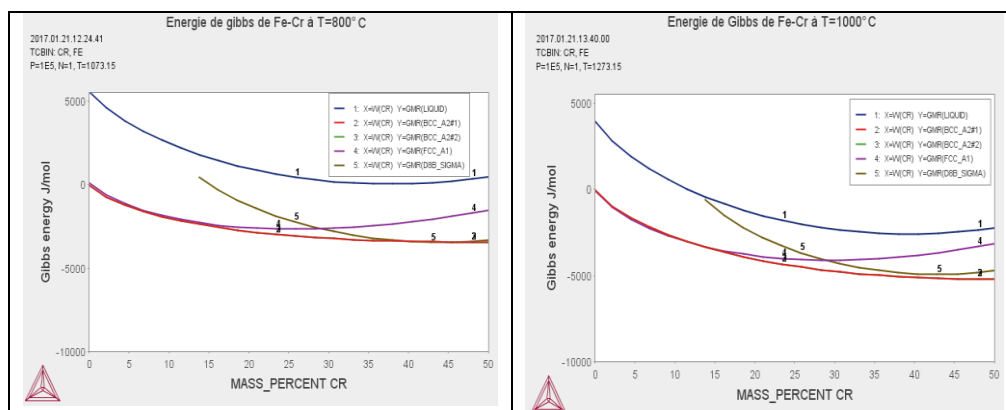


Figure 5.15 : Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-Cr, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Fe ₁₋₃	-4.87686E+04	3.10350E+04	7.43639E+01	-43841.327	Cr : 0.86866094 Fe : 0.13133906	-43841.327
850	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Fe ₁₋₃	-5.25338E+04	3.30695E+04	7.62171E+01	-47096.452	Cr : 0.86866094 Fe : 0.13133906	-47096.452
900	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Fe ₁₋₃	-5.63881E+04	3.50438E+04	7.79371E+01	-50426.443	Cr : 0.86866094 Fe : 0.13133906	-50426.443
950	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Fe ₁₋₃	-6.03258E+04	3.69863E+04	7.95587E+01	-53829.816	Cr : 0.86866094 Fe : 0.13133906	-53829.816
1000	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Fe ₁₋₃	-6.43427E+04	3.89140E+04	8.11033E+01	-57305.288	Cr : 0.86866094 Fe : 0.13133906	-57305.288

Tableau 5.2 : Les phases à 17%w Cr et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-Cr

5.7.3.2.2. Diagramme Fe-Ni

Contrairement au système Fe-Cr, le système Fe-Ni figure 5.16-a) et b), présente une structure cubique à face centré FCC, dont le pourcentage de Ni est de 12%w avec les différentes températures de 800°C jusqu'à 1000°C, donc, la présence de nickel se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitique (domaine fery).

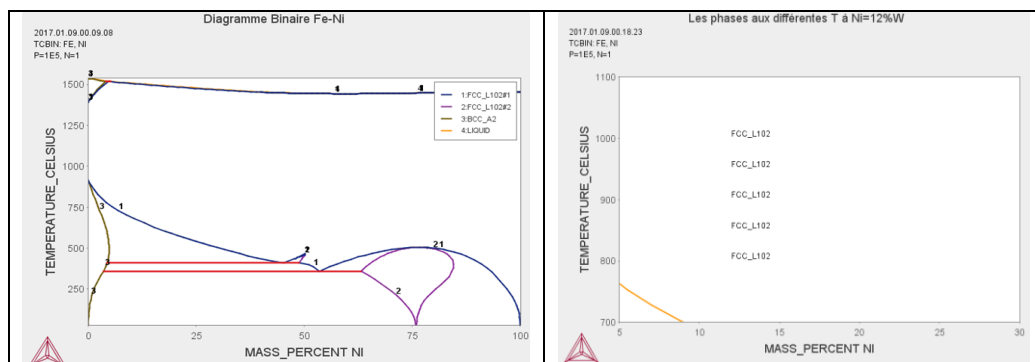


Figure 5.16 : a) Diagramme d'équilibre Fe-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 12%w de Ni

Les figures 5.17,-a),-b) et les autres dans l'annexe B du Fe-Ni présentent une variation de l'énergie de Gibbs. On reporte que la phase devient plus en plus dominante suite à une augmentation de température dans le pourcentage de Ni=12%w, ce que l'on constate dans le tableau 5.3 ci-dessous, la valeur de l'énergie de Gibbs diminue, quand la température augmente, une stabilité aussi de la contenance de l'élément Ni ou Fe dans ladite phase est remarquable d'après le tableau qui présente également les valeurs thermodynamiques calculées à l'aide de SGTE à 12%w de Ni.

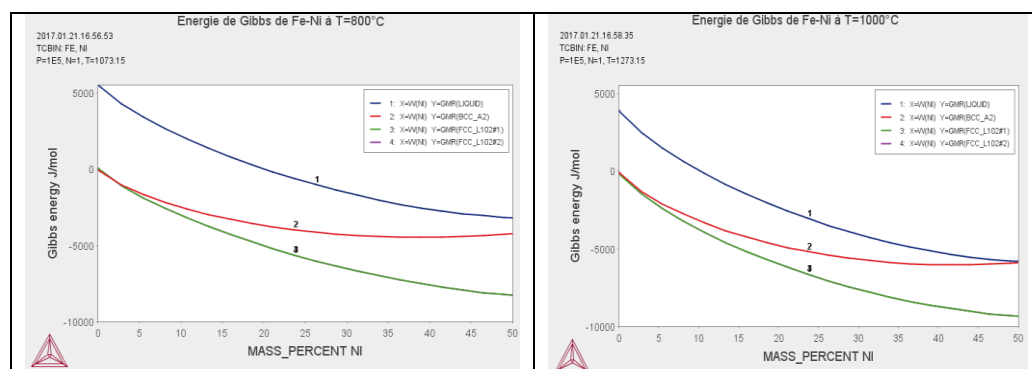


Figure 5.17 : Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-Ni, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	FCC_L102	γFeNi, NiFe	-5.10654E+04	2.96732E+04	7.52352E+01	-51276.362	Fe : 0.87112765 Ni : 0.12887235	-51276.362
850	FCC_L102	γFeNi, NiFe	-5.48652E+04	3.13311E+04	7.67451E+01	-55081.162	Fe : 0.87112765 Ni : 0.12887235	-55081.162
900	FCC_L102	γFeNi, NiFe	-5.87392E+04	3.30107E+04	7.82082E+01	-58960.260	Fe : 0.87112765 Ni : 0.12887235	-58960.260
950	FCC_L102	γFeNi, NiFe	- 6.26853E+04	3.47120E+04	7.96282E+01	-62911.413	Fe : 0.87112765 Ni : 0.12887235	-62911.413
1000	FCC_L102	γFeNi, NiFe	- 6.67013E+04	3.64350E+04	8.10088E+01	-66932.562	Fe : 0.87112765 Ni : 0.12887235	-66932.562

Tableau 5.3 : Les phases à 12% w de Ni et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-Ni

5.7.3.2.3. Diagramme Cr-Ni

D'après le système Cr-Ni présenté dans la figure 5.18 a), et l'autre figure 5.19 b), présenté à 12%w de Ni ; nous n'avons observé deux phases dans ce pourcentage, il s'agit de FCC et BCC, c'est-à-dire dans un domaine qui contient à la fois phases alpha α et gamma γ . Malgré l'augmentation de température entre 800°C et 1000°C, et dans les figures 5.19,-a),-b) et les autres dans l'annexe B du Cr-Ni, ainsi que le tableau 5.4, nous pouvons dire après comparaison la présence de la phase BCC qui peut être une variation de Cr 1-3 avec Ni 1-3 d'après SGET tableau 5.4, et beaucoup stable, car la valeur d'énergie de Gibbs est plus faible que celle de FCC, ce qui est confirmé par les valeurs du tableau 5.4.

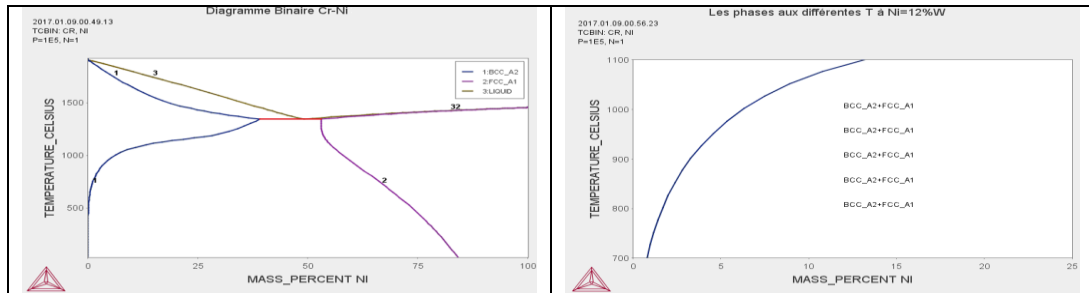


Figure 5.18 : a) Diagramme d'équilibre Cr-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 12% w de Ni

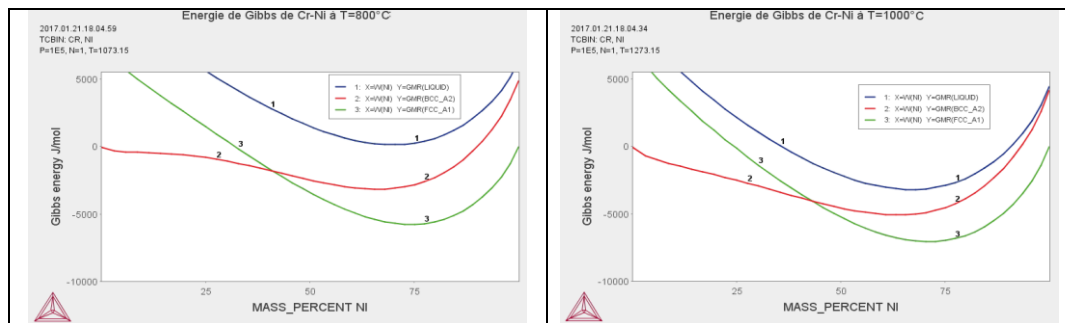


Figure 5.19 : Variation de l'énergie de Gibbs du Cr-Ni, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Ni ₁₋₃	-4.28647E+04	2.31716E+04	6.15351E+01	-43135.151	Cr : 0.98340147 Ni : 1.65985E-02	-33815.812
	FCC_A1	CrNi, NiCr					Cr : 0.35437134 Ni : 0.64562866	-9319.3388
850	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Ni ₁₋₃	-4.59869E+04	2.51693E+04	6.33541E+01	-46274.095	Cr : 0.97659623 Ni : 2.3403772E-02	-36528.118
	FCC_A1	CrNi, NiCr					Cr : 0.37099337 Ni : 0.62900663	-9745.9446
900	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Ni ₁₋₃	-4.92006E+04	2.72896E+04	6.52007E+01	-49504.703	Cr : 0.96742978 Ni : 3.2570216E-02	-39544.177
	FCC_A1	CrNi, NiCr					Cr : 0.38767686 Ni : 0.61232314	-9960.5259
950	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Ni ₁₋₃	- 5.25077E+04	2.95602E+04	6.70955E+01	-52828.692	Cr : 0.95495688 Ni : 4.5043123E-02	-43026.881
	FCC_A1	CrNi, NiCr					Cr : 0.40416889 Ni : 0.59583111	-9801.811
1000	BCC_A2	Alpha(α) Cr ₁₋₃ Ni ₁₋₃	- 5.59115E+04	3.20289E+04	6.90731E+01	-56249.046	Cr : 0.93753833 Ni : 6.2461668E-02	-47287.855
	FCC_A1	CrNi, NiCr					Cr : 0.42013981 Ni : 0.57986019	-8961.1915

Tableau 5.4 : Les phases à 12% de Ni et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-Ni

5.7.3.2.4. Diagramme Ni-Cr

Même système que Cr-Ni, mais nous avons tracé ce diagramme Ni-Cr figure 5.20-a), pour voir les phases dans un pourcentage de Cr=17%w, aux différentes températures. La figure 5.21-b), à cette valeur de Cr, une phase a été observée, c'est FCC de NiCr ou CrNi, donc la phase γ domine, la valeur de variation d'énergie de Gibbs atteint presque le minimale figure 5.21,-a),-b) et les autres dans l'annexe B du Ni-Cr, on remarque aussi aux températures 950°C et 1000°C, tableau 5.5, une augmentation de valeur de Gibbs de phase, ce qui explique le rapprochement vers la ligne solidus ou bien ligne de limite de phase.

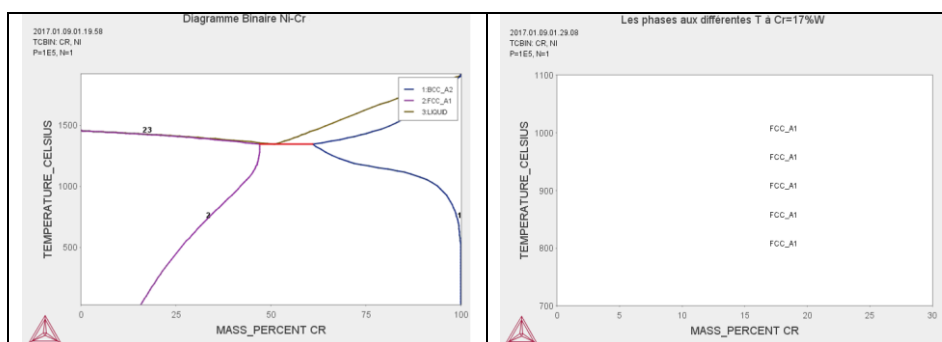


Figure 5.20 : a) Diagramme d'équilibre Cr-Ni, b) Présentation de phases aux différentes températures à 17%w de Cr

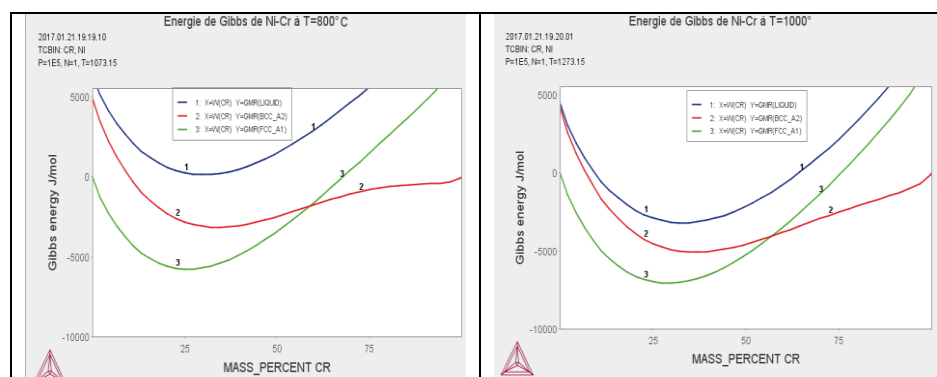


Figure 5.21 : Variation de l'énergie de Gibbs du Ni-Cr, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	FCC_A1	CrNi, NiCr	-5.33900E+04	2.31070E+04	7.12827E+01	-43135.151	Cr : 0.35437134 Ni : 0.64562866	-9319.3388
850	FCC_A1	CrNi, NiCr	-5.69917E+04	2.47479E+04	7.27771E+01	-46274.095	Cr : 0.37099337 Ni : 0.62900663	-9745.9446
900	FCC_A1	CrNi, NiCr	-6.06670E+04	2.64162E+04	7.42302E+01	-49504.703	Cr : 0.38767686 Ni : 0.61232314	-9960.5259
950	FCC_A1	CrNi, NiCr	-6.44141E+04	2.81123E+04	7.56460E+01	-52828.692	Cr : 0.40416889 Ni : 0.59583111	-9801.811
1000	FCC_A1	CrNi, NiCr	-6.82311E+04	2.98366E+04	7.70276E+01	-56249.046	Cr : 0.42013981 Ni : 0.57986019	-8961.1915

Tableau 5.5 : Les phases à 17%w de Cr et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-Cr

5.7.3.2.5. Diagramme Cr-B

La figure 5.22-a) représente l'équilibre entre Cr et B. On remarque qu'il y a plusieurs composants notamment Cr_2B , CrB , CrB_4 , Cr_5B_3 ,..., dans le pourcentage de B=8.83%w, il y deux phases, phase α (BCC) qui peut être CrB_{1-3} , et un composant défini (Stœchiométrie), Cr_2B , figure 5.22-b), et à

B=16.23%w. On cite encore deux phases définies CrB et Cr₅B₃, donc dans les deux pourcentages de B, une variation d'énergie de Gibbs tend vers zéro figure 5.23,-a)-b) et les autres dans l'annexe B du Cr-B, c'est-à-dire les réactions sont rapprochées de l'équilibre, et ce qui est visible dans les tableaux 5.6 et 5.7.

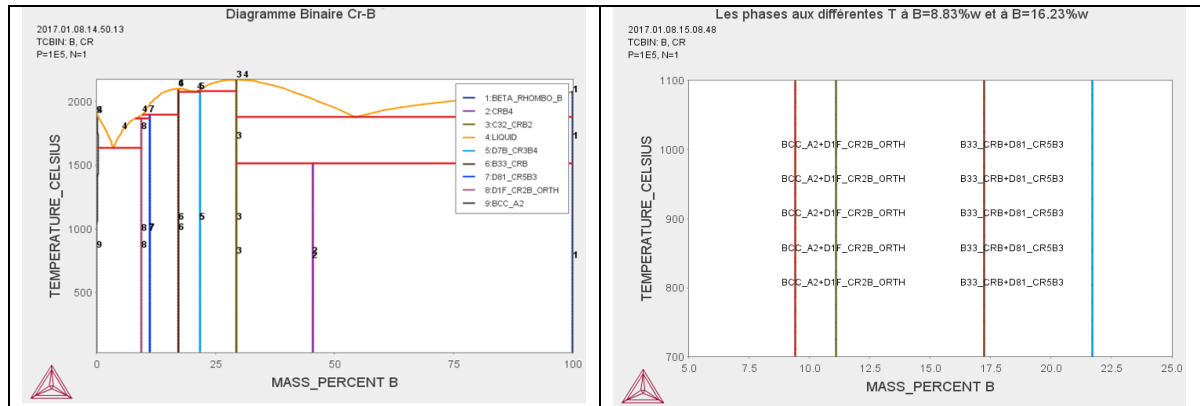


Figure 5.22 : a) Diagramme d'équilibre Cr-B, b) Présentation de phases aux différentes températures à 8.83 et 16.23 %w de B

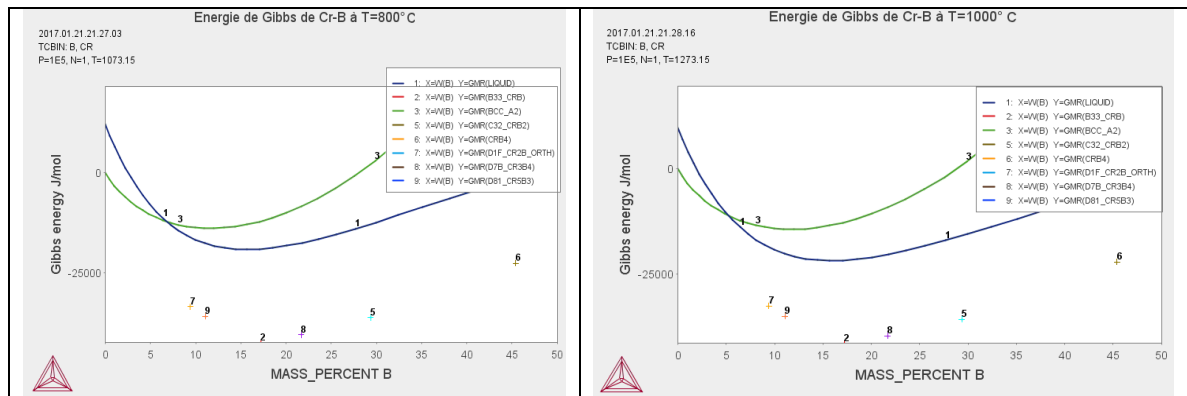


Figure 5.23 : Variation de l'énergie de Gibbs du Cr-B, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	BCC_A2	Alpha(α) CrB ₁₋₃	-6.51137E+04	-1.59869E+04	4.57781E+01	-33765.496	Cr : 0.84322079 B : 0.15677921	0
	D1F_CR2B_ORTH	Stœchiométrie Cr ₂ B					Cr : 0.90583011 B : 9.4169885E-02	0
850	BCC_A2	Alpha(α) CrB ₁₋₃	-6.74378E+04	-1.44467E+04	4.71808E+01	-35434.728	Cr : 0.84237511 B : 0.15762489	0
	D1F_CR2B_ORTH	Stœchiométrie Cr ₂ B					Cr : 0.90583011 B : 9.4169885E-02	0
900	BCC_A2	Alpha(α) CrB ₁₋₃	-6.98313E+04	-1.28730E+04	4.85516E+01	-37163.583	Cr : 0.84151524 B : 0.15848476	0
	D1F_CR2B_ORTH	Stœchiométrie Cr ₂ B					Cr : 0.90583011 B : 9.4169885E-02	0
950	BCC_A2	Alpha(α) CrB ₁₋₃	-7.22925E+04	-1.12646E+04	4.98941E+01	-38950.353	Cr : 0.84064069 B : 0.15935931	0
	D1F_CR2B_ORTH	Stœchiométrie Cr ₂ B					Cr : 0.90583011 B : 9.4169885E-02	0
1000	BCC_A2	Alpha(α) CrB ₁₋₃	-7.48202E+04	-9.62057E+03	5.12113E+01	-40793.436	Cr : 0.83975094 B : 0.16024906	0
	D1F_CR2B_ORTH	Stœchiométrie Cr ₂ B					Cr : 0.90583011 B : 9.4169885E-02	0

Tableau 5.6 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-B à 8.83%w de B

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	B33_CRB	CrB	-7.07765E+04	-2.75321E+04	4.02967E+01	-33765.496	Cr : 0.8278695 B : 0.1721305	0
	D81_CR5B3	Stœchiométrie Cr ₅ B ₃					Cr : 0.88908496 B : 0.11091504	0
850	B33_CRB	CrB	-7.28251E+04	-2.60540E+04	4.16428E+01	-35434.728	Cr : 0.8278695 B : 0.1721305	0
	D81_CR5B3	Stœchiométrie Cr ₅ B ₃					Cr : 0.88908496 B : 0.11091504	0
900	B33_CRB	CrB	-7.49402E+04	-2.45465E+04	4.29559E+01	-37163.583	Cr : 0.8278695 B : 0.1721305	0
	D81_CR5B3	Stœchiométrie Cr ₅ B ₃					Cr : 0.88908496 B : 0.11091504	0
950	B33_CRB	CrB	-7.71202E+04	-2.30089E+04	4.42393E+01	-38950.353	Cr : 0.8278695 B : 0.1721305	0
	D81_CR5B3	Stœchiométrie Cr ₅ B ₃					Cr : 0.88908496 B : 0.11091504	0
1000	B33_CRB	CrB	-7.93637E+04	-2.14407E+04	4.54958E+01	-40793.436	Cr : 0.8278695 B : 0.1721305	0
	D81_CR5B3	Stœchiométrie Cr ₅ B ₃					Cr : 0.88908496 B : 0.11091504	0

Tableau 5.7 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Cr-B à 16.23%w de B

5.7.3.2.6. Diagramme Ni-B

Dans le système Ni-B figure 5.24-a) nous constatons pratiquement toutes les phases sont apparentées dans un intervalle de 0 à 20%w de B. Dans le pourcentage de 8.83%w de B, nous avons la phase M2B, c'est Ni₂B et Ni₄B₃ qui sont stables. Le tableau 5.8, est défini comme des structures stœchiométriques qu'avant cette valeur de B pour Ni₂B et après pour Ni₄B₃. La figure 5.25-b), pour un pourcentage de B=16.23%w, nous observons une phase prototype de CrB il s'agit de NiB, et une structure rhomboédrique de B, cette structure devient plus en plus dominante par augmentation de% de B et de T°, une variation de l'énergie de Gibbs au changement de température vers beaucoup plus au liquidus, figure 5.25,-a),-b) et les autres dans l'annexe B du Ni-B.

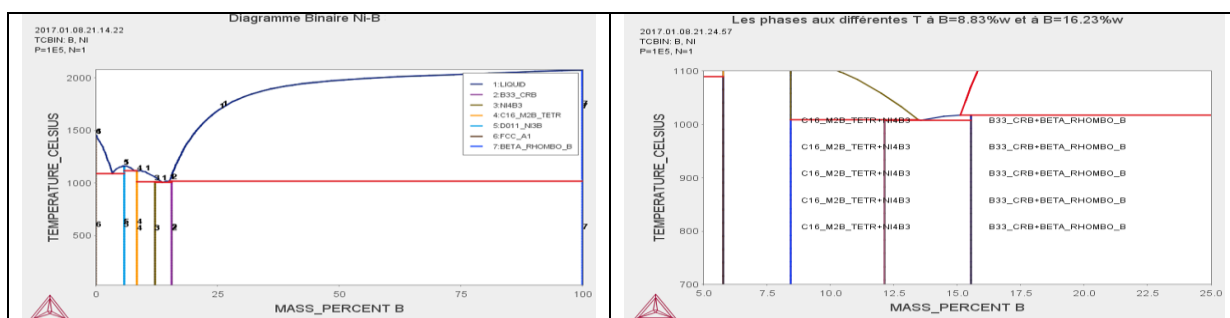


Figure 5.24 : a) Diagramme d'équilibre Ni-B, b) Présentation de phases aux différentes températures à 8.83 et 16.23 %w de B

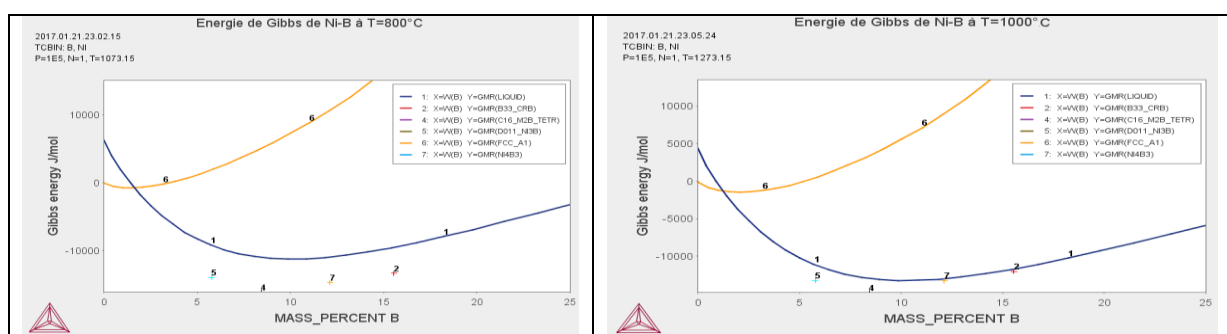


Figure 5.25 : Variation de l'énergie de Gibbs du Ni-B, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	C16_M2B_TETR	Ni ₂ B	-6.13577E+04	-7.91043E+03	4.98041E+01	-24231.007	Ni: 0.91566502 B : 8.4334978E-02	0
	NI4B3	Ni ₄ B ₃					Ni : 0.87861602 B : 0.12138398	0
850	C16_M2B_TETR	Ni ₂ B	-6.38825E+04	-6.39604E+03	5.11833E+01	-25957.066	Ni: 0.91566502 B : 8.4334978E-02	0
	NI4B3	Ni ₄ B ₃					Ni : 0.87861602 B : 0.12138398	0
900	C16_M2B_TETR	Ni ₂ B	-6.64753E+04	-4.85996E+03	5.25213E+01	-27742.571	Ni: 0.91566502 B : 8.4334978E-02	0
	NI4B3	Ni ₄ B ₃					Ni : 0.87861602 B : 0.12138398	0
950	C16_M2B_TETR	Ni ₂ B	-6.91340E+04	-3.30260E+03	5.38212E+01	-29585.727	Ni: 0.91566502 B : 8.4334978E-02	0
	NI4B3	Ni ₄ B ₃					Ni : 0.87861602 B : 0.12138398	0
1000	C16_M2B_TETR	Ni ₂ B	- 7.18568E+04	-1.72437E+03	5.50858E+01	-31484.839	Ni: 0.91566502 B : 8.4334978E-02	0
	NI4B3	Ni ₄ B ₃					Ni : 0.87861602 B : 0.12138398	0

Tableau 5.8 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-B à 8.83%w de B

T(°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	B33_CRB	NiB	-5.24066E+04	-5.20098E+03	4.39879E+01	-24231.007	Ni: 0.84444828 B : 0.15555172	-11510.282
	BETA_RHOMBO_B	B					Ni : 0 , B : 1	-12720.724
850	B33_CRB	NiB	-5.46392E+04	-3.74848E+03	4.53107E+01	-25957.066	Ni: 0.84444828 B : 0.15555172	-12055.096
	BETA_RHOMBO_B	B					Ni : 0 , B : 1	-13901.971
900	B33_CRB	NiB	-5.69370E+04	-2.27561E+03	4.65937E+01	-27742.571	Ni: 0.84444828 B : 0.15555172	-12616.06
	BETA_RHOMBO_B	B					Ni : 0 , B : 1	-15126.512
950	B33_CRB	NiB	-5.92980E+04	-7.82966E+02	4.78396E+01	-29585.727	Ni: 0.84444828 B : 0.15555172	-13192.7
	BETA_RHOMBO_B	B					Ni : 0 , B : 1	-16393.027
1000	B33_CRB	NiB	- 6.17204E+04	7.28825E+02	4.90510E+01	-31484.839	Ni: 0.84444828 B : 0.15555172	-13784.573
	BETA_RHOMBO_B	B					Ni : 0 , B : 1	-17700.267

Tableau 5.9 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Ni-B à 16.23%w de B

5.7.3.2.7. Diagramme Fe-B

Les phases du système Fe-B figure 5.26 –a), pour les pourcentages de B=8.83%w et B=16.23%w sont présentées dans la figure 5.26-b). On voit la présence de phase M2B qui ne sont que Fe₂B, c'est une phase sociométrique définie et la variation d'énergie de Gibbs est strictement nul tableau 5.10, par contre la phase BM, qui est FeB dans 8.83%w de B dans l'intervalle de température entre 800°C et 1000°C, c'est qu'un début de formation de cette phase, sa présence comme structure définie est apparent dans le pourcentage de B=16.23%w, une autre phase rhomboédrique contenant que l'élément B évaluée dans ce pourcentage. Les éléments contenant les phases susmentionnées soit Fe ou B restent constants, même si la température change entre 800°C et 1000°C. Une variation minime de l'énergie de Gibbs remarquée sur les figures 5.27-a),-b) et les autres dans l'annexe B du Fe-B. Notons que dans le domaine riche en bore dans le système Fe-B, peu d'expériences ayant cité les phases, donc, il reste toujours un sujet de discussion.

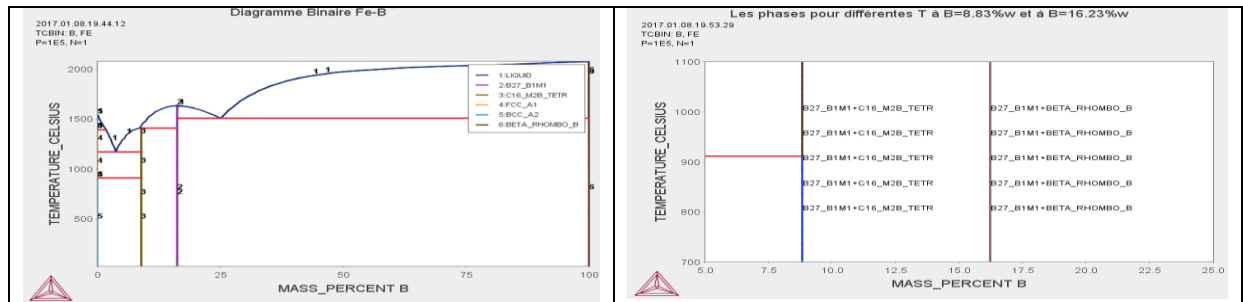


Figure 5.26 : a) Diagramme d'équilibre Fe-B, b) Présentation de phases aux différentes températures

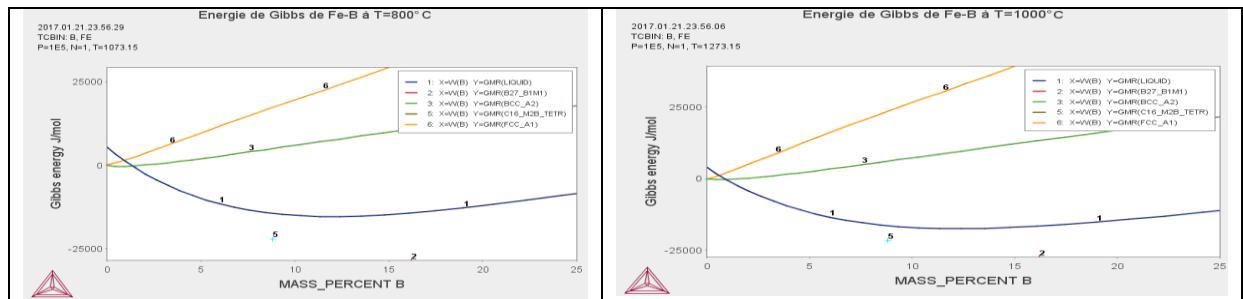


Figure 5.27 : Variation de l'énergie de Gibbs du Fe-B, a) à 800°C, b) à 1000°C

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	B27_B1M1	FeB, BFe ₂	-5.93184E+04	3.19865E+02	5.55731E+01	-27691.848	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-14971.124
	C16_M2B_TETR	Fe ₂ B					Fe : 0.91175066 B : 8.8249339E-02	0
850	B27_B1M1	FeB, BFe ₂	-6.21324E+04	1.86296E+03	5.69785E+01	-29448.937	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-15546.966
	C16_M2B_TETR	Fe ₂ B					Fe : 0.91175066 B : 8.8249339E-02	0
900	B27_B1M1	FeB, BFe ₂	-6.50156E+04	3.4280E+03	5.83417E+01	-31265.676	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-16139.165
	C16_M2B_TETR	Fe ₂ B					Fe : 0.91175066 B : 8.8249339E-02	0
950	B27_B1M1	FeB, BFe ₂	-6.79659E+04	5.01473E+03	5.96662E+01	-33140.264	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-16747.237
	C16_M2B_TETR	Fe ₂ B					Fe : 0.91175066 B : 8.8249339E-02	0
1000	B27_B1M1	FeB, BFe ₂	-7.09816E+04	6.62263E+03	6.09545E+01	-35071.001	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-17370.734
	C16_M2B_TETR	Fe ₂ B					Fe : 0.91175066 B : 8.8249339E-02	0

Tableau 5.10 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-B à 8.83%w de B

T (°C)	Phases ThermoCalc	SGTE				Thermo-Calc		
		Phases SGTE	G	H (J)	S (J/K)	Gibbs de système	W% des éléments	Gibbs de phases
800	B27_B1M1	FeB	-6.06435E+04	-1.12988E+04	4.59812E+01	-27691.848	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-14971.124
	BETA_RHOMBO_B	B					Fe : 0 B : 1	-12720.724
850	B27_B1M1	FeB	-6.29764E+04	-9.82097E+03	4.73271E+01	-29448.937	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-15546.966
	BETA_RHOMBO_B	B					Fe : 0 B : 1	-13901.971
900	B27_B1M1	FeB	-6.53756E+04	-8.32241E+03	4.86324E+01	-31265.676	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-16139.165
	BETA_RHOMBO_B	B					Fe : 0 B : 1	-15126.512
950	B27_B1M1	FeB	-6.78390E+04	-6.80372E+03	4.99001E+01	-33140.264	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-16747.237
	BETA_RHOMBO_B	B					Fe : 0 B : 1	-16393.027
1000	B27_B1M1	FeB	-7.03650E+04	-5.26550E+03	5.11326E+01	-35071.001	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608	-17370.734
	BETA_RHOMBO_B	B					Fe : 0 B : 1	-17700.267

Tableau 5.11 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc et SGTE, pour le système Fe-B à 16.23%w de B

5.7.3.3. Etablissement du programme et tracé des diagrammes d'équilibres ternaires

Pour tracer un diagramme d'équilibre ternaire sous le logiciel ThermoCalc®, comme le montré dans l'annexe A, on suit les étapes suivantes :

- 1) Créer un chemin par la commande SET_LOG_(le nom de votre fichier) ;
- 2) Basculer sur le module ternaire par la commande GO_TERN, dans Database TCFE7, définir les trois éléments de l'alliage, puis indiquer le type de diagramme, ainsi que la température donnée, notez bien que les diagrammes ternaires ce fait par des isothermes ;
- 3) Par la suite, on suit les mêmes étapes de 3 à 10 de tracer le diagramme binaire sauf dans la spécification des variables des axes (étape 5) nous spécifions deux axes aux pourcentages massiques au lieu d'une ;
- 4) Enfin sauvegarder le travail par la commande SAVE <nom de fichier><Y>, et désactiver le programme par la commande SET_INTERACTIVE.

5.7.3.4. Résultats et discussion

L'addition du troisième élément permet de plus en plus d'avoir la relation existante d'un certain pourcentage entre ces éléments, à l'aide toujours de logiciel ThermoCalc®, nous avons pu tracer les diagrammes ternaires pour les différents systèmes et pour chaque température de 800°C jusqu'à 1000°C, ayant pour le but de déterminer les différentes phases correspondant à chaque pourcentage et température, le code de calcul et les différentes instructions sont citées au-dessus et dans l'annexe A. On présente aussi dans l'annexe C les diagrammes ternaires avec les lignes de jonction.

5.7.3.4.1. Diagramme Fe-Cr-Ni

Les figures 5.28-a) à e) et annexe C du Fe-Cr-Ni, présentent l'apparition de la même phase au pourcentage de 17%w de Cr et 12%w de Ni, aux différentes températures cette phase est FCC, phase γ , cette dernière stable quand la température augmente, c'est-à-dire diminution de formation de cette phase, comme montre le tableau 5.12, ci-dessous.

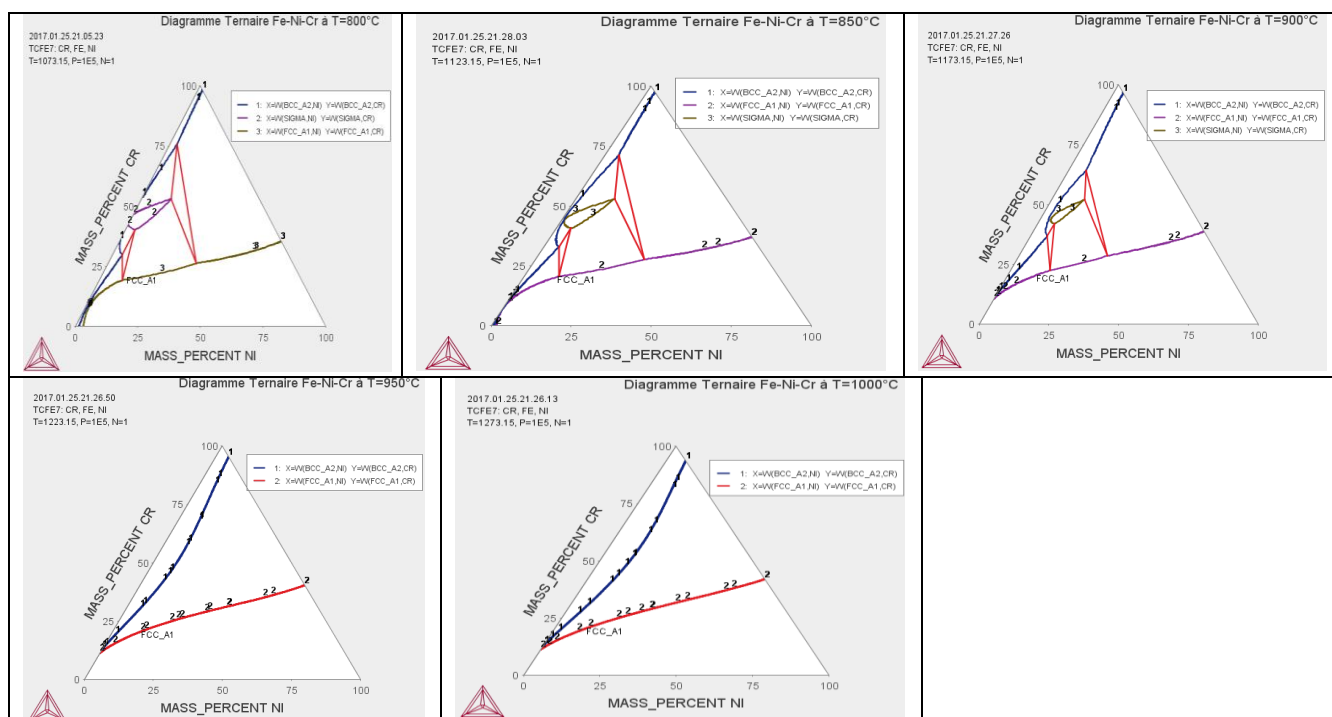


Figure 5.28 : Présentation de phase dans le système Fe-Cr-Ni, à 12%w de Ni et 17%w de Cr, a) à 800°C, b) à 850°C, c) à 900°C, d) à 950°C et e) à 1000°C.

T (°C)	Phases ThermoCalc	Thermo-Calc							
		Phases	Gibbs de système	H (J)	S (J/K)	W% des éléments	Gibbs de phases	H (J) de phase	S (J/K) de phase
800	FCC_A1	$\gamma(\text{Fe, Cr, Ni})$ Ni :va	-46543.19	25799.299	67.411349	Fe : 0.22505836 Ni : 0.48349531 Cr : 0.29144633	-13151.279	6520.9757	18.331318
850	FCC_A1	$\gamma(\text{Fe, Cr, Ni})$ Ni :va	-49961.661	27904.757	69.3286	Fe : 0.21172032 Ni : 0.47717383 Cr : 0.31110585	-13360.745	6669.9234	17.834366
900	FCC_A1	$\gamma(\text{Fe, Cr, Ni})$ Ni :va	-53476.318	30124.726	71.262024	Fe : 0.19938411 Ni : 0.47067326 Cr : 0.32994263	-13113.324	6584.6701	16.790687
950	FCC_A1	$\gamma(\text{Fe, Cr, Ni})$ Ni :va	-57088.508	32488.115	73.234373	Fe : 0.18790082 Ni : 0.46436787 Cr : 0.34773131	-12082.108	6095.7745	14.861531
1000	FCC_A1	$\gamma(\text{Fe, Cr, Ni})$ Ni :va	-60800.918	35037.629	75.276713	Fe : 0.17718529 Ni : 0.458634 Cr : 0.36418071	-9667.6753	4894.9808	11.438288

Tableau 5.12 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Ni-Cr, aux différentes températures et à 12%w de Ni et 17%w de Cr

5.7.3.4.2. Diagramme Fe-Cr-B

La figure 5.29 et l'annexe C du système Fe-Cr-B, montre plusieurs phases, dans le pourcentage de Cr=17%w, et pour B=8.83%w et 16.23%w, nous remarquons un changement de phase BCC au FCC au-delà de T=950°C, on observe aussi que la phase BM dans le pourcentage B=16.23%w, contenue à se former plus en plus avec l'augmentation de la température, comme illustré dans le tableau 5.13.

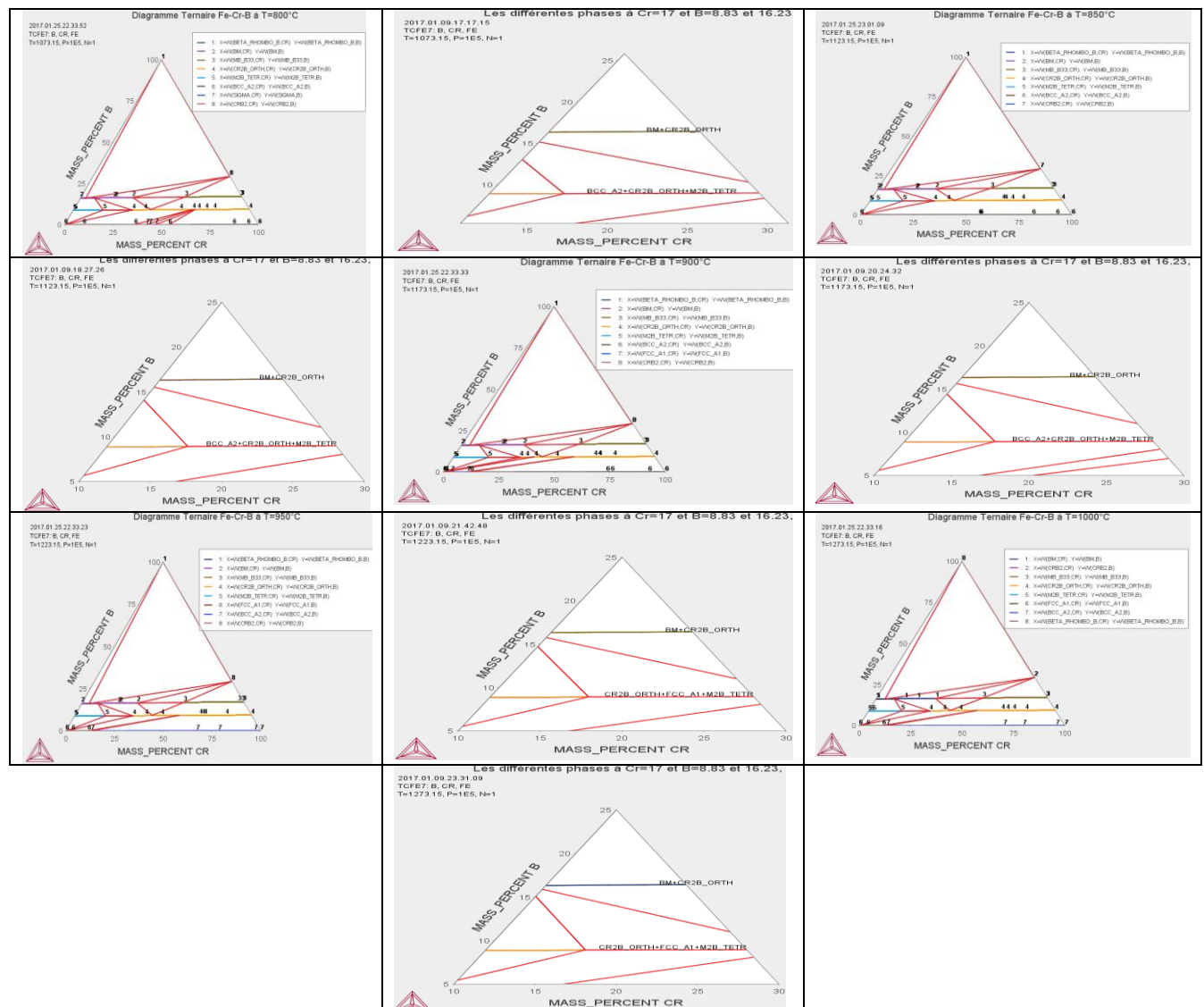


Figure 5.29 : Présentation des phases dans le système Fe-Cr-B, à 17%w de Cr, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.

T (°C)	Phases ThermoCalc	Thermo-Calc							
		Phases	Gibbs de système	H (J)	S (J/K)	W% des éléments	Gibbs de phases	H (J) de phase	S (J/K) de phase
800	BCC_A2	Alpha(α) (Fe,Cr), (Fe,B)	-43422.264	-3361.2883	37.330267	Fe : 0.99571677 B : 3.7285549E-03 Cr : 5.5467347E-04	0	0	0
	CR2B_ORTH	Cr ₂ Fe, CrFeB				Fe : 0.66160602 B : 8.9751729E-02 Cr : 0.24864225	0	0	0
	M2B_TETR	Cr ₂ B, Fe ₂ B				Fe : 0.82140382 B : 8.8715473E-02 Cr : 8.9880704E-02	0	0	0
	BM	BFe, BCr				Fe : 0.80977662 B : 0.16251887 Cr : 2.7704511E-02	-15109.038	-2474.9813	11.772871
850	BCC_A2	Alpha(α) (Fe,Cr), (Fe,B)	-45320.727	-1965.1814	38.601741	Fe : 0.99534585 B : 3.8428694E-03 Cr : 8.1127878E-04	0	0	0
	CR2B_ORTH	Cr ₂ Fe, CrFeB				Fe : 0.66140343 B : 8.9753042E-02 Cr : 0.24884353	0	0	0
	M2B_TETR	Cr ₂ B, Fe ₂ B				Fe : 0.81634589 B : 8.8748273E-02 Cr : 9.4905834E-02	0	0	0
	BM	BFe, BCr				Fe : 0.80597052 B : 0.16256405 Cr : 3.1465431E-02	-15815.871	-2124.9484	12.189754
900	BCC_A2	Alpha(α) (Fe,Cr), (Fe,B)	-47281.82	-548.19866	39.836015	Fe : 0.99490514 B : 3.9524218E-03 Cr : 1.1424341E-03	0	0	0
	CR2B_ORTH	Cr ₂ Fe, CrFeB				Fe : 0.66116533 B : 8.9754587E-02 Cr : 0.24908008	0	0	0
	M2B_TETR	Cr ₂ B, Fe ₂ B				Fe : 0.81184811 B : 8.877744E-02 Cr : 9.937445E-02	0	0	0
	BM	BFe, BCr				Fe : 0.80205332 B : 0.16261054 Cr : 3.5336141E-02	-16550.498	-1767.4433	12.601163
950	FCC_A1	γ (Fe,Cr), γ (Fe,B)	-49303.752	889.10482	41.035733	Fe : 0.99392279 B : 4.4550633E-03 Cr : 1.6221465E-03	0	0	0
	CR2B_ORTH	Cr ₂ Fe, CrFeB				Fe : 0.66089476 B : 8.9756341E-02 Cr : 0.2493489	0	0	0
	M2B_TETR	Cr ₂ B, Fe ₂ B				Fe : 0.80776598 B : 8.8803912E-02 Cr : 0.10343011	0	0	0
	BM	BFe, BCr				Fe : 0.7980455 B : 0.16265811 Cr : 3.9296389E-02	-17312.458	-1401.9952	13.007777
1000	FCC_A1	γ (Fe,Cr), γ (Fe,B)	-51384.855	2346.1005	42.203162	Fe : 0.99348475 B : 4.4082608E-03 Cr : 2.10699E-03	0	0	0
	CR2B_ORTH	Cr ₂ Fe, CrFeB				Fe : 0.66059437 B : 8.9758289E-02 Cr : 0.24964734	0	0	0
	M2B_TETR	Cr ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Cr) ₂ B				Fe : 0.80400443 B : 8.8828305E-02 Cr : 0.10716726	0	0	0
	BM	BFe, BCr				Fe : 0.7939656 B : 0.16270654 Cr : 4.3327855E-02	-18101.33	-1028.2112	13.41014

Tableau 5.13 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Cr-B, aux différentes températures à 17%w de Cr et 8.83%w et 16.23%w de B

5.7.3.4.3. Diagramme Fe-Ni-B

Les figures 5.30 a) à j) ainsi l'annexe C du système Fe-Ni-B, montre l'apparition de plusieurs phases, dans le pourcentage de Ni=12%w, et pour B=8.83%w et 16.23%w. Particulièrement, la phase BM, qui ne contient pas le Ni, et autres phases, à B=16.23%w qui continue à se former avec l'augmentation de température, et composé que de B, c'est la phase BETA_RHOMBO_B. Ainsi que la phase MB_B33, dans B=16.23%w, qui contenue à se former avec l'augmentation de température, comme le montré dans le tableau 5.14, ci-dessous.

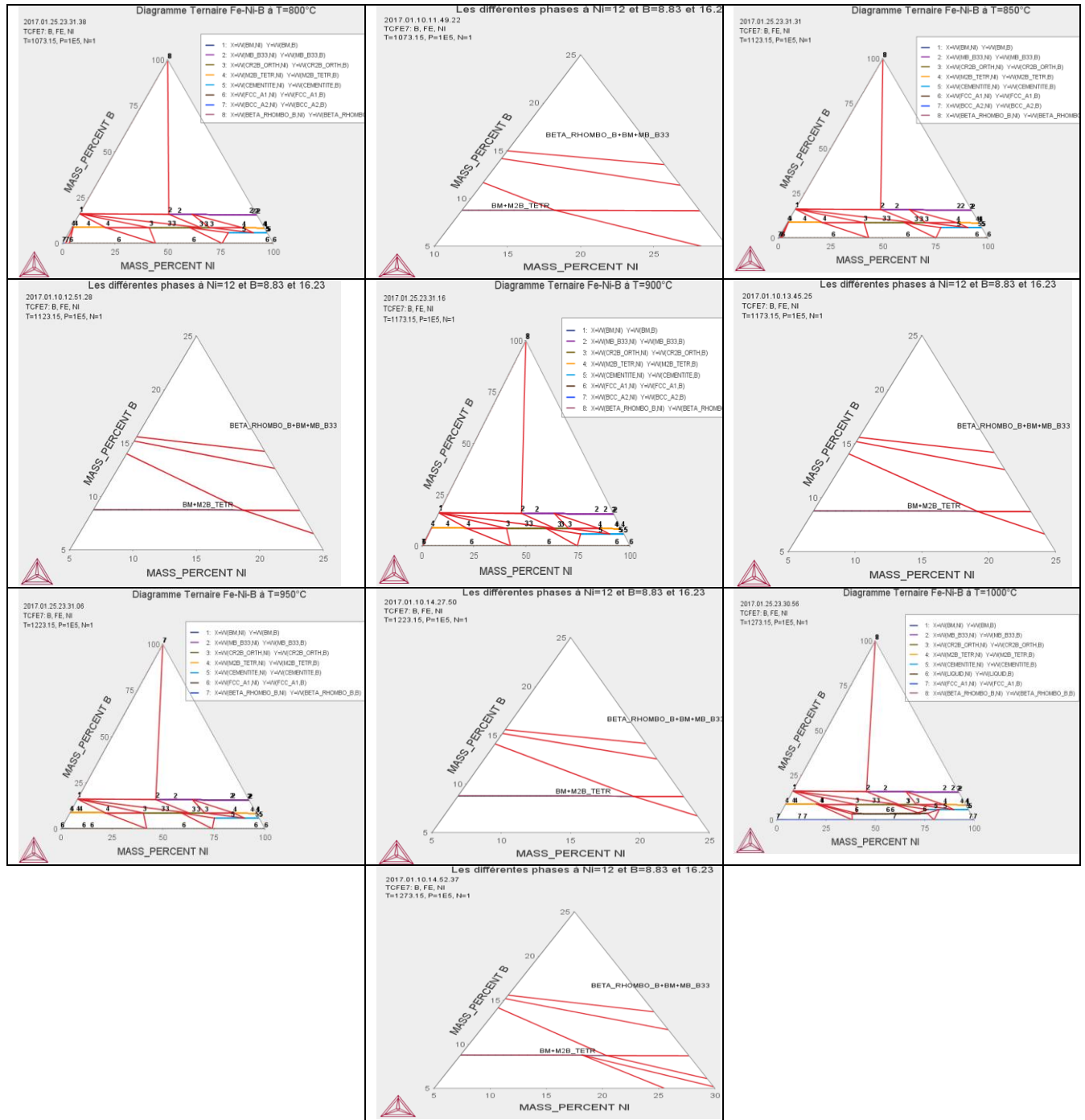


Figure 5.30 : Présentation des phases dans le système Fe-Ni-B, à 12%w de Ni, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.

T(°C)	Phases ThermoCalc	Thermo-Calc							
		Phases	Gibbs de système	H (J)	S (J/K)	W% des éléments	Gibbs de phases	H (J) de phase	S (J/K) de phase
800	BM	BFe	-35160.669	6693.9539	39.001652	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608 Ni : 0	0	0	0
	M2B_TETR	Ni ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Ni) ₂ B				Fe : 0.15980129 B : 8.4904427E-02 Ni : 0.75529428	0	0	0
	BETA_RHOMBO_B	B				Fe : 0 B : 1 Ni : 0	-8552.5421	8174.0882	15.586479
	MB_B33	(Fe,Ni)B, FeB, NiB				Fe : 0.41016018 B : 0.15879964 Ni : 0.43104018	-26608.127	-1480.1343	23.415173
850	BM	BFe	-37142.209	8068.2832	40.253299	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608 Ni : 0	0	0	0
	M2B_TETR	Ni ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Ni) ₂ B				Fe : 0.17159576 B : 8.4954994E-02 Ni : 0.74344924	0	0	0
	BETA_RHOMBO_B	B				Fe : 0 B : 1 Ni : 0	-9346.7314	8823.4836	16.177906
	MB_B33	(Fe,Ni)B, FeB, NiB				Fe : 0.41016018 B : 0.15879964 Ni : 0.43104018	-27795.478	-755.2004	24.075393
900	BM	BFe	-39185.364	9461.3674	41.466762	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608 Ni : 0	0	0	0
	M2B_TETR	Ni ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Ni) ₂ B				Fe : 0.18296042 B : 8.5003718E-02 Ni : 0.73203586	0	0	0
	BETA_RHOMBO_B	B				Fe : 0 B : 1 Ni : 0	-10170.029	9481.4461	16.751033
	MB_B33	(Fe,Ni)B, FeB, NiB				Fe : 0.41016018 B : 0.15879964 Ni : 0.43104018	-29015.335	-20.078707	24.715728
950	BM	BFe	-41288.29	10872.32	42.644492	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608 Ni : 0	0	0	0
	M2B_TETR	Ni ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Ni) ₂ B				Fe : 0.19388415 B : 8.5050552E-02 Ni : 0.7210653	0	0	0
	BETA_RHOMBO_B	B				Fe : 0 B : 1 Ni : 0	-11021.547	10147.378	17.306892
	MB_B33	(Fe,Ni)B, FeB, NiB				Fe : 0.41016018 B : 0.15879964 Ni : 0.43104018	-30266.743	724.94219	25.3376
1000	BM	BFe	-43449.253	12300.212	43.788607	Fe : 0.83781392 B : 0.16218608 Ni : 0	0	0	0
	M2B_TETR	Ni ₂ B, Fe ₂ B (Fe,Ni) ₂ B				Fe : 0.20436448 B : 8.5095484E-02 Ni : 0.71054003	0	0	0
	BETA_RHOMBO_B	B				Fe : 0 B : 1 Ni : 0	-11900.445	10820.652	17.846363
	MB_B33	(Fe,Ni)B, FeB, NiB				Fe : 0.41016018 B : 0.15879964 Ni : 0.43104018	-31548.808	1479.5603	25.942245

Tableau 5.14 : Les phases et les valeurs thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Fe-Ni-B, aux différentes températures à 12%w de Ni et 8.83%w et 16.23%w de B

5.7.3.4.4. Diagramme Cr-Ni-B

Les figures 5.31, et l'annexe C du système Cr-Ni-B, montrent plusieurs phases, dans le pourcentage de Ni=12%w, et pour B=8.83%w et 16.23%w, particulièrement la phase CrB_2 , qui ne contient pas de Ni, et qui continue à former avec l'augmentation de température, autre phase stable, au B=8.83%w notamment CrB_2 et FCC et la phase M2B au B=16.23%w, comme marquant dans le tableau 5.15.

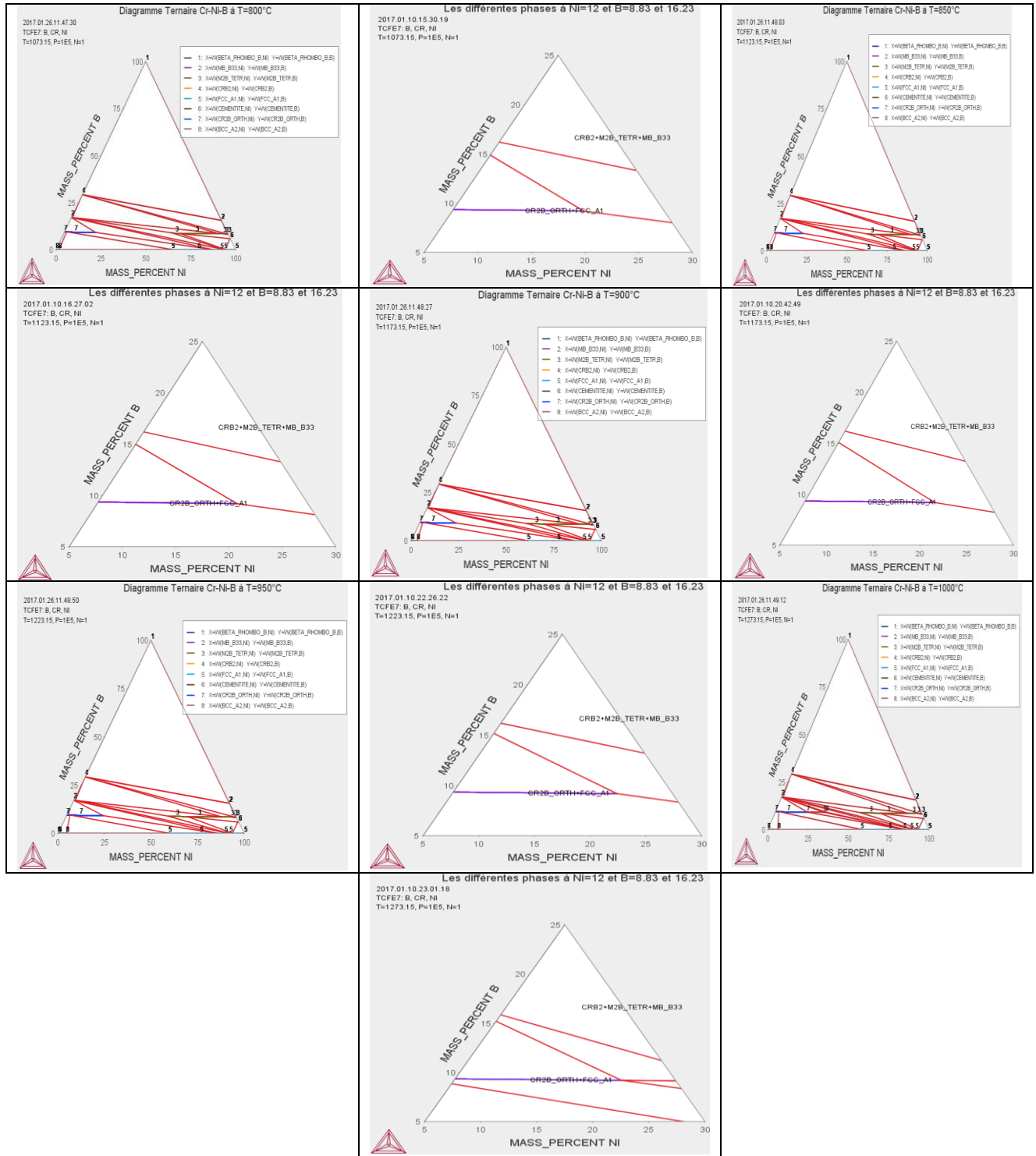


Figure 5.31 : Présentation des phases dans le système Cr-Ni-B, à 12%w de Ni, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.

T (°C)	Phases ThermoCalc	Thermo-Calc							
		Phases	Gibbs de système	H (J)	S (J/K)	W% des éléments	Gibbs de phases	H (J) de phase	S (J/K) de phase
800	CR2B_ORTH	Cr ₂ Ni, CrNiB	-40578.222	-1220.0169	36.6754	Cr : 2.5517945E-03 B : 8.4246971E-02 Ni : 0.91320123	0	0	0
	FCC_A1	$\gamma(\text{Cr,Ni})$, $\gamma(\text{Cr,B})$ $\gamma(\text{Ni,B})$				Cr : 3.2928201E-04 B : 1.4346835E-02 Ni : 0.98532388	0	0	0
	CRB2	CrB ₂				Cr : 0.70598332 B : 0.29401668 Ni : 0	-22586.767	-7402.2504	14.149482
	M2B_TETR	(Cr,Ni) ₂ B, Cr ₂ B, Ni ₂ B				Cr : 1.3048281E-03 B : 8.423345E-02 Ni : 0.91446172	0	0	0
	MB_B33	(Cr,Ni)B, CrB, NiB				Cr : 5.9865449E-04 B : 0.15556371 Ni : 0.84383764	-11527.588	4.3960793	10.74592
850	CR2B_ORTH	Cr ₂ Ni, CrNiB	-42443.449	154.6876	37.92738	Cr : 3.2216745E-03 B : 8.4254234E-02 Ni : 0.91252409	0	0	0
	FCC_A1	$\gamma(\text{Cr,Ni})$, $\gamma(\text{Cr,B})$ $\gamma(\text{Ni,B})$				Cr : 4.3039529E-04 B : 1.6322319E-02 Ni : 0.98324729	0	0	0
	CRB2	CrB ₂				Cr : 0.70598332 B : 0.29401668 Ni : 0	-23299.731	-6878.9162	14.620322
	M2B_TETR	(Cr,Ni) ₂ B, Cr ₂ B, Ni ₂ B				Cr : 1.697919E-03 B : 8.4237713E-02 Ni : 0.91406437	0	0	0
	MB_B33	(Cr,Ni)B, CrB, NiB				Cr : 8.0481084E-04 B : 0.15556784 Ni : 0.84362735	-12078.986	364.36911	11.078979
900	CR2B_ORTH	Cr ₂ Ni, CrNiB	-44370.361	1550.6494	39.143341	Cr : 3.9870355E-03 B : 8.4262532E-02 Ni : 0.91175043	0	0	0
	FCC_A1	$\gamma(\text{Cr,Ni})$, $\gamma(\text{Cr,B})$ $\gamma(\text{Ni,B})$				Cr : 5.4883073E-04 B : 1.8321789E-02 Ni : 0.98112938	0	0	0
	CRB2	CrB ₂				Cr : 0.70598332 B : 0.29401668 Ni : 0	-24034.266	-6346.226	15.07739
	M2B_TETR	(Cr,Ni) ₂ B, Cr ₂ B, Ni ₂ B				Cr : 2.1603211E-03 B : 8.4242726E-02 Ni : 0.86073208	0	0	0
	MB_B33	(Cr,Ni)B, CrB, NiB				Cr : 1.0555321E-03 B : 0.15557286 Ni : 0.84337161	-12648.239	729.54105	11.403298
950	CR2B_ORTH	Cr ₂ Ni, CrNiB	-46357.225	2967.2764	40.325799	Cr : 4.8485633E-03 B : 8.4271873E-02 Ni : 0.91087956	0	0	0
	FCC_A1	$\gamma(\text{Cr,Ni})$, $\gamma(\text{Cr,B})$ $\gamma(\text{Ni,B})$				Cr : 6.8535019E-04 B : 2.0331817E-02 Ni : 0.97898283	0	0	0
	CRB2	CrB ₂				Cr : 0.70598332 B : 0.29401668 Ni : 0	-24789.482	-5804.2865	15.52156
	M2B_TETR	(Cr,Ni) ₂ B, Cr ₂ B, Ni ₂ B				Cr : 2.6949715E-03 B : 8.4248523E-02 Ni : 0.91305651	0	0	0
	MB_B33	(Cr,Ni)B, CrB, NiB				Cr : 1.3547034E-03 B : 0.15557885 Ni : 0.84306645	-13235.115	1099.8341	11.719699
1000	CR2B_ORTH	Cr ₂ Ni, CrNiB	-48402.419	4403.93	41.476927	Cr : 5.8058565E-03 B : 8.4282253E-02 Ni : 0.90991189	0	0	0
	FCC_A1	$\gamma(\text{Cr,Ni})$, $\gamma(\text{Cr,B})$ $\gamma(\text{Ni,B})$				Cr : 8.4060697E-04 B : 2.2341414E-02 Ni : 0.97681798	0	0	0
	CRB2	CrB ₂				Cr : 0.70598332 B : 0.29401668 Ni : 0	-25564.521	-5253.2345	15.953569
	M2B_TETR	(Cr,Ni) ₂ B, Cr ₂ B, Ni ₂ B				Cr : 3.3039516E-03 B : 8.4255126E-02 Ni : 0.91244092	0	0	0
	MB_B33	(Cr,Ni)B, CrB, NiB				Cr : 1.70583E-03 B : 0.15558588 Ni : 0.84270829	-13839.427	1475.1741	12.028905

Tableau 5.15 : Les phases et les valeurs Thermodynamique suivant Thermo-Calc de système Cr-Ni-B, aux différentes températures à 17%w de Cr, 12%w de Ni et 8.83%w et 16.23%w de B

5.7.3.4.5. Diagramme Ni-Cr-B

Les figures 5.32, a) à j) ainsi l'annexe C du systèmes Ni-Cr-B, montrent l'apparition de plusieurs phases, dans le pourcentage de Cr=17%w, et pour B=8.83%w et 16.23%w, nous remarquons l'apparition des mêmes phases au pourcentage de B=16.23%w, quand le pourcentage de Cr=17%w ou le Ni=12%w, mais pour B=8.83%w, les phases sont différentes aux pourcentages de Cr=17%w et Ni=12%w, tel que M2B et MB dans se système et CR2B et FCC dans le système Cr-Ni-B. Les phases qui maintiennent leur formation avec l'augmentation de température, sont MB et CRB2, comme clarifié dans le tableau 5.15, ci-dessus.

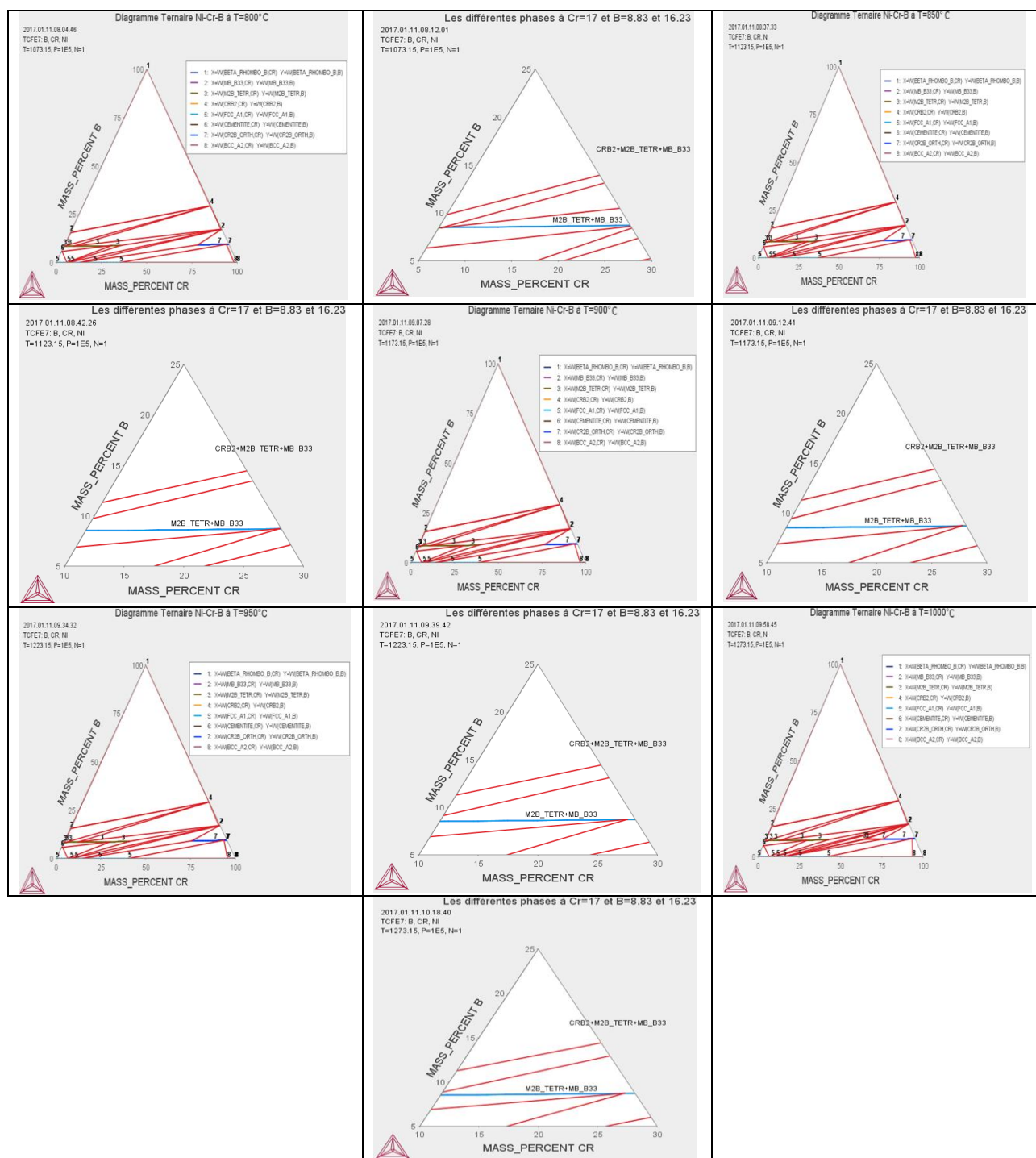


Figure 5.32 : Présentation des phases dans le système Ni-Cr-B, à 17%w de Cr, 8.83%w et 16.23%w de B, a, b) à 800°C, c, d) à 850°C, e, f) à 900°C, g, h) à 950°C et i, j) à 1000°C.

5.8. Définition de logiciel DICTRA® et traçage de courbes suivant la diffusion de Bore

Comme nous avons cité antérieurement, nous disposons de la version 27.0.1 du logiciel DICTRA®, qui nous a permis de programmer la diffusion du Bore dans l'acier AISI 316L.

5.8.1. Définition de logiciel DICTRA®

Parallèlement au développement de ThermoCalc® comme outil de prédiction des états d'équilibre dans les alliages, des travaux ont été réalisés, dans l'Institut Royal de Technologie de Stockholm en Suède (Royal Institute of Technology de Stockhome) et l'Institut Max-Planck de Sidérurgie situé à Düsseldorf en Allemagne (Max Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf) [229], pour traiter la cinétique des transformations de phase afin d'introduire le temps comme variable importante. Le taux d'une transformation de phase est souvent contrôlé par des procédés de diffusion, et donc un logiciel pour la simulation de transformations contrôlées par diffusion, DICTRA® (Diffusion Controlled TRAnsformations), a été développé.

Aujourd'hui, DICTRA® est un logiciel flexible pour la simulation de transformations contrôlées par diffusion dans des alliages multi-composants. Il est étroitement lié au logiciel ThermoCalc®, qui fournit tous les calculs thermodynamiques nécessaires [230, 231, 232]. Au cours du développement de DICTRA®, l'accent a été mis sur un traitement précis de la thermodynamique multi-composant et de la diffusion. Il a donc fallu limiter les géométries traitées à des géométries unidimensionnelles (planes, cylindriques et sphériques). Ces géométries peuvent toujours être utilisées avec succès pour modéliser de nombreux processus d'intérêt pratique et scientifique. À l'heure actuelle, un certain nombre de modèles différents ont été incorporés dans le logiciel DICTRA® [230].

Les simulations DICTRA® utilisent des bases de données contenant des données utiles pour la thermodynamique et la diffusion multi-composante. Les coefficients de diffusion sont calculés à partir des mobilités dans les bases de données pour la diffusion et les facteurs thermodynamiques des bases de données [230].

DICTRA®, est un outil intéressant de modélisation de la cinétique, particulièrement pour les problèmes de croissance des phases, mais avec une portée limitée et dont la précision est discutable [231], surtout dans la description du système à une dimension sachant que la base de données cinétiques est très limitée.

5.8.2. Etablissement du programme et tracer les courbes

L'établissement d'un calcul dans le logiciel DICTRA® se compose de trois parties : Setup, Run et Plot, c'est-à-dire installer le programme puis l'exploiter, et enfin tracer les courbes (Annexe D).

Pour tracer les courbes de diffusion de bore dans l'acier AISI 316L, on suit les étapes suivantes :

- 1) On entre dans le module Thermodynamique Database par la commande Go DA ;
- 2) On définit les éléments de notre système par la commande DEFINE_SYSTEM <element1, element2, ...>, les différents noms d'éléments doivent être séparés par un espace ou virgule ;
- 3) On rejette toutes les phases qui peuvent être formées à partir des espèces définies, par la commande REJECT PHASE * ALL ;
- 4) On récupère que les phases que l'on a besoin à travers la commande RESTORE PHASE <nom de phase>, cette commande fait le contraire de la commande REJECT ;
- 5) Pour accéder au programme d'application on exécute d'abord la commande GET_DATA, cette commande est nécessaire pour récupérer toutes les informations définies à partir de la

banque de données, ensuite taper la commande `APPEND_DATABASE <nom de base de données MOBFE2>`, qui permet d'ajouter les données d'un fichier ou d'une base de données déjà lues dans une autre base de données.

MOBFE2 est une base de données cinétique contenant des données de mobilité limitée aux alliages à base de Fe. Les données sont présentes dans un format adapté à la simulation de phénomènes contrôlés par diffusion tels que logiciel DICTRA. MOBFE2 est compatible et recommandé pour une utilisation en combinaison avec la base de données thermodynamiques TCFE7 (TCS Steels / Fe-Alloys Database), l'application de cette base de données principalement pour faciliter la conception des alliages et l'optimisation des procédés de fabrication, à travers la simulation des phénomènes contrôlés par diffusion, tels que, par exemple, la cinétique de croissance de phase, la cinétique des transformations de phase, la micro ségrégation pendant la solidification, l'homogénéisation,...etc. [233] ;

- 6) On redéfinit le système avec l'élément ajouter, taper `DEFINE_SYSTEM <élément1, élément2, ..., l'élément ajouté c'est B>`, et suivre même étapes de 3 à 5 `REJECT PHASE * ALL, RESTORE PHASE <nom de phase> et GET_DATA` ;
- 7) Enter dans le moniteur DICTRA par la commande `GO D-M` ;
- 8) Définit les conditions aux limites des bords extérieurs du système, tels que la température la pression par la commande `SET_CONDITION` (spécifie les conditions) ;
- 9) `ENTER_REGION`, Cette commande entre dans une région dans le système. C'est la première chose qui doit être effectuée avant que la grille et les phases ne soient entrées, après on spécifie la taille et la distribution du quadrillage de la grille dans une région, par `ENTER_GRID_COORDINATES` ;
- 10) Définir la géométrie du système, plane, cylindrique ou sphérique (0,1ou2) par la commande `ENTER_GEOMETRICAL_EXPONENT` ;
- 11) Entrer une phase dans une région précédemment définie par la commande `ENTER_PHASE_IN_REGION`, suivie par la commande `ENTER_COMPOSITIONS` pour rentre la composition des éléments dans la phase dans une région.
- 12) Une indication, encore une fois aux conditions des éléments, et son flux active ou non, qui apparaît après la commande `SET_CONDITION` ;
- 13) `SET_SIMULATION_TIME`, cette commande permet à l'utilisateur d'entrer les conditions de temps spécifiques pour une simulation ;
- 14) On termine la partie Setup, par la sauvegarde du travail par la commande `SAVE <nom de fichier><Y>`, et désactiver le programme par `SET_INTERACTIVE`.

Pour l'exploitation de ce code de calcul, en suivant ce qui suit :

- 1) Ré-entrer dans le moniteur DICTRA par la commande `GO D-M` ;
- 2) Lecture du fichier enregistré précédemment, par la commande `READ` (nom de fichier) ;
- 3) Démarrer la simulation par l'instruction `SIMULATE_REACTION` ;
- 4) Quand la simulation est terminée, désactiver l'exploitation par `SET_INTERACTIVE`.

Terminer par dessin des courbes par les commandes suivantes :

- 1) Ré-entrer encore une fois dans le moniteur DICTRA par la commande `GO D-M`
- 2) Lire le code de calcul par la commande `READ` (nom de fichier), cette lecture contienne même l'exploitation de fichier sauvegardé ;
- 3) Indiquer la variation des axes qu'après la commande `POST_PROCESSOR`, qui a le rôle de contrôle au post-processeur qui a ses propres répertoires, alors spécifier les variables des axes X et Y : X par la distance globale et Y par le pourcentage massique suivant la commande

SET_DIAGRAM_AXIS <nom de l'axe><DISTANCE GLOBAL> ou <WEIGHT-PERCENT> ;

- 4) En général, Il existe deux variables libres après une simulation effectuée par DICTRA, et pour un troisième variable tracé dans un même diagramme, la commande SET_PLOT_CONDITION, permet d'intégrer ce paramètre qui est dans notre cas le temps ;
- 5) Enfin, tracer les courbes en tapant la commande PLOT, et par la suite enregistrer puis désactiver le programme par SET_INTERACTIVE.

5.8.3. Résultats et discussion suivant l'expérimental

Nous présentons les résultats, après la simulation dans logiciel DICTRA®. La figure 5.33 à titre d'exemple, (par la suite, on donne pour chaque température ses propres courbes), illustre les courbes obtenues, à une température donnée et à des durées de borurations variées de 0.5h (1800 s) jusqu'à 8h (28800 s), l'épaisseur obtenue (distance) par boruration est la variation de pourcentage de bore jusqu'à une distance bien déterminée, au-dessous de ses courbes, on fige l'épaisseur finale (voir le cercle) des couches borurées pour chaque durée.

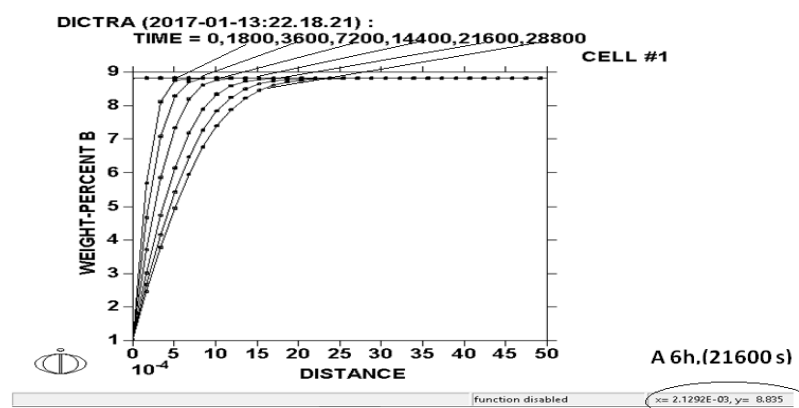


Figure 5.33 : L'épaisseur obtenue (distance) par la boruration (variation de pourcentage de bore) pour une durée de boruration et une température donnée (800°C).

5.8.3.1. Cinétique de croissance des couches borurées

a) B=8.83%w, Ni=12%w et Cr=17%w

Les figures 5.34 a) à e), ci-dessous, représentent la variation de l'épaisseur (distance) pour chaque température et durée de boruration de 0.5h jusqu'à 8h. Si l'on prend par exemple, la figure 5.34-a) à T=800°C et pour un pourcentage massique de bore égale à 8.83%w, la 1er courbe à gauche, à la valeur de 8.83 de B pour une durée de boruration de 0.5h, on a une valeur d'épaisseur formée par la diffusion de B. Ces valeurs sont enregistrées dans le tableau 5.15 ci-dessous, juste à côté si l'on prolonge la durée de boruration, on observe une augmentation d'épaisseur formée, ce que montre la 2^{ème} courbe à gauche de cette figure, une différence remarquable entre la 3^{ème} courbe et 4^{ème} c'est-à-dire entre 2h et 4h dans toutes les figures. On comparant les deux figures 5.34 a) et b) on remarque bien la différence, suite au changement de température de 800°C à 850°C, de la distance (l'épaisseur) formé par la diffusion de bore, idem pour tout le reste des figures, donc, on peut dire que la diffusion de bore engendre une croissance de l'épaisseur de couche borurée, et ce, par une variation de temps de maintien ainsi que de la température.

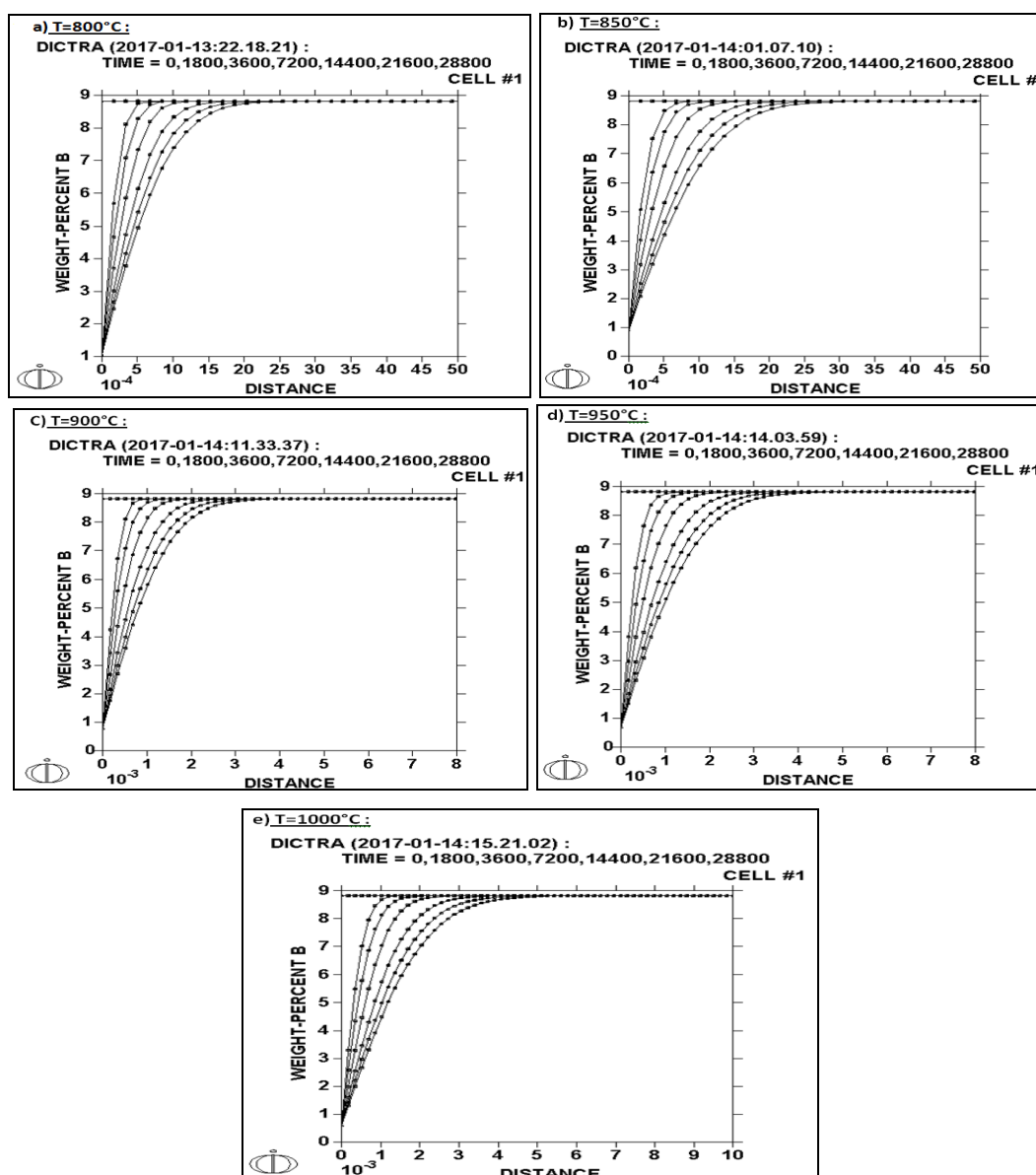


Figure 5.34 : Variation de l'épaisseur au cours de la boruration suite aux changements des températures et durée de boruration avec une valeur de 8.83%w de B.

Le tableau 5.16 et la figure 5.35 présentent les valeurs enregistrées pour chaque température et des durées de boruration allons de 0.5h, jusqu'à 8h, ces valeurs montrent l'augmentation de l'épaisseur de la couche borurée par l'augmentation de la durée de boruration et par l'augmentation de la température.

B=8.83%w et pour un Cr=17%w et Ni=12%w, pour les différentes températures					
Temps (h)	Epaisseur par DICTRA (μm) à $T=800^{\circ}\text{C}$	Epaisseur par DICTRA (μm) à $T=850^{\circ}\text{C}$	Epaisseur par DICTRA (μm) à $T=900^{\circ}\text{C}$	Distance par DICTRA (μm) à $T=950^{\circ}\text{C}$	Distance par DICTRA (μm) à $T=1000^{\circ}\text{C}$
0.5	0,7628	0,8783	1,0251	1,4584	1,7920
1	0,9351	1,1368	1,4978	2,0295	2,5798
2	1,2675	1,5184	2,0492	2,6597	3,1952
4	1,6245	2,4169	2,6794	3,5263	4,1061
6	2,1292	2,8846	3,2506	3,999	4,8693
8	2,4984	3,4386	4,0186	4,8261	5,7309

Tableau 5.16 : Epaisseur obtenu par DICTRA aux différentes températures et différents temps

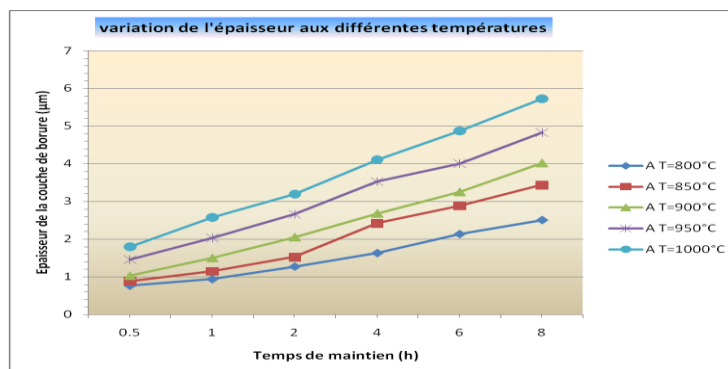


Figure 5.35 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée vs la température et le temps
b) B=16.83%w, Ni=12%w et Cr=17%w

Nous avons changé maintenant le pourcentage massique de bore de 8.83 à 16.23 et simulé par logiciel DICTRA®. Nous avons obtenu les figures 5.36 a) et b), et les valeurs enregistrées dans le tableau 5.17, conçus sous la forme de graphe, sur la figure 5.37, nous remarquons à T=850°C, et au-delà de deux heures la simulation sur DICTRA® est impossible, car logiciel DICTRA® considère les valeurs stœchiométriques comme un nombre infini, c'est pour cette raison on, n'a pas pu avoir des valeurs plus que 2h. Mais comme même en remarque une augmentation de l'épaisseur de la couche borurée par changement de température et autant par augmentation de la durée de boruration.

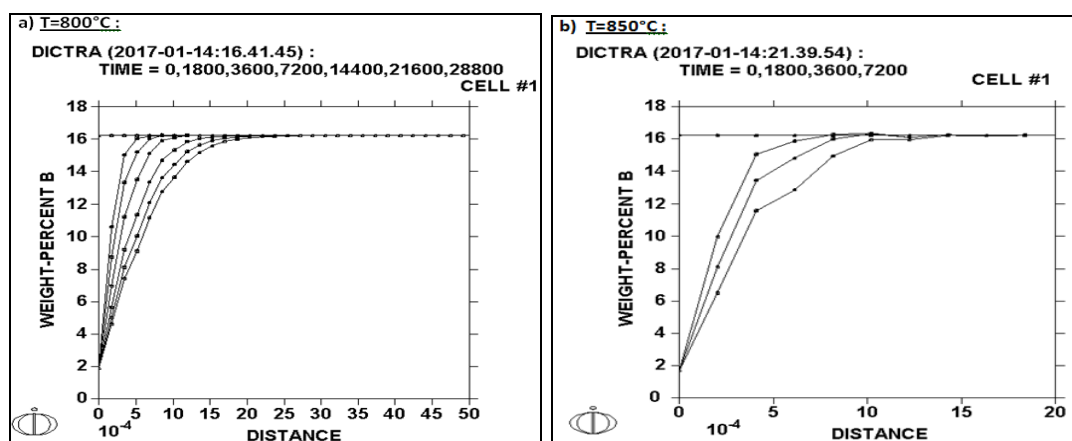


Figure 5.36 : Variation de l'épaisseur de la couche borurée suite aux changements des températures et des temps de maintiens à une valeur de 16.23%w de B

B=16.23%w et pour Cr=17%w et Ni=12%w		
Temps (h)	Epaisseur par Dictra (μm) à T=800°C	Epaisseur par Dictra (μm) à T=850°C
0.5	0,8557	1,0388
1	1,1265	1,4524
2	1,4711	1,8118
4	1,8773	-
6	2,3081	-
8	2,7390	-

Tableau 5.17 : Epaisseur obtenue par DICTRA à B=16.23%w, aux différentes températures et aux différents temps.

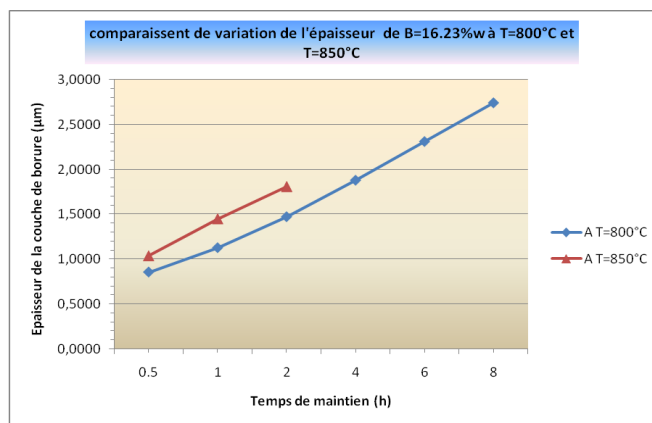


Figure 5.37 : Variation de l'épaisseur de la couche vs la température et le temps à B=16.23%w.

Le changement de pourcentage massique de B amène à un changement d'épaisseur, comme présenté dans la figure 5.38, la comparaison de variation de l'épaisseur entre B=8.83%w et B=16.23%w, nous permet de dire que si le % de B augmente, on a une augmentation de l'épaisseur et, en conséquence, l'augmentation de temps et de température conduisent aussi vers une augmentation de l'épaisseur.

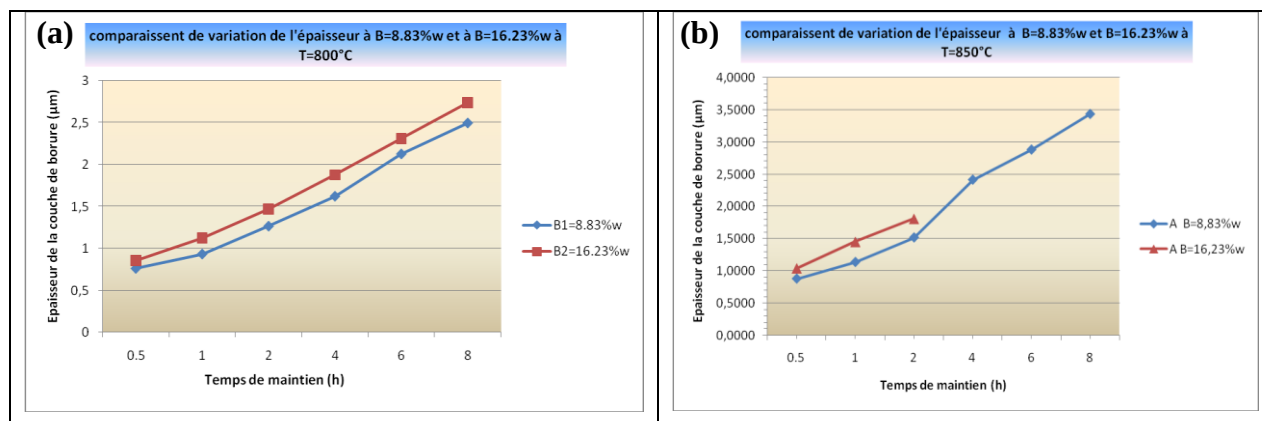


Figure 5.38 : Comparaison de variation d'épaisseur de la couche borurée pour une valeur de B=8.83%w et B=16.23%w, a) à 800°C et b) à 850°C.

c) Comparaison avec l'expérimentale

Le tableau 5.18, ainsi que les valeurs présentées dans la figure 5.39, donnent une comparaison entre les résultats obtenus par logiciel DICTRA® et les valeurs expérimentales initialement exploitées d'après les résultats obtenus sous forme de gains de masse. On remarque qu'il y a concordance entre les valeurs simulées par DICTRA® et les valeurs expérimentales à la température de 800°C et les durées de boruration de ½ h jusqu'à 8 h. Ces valeurs représentent les variations de l'épaisseur de la couche borurée formée sur l'acier AISI 316L.

T=800°C, B=8.83%w et pour un Cr=17%w et Ni=12%w		
Temps (h)	Epaisseur par Dictra (μm)	Epaisseur par l'expérimentale (μm)
0.5	0,7628	0,3809
1	0,9351	0,8809
2	1,2675	0,9523
4	1,6245	1,5714
6	2,1292	2,1904
8	2,4984	-

Tableau 5.18 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par Dictra® à 800°C.

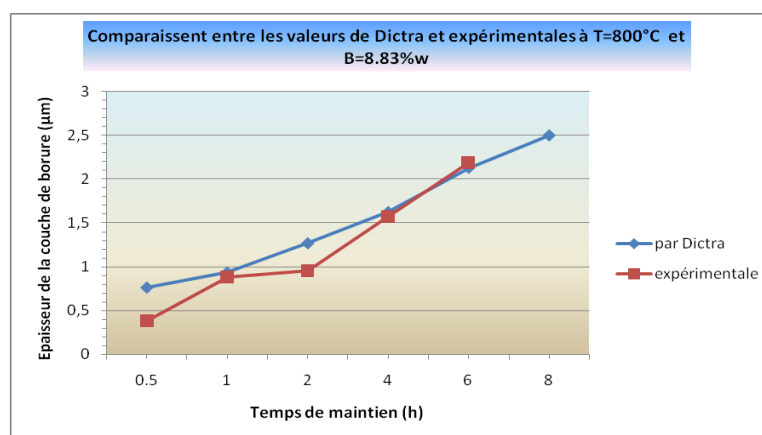


Figure 5.39 : Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=800°C

Nous avons constaté à T=850°C et les durées de boruration vont de 0.5h jusqu'à 8h, une situation semblable des valeurs de tableau 5.19, et les courbes de figure 5.40 par rapport au tableau précédent et la figure 5.40, sauf une déviation au cours d'une heure de la durée de boruration, cet écart peut être dû à l'erreur de mesure de la partie humaine. En effet, nous pouvons considérer, entre les températures 800°C et 850°C et pour les durées de boruration qui aboutissent les huit heures, que les couches borurées formées et monophasiques constituées du borure Fe_2B , et des traces de formation des autres carbures tels que Cr_2B , Ni_3B et Ni_2B , comme citaient les fiches de diffractomètre. Nous remarquons aussi que la formation de cette couche monophasée peut atteindre les 900°C, mais avec une durée de boruration qui ne dépasse pas 1h, figure 5.40.

T=850°C, B=8.83%w et pour un Cr=17%w et Ni=12%w		
Temps (h)	Epaisseur par Dictra (µm)	Epaisseur par l'expérimentale (µm)
0.5	0,8783	0,4516
1	1,1368	0,2903
2	1,5184	1,5677
4	2,4169	2,4516
6	2,8846	3,1806
8	3,4386	-

Tableau 5.19 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par Dictra® à 850°C

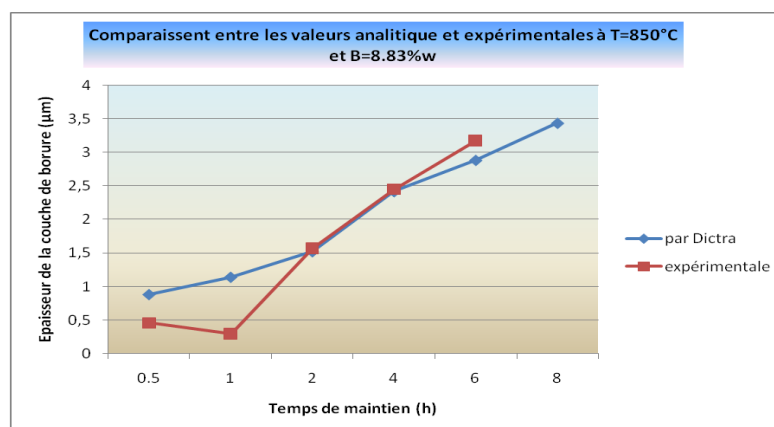


Figure 5.40 : Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=850°C

Dans la figure 5.41 ou le tableau 5.20, nous observons à T=900°C, qu'un écart devient de plus en plus important entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées par DICTRA®. A partir de la

durée de boruration d'une heure et plus, ceci explique une formation d'autres couches borurées que la couche Fe_2B , on considère donc la formation de la deuxième couche FeB , ainsi que la formation des autres borures, suite aux teneurs des éléments remarquables qui ont constitués l'acier 316L, notamment le chrome et nickel qui ont présentés des pourcentages importants dans cet acier. Nous avons vu dans le premier chapitre, l'influence des éléments sur la boruration stipule que l'augmentation de teneur en chrome favorise la formation de couches borurées biphasées (Fe_2B / FeB). Mais provoque aussi un remplacement de fer dans la phase Fe_2B pour former $(\text{Fe,Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ et si la teneur de chrome atteint les 13% de masse, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B), en plus de borures. La présence du nickel, également, favorise des formations des borures Ni_3B , Ni_2B , NiB , $(\text{Fe,Ni})\text{B}$ et $(\text{Fe,Ni})_2\text{B}$ et plus de cela, il ne poussait vers la formation des borures complexes tels que: $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe,Ni,Cr})_2\text{B}$. N'oubliant pas que les teneurs des autres éléments d'acier 316L qui peuvent également jouer un rôle au sein de ce traitement.

T=900°C, B=8.83%w et pour un Cr=17%w et Ni=12%w		
Temps (h)	Epaisseur par Dictra (μm)	Epaisseur par l'expérimentale (μm)
0.5	1,0251	1,1666
1	1,4978	1,9166
2	2,0492	3,9166
4	2,6794	5,6666
6	3,2506	7,1666
8	4,0186	8,3333

Tableau 5.20 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par Dictra® à 900°C

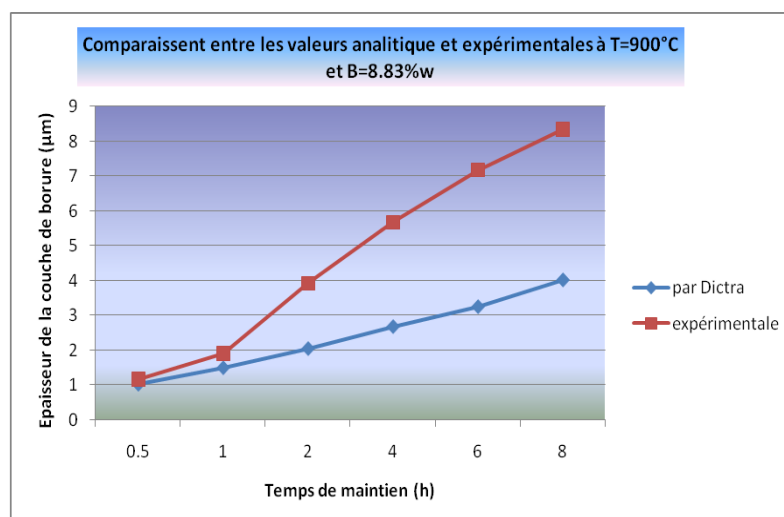


Figure 5.41 : Comparaison entre les valeurs obtenues par Dictra et celles expérimentales à T=900°C.

Le tableau 5.21, et la figure 5.42, représente la variation du carré de l'épaisseur en fonction de la durée de boruration et de température de traitement, la cinétique de croissance des couches borurées décrit suite à une loi parabolique :

$$d^2 = D \cdot t \quad (5.7)$$

Où, d : épaisseur de la couche borurée (m), t : temps de boruration (s) et D : constante de la vitesse de croissance des couches borurées, cette constante est calculée par la loi d'Arrhenius (équation 5.6), $D = D_0 \exp(-Q/RT)$.

Temps (h)	Epaisseur par Dictra (μm) ² à T=800°C	Epaisseur par Dictra (μm) ² à T=850°C	Epaisseur par Dictra (μm) ² à T=900°C	Epaisseur par Dictra (μm) ² à T=950°C	Epaisseur par Dictra (μm) ² à T=1000°C
0.5	0,5819	0,7714	1,0508	2,1269	3,2113
1	0,8744	1,2923	2,2434	4,1189	6,6554
2	1,6066	2,3055	4,1992	7,0740	10,2093
4	2,6390	5,8414	7,1792	12,4348	16,8601
6	4,5335	8,3209	10,5664	15,9920	23,7101
8	6,2420	11,8240	16,1491	23,2912	32,8432

Tableau 5.21 : Epaisseur au carré par DICTRA® aux différentes températures et différents temps

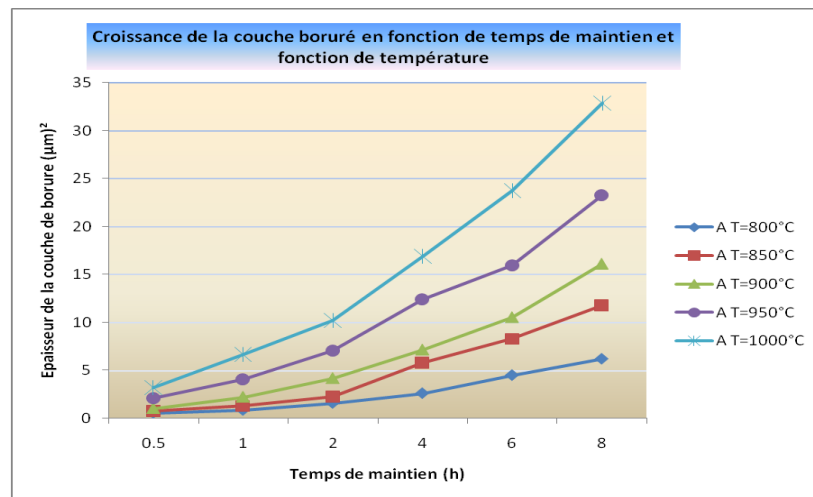


Figure 5.42 : Variation de l'épaisseur au carré de la couche borurée vs la température et le temps.

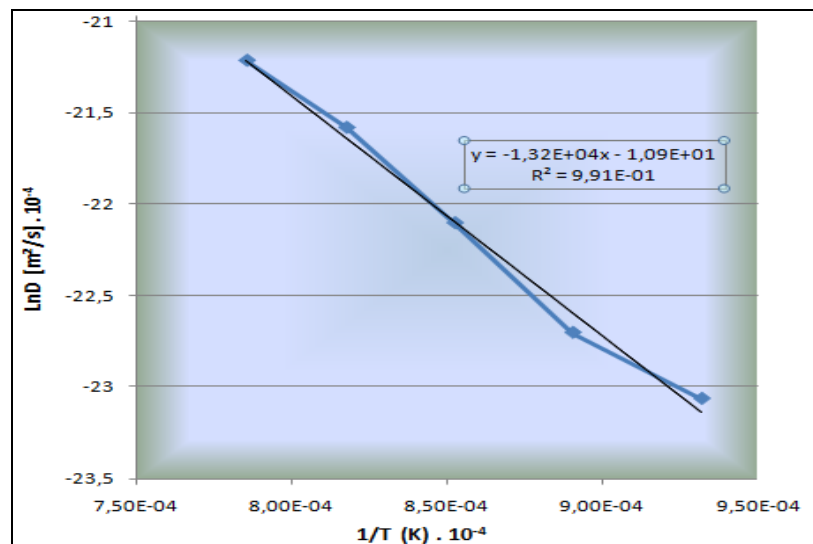


Figure 5.43 : Variation de $\ln D$ en fonction de $1/T$ de la couche borurée pour les différentes températures avec une durée de maintien de 2 heures.

On va déterminer l'énergie d'activation Q_a et D_0 par le tracé d'une courbe $\ln D$ en fonction $1/T$, figure 5.43 permet de déterminer ces valeurs, donc $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ devient, $\ln D = \ln D_0 - (Q_a/RT)$, qui prend, la forme de droite $Y = b + a X$, puisque D_0 , Q_a et R ont des valeurs constantes implique Y et X , sont analogues aux variables $\ln D$ et $1/T$ respectivement.

D'après la figure 5.43, $y = -1.32 \cdot 10^4 x - 10.9$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,991$

$$Q_a/R = 1,32 \times 10^4 \Rightarrow Q_a = 109,745 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\ln D_0 \times 10^{-4} = -10,9 \Rightarrow D_0 = 1.845 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$$

La valeur de l'énergie d'activation Q_a obtenue par simulation dans logiciel DICTRA®, est pratiquement inférieure par rapport aux autres travaux, tableau 5.22, qui ont été élaborées, pour les raisons suivantes : on a considéré la formation d'une couche par le traitement de boruration c'est-à-dire monophasique, et on a pris les pourcentages des éléments chrome et nickel, et encore, nous avons pris le pourcentage minimal de ces valeurs qui constitue l'acier 316L.

Matériel	T (K)	Durée (h)	Milieu de boruration	Q (KJ/mol)	D_0 (m ² /s)	Phase dans la couche borurée	Réf
AISI 4140	1123 -1223	2 - 8	Poudre	215	5.4×10^{-4}	Fe ₂ B	[30]
Fe- Mn	1073 -1373	2 - 8	Poudre	119	-	Fe ₂ B, FeB, MnB	[31]
fonte grise	1173 -1273	2 - 8	Poudre	175	3.34×10^{-4}	Fe ₂ B	[33]
AISI M2	1173 -1323	4 - 8	Poudre	207 223	1.06×10^{-3} 3.4×10^{-3}	Fe ₂ B, FeB, Cr ₂ B, CrB	[39]
AISI 52100	1123 -1223	2 - 8	Poudre	269.6	-	Fe ₂ B, FeB	[40]
AISI 440C	1123 -1223	2 - 8	Poudre	340.4	-	Fe ₂ B, FeB, CrB, MnB	[40]
Armco fer	1073 -1273	1 - 6	Gaz de borure	120.65 78.03	1.8×10^{-5} 7.7×10^{-8}	Fe ₂ B, FeB	[96]
AISI 316L	1123 -1273	2 - 8	Poudre	199	9.7×10^{-3}	Fe ₂ B, CrB, Ni ₂ B	[70]
AISI 316L	1123 -1273	2 - 10	Poudre	204 198	$1,1 \times 10^{-3}$ $5,7 \times 10^{-4}$	Fe ₂ B, FeB, Cr ₂ B, CrB, Ni ₃ B	[109]
AISI 316L	1073 -1273	2 - 8	poudre	213	3.207×10^{-2}	Fe ₂ B, FeB, Cr ₂ B, CrB, Ni ₃ B	ce travail et [97]
AISI 316L	1073 -1273	2 - 8	poudre	109	1.845×10^{-2}	Simulation avec [97]	Ce travail

Tableau 5.22 : Comparaison de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion de divers travaux.

La cinétique de croissance des couches borurées est influée par la variation de température, la variation de temps, la variation du milieu de boruration et par la composition chimique du matériel à borurer.

Conclusion Générale

L'une des opérations les plus importantes, des traitements thermochimiques, qui joue un rôle particulièrement important dans ce temps et qui remonte à une période d'environ trente cinq ans, c'est la boruration, cette dernière n'est qu'une diffusion des atomes de bore à travers la surface d'un substrat pour former des couches borurées, avec pour objectif d'augmenter certaines propriétés physiques-chimiques, surtout la lutte contre la corrosion et l'érosion.

Dans, ce travail, on a visé à modéliser la cinétique de croissance des couches borurées élaborées, sur un substrat en acier inoxydable 316L. Pour cela, nous avons décidé de mettre les premiers pas, par une présentation des phases aux différents systèmes des éléments qui constituent l'acier AISI 316L, et qui ont des pourcentages élevés, notamment le Chrome et le Nickel d'une part, et avec les différents pourcentages du Bore, d'autre part, et ce, à l'aide du logiciel ThermoCalc®. Nous avons aussi présenté les différentes valeurs thermodynamiques ainsi que les pourcentages en poids de chaque élément composants de la phase. Cette présentation faite, suivant les températures de boruration, allons de 800°C jusqu'à 1000°C, d'après les valeurs expérimentales.

La deuxième étape de ce travail consiste à faire une simulation de la cinétique de croissance des couches borurées avec une variation de température de 800°C jusqu'à 1000°C pour des temps de maintien de ½ h jusqu'à 8h, avec la considération de partition d'une phase à la formation de couche, dans le logiciel DICTRA®, qui permet de contrôler la cinétique à partir des lois de Fick. Les résultats obtenus sont comparés avec l'analyse expérimentale faite, et l'on a conclu ce qui suit :

- ✓ Entre la température 800°C et 850°C, il y a un bon accord entre les données expérimentales et celles qui sont simulées, pour toutes les durées de boruration de ½ h jusqu'à 8h. Donc, la cinétique de formation de la couche borurée suit une loi parabolique à chaque interface de la phase Fe_2B , avec une légère formation de Ni_3B , Ni_2B , Cr_2B et CrB .
- ✓ A la température 900°C, et à partir d'une durée de boruration de 1h, la formation d'une autre couche borurée conduit à une divergence entre les résultats expérimentaux et la simulation. La majorité des travaux de recherche n'identifie que la deuxième couche de borure formée sur la surface de l'acier AISI 316L, se compose essentiellement de FeB , en plus de petites quantités de CrB et NiB ainsi que des traces de Ni_2B , Ni_3B et Cr_2B . Donc, nous pouvons dire que les résultats expérimentaux de la méthode de gain de masse ne permettent pas d'indiquer à quel moment les autres couches borurées se forment.

Conclusion Générale

- ✓ L'élévation de la température du processus, entraîne un taux de croissance plus élevé. De même pour la concentration de Bore, son augmentation provoque une croissance de couche plus rapide, c'est-à-dire une couche de borure plus épaisse.
- ✓ L'énergie d'activation obtenue par simulation dans le logiciel DICTRA®, est de $Q_a=109,745 \text{ KJ.mol}^{-1}$, pratiquement inférieure par rapport aux autres travaux, suite à la considération de formation d'une seule couche par le traitement de boruration et du fait de ne pas prendre en compte tous les éléments constitutifs de l'acier AISI 316L (nous n'avons pris que les pourcentages de Chrome et de Nickel dans les calculs, et en plus, le logiciel DICTRA® ne considère pas la stœchiométrie des phases).

Enfin, plusieurs questions restent ouvertes et différentes perspectives peuvent être envisagées, on peut citer par exemple :

- Il serait intéressant de déterminer les pourcentages des phases composantes l'acier AISI 316L étudié, par analyse microstructurale des échantillons en utilisant la microscopie électronique à balayage, et ce, avant le traitement de boruration.
- Il serait nécessaire d'associer d'autres logiciels tels que : Matlab, MatCalc, Matdata, ...etc, et faire des comparaisons entre les résultats obtenus.
- Il paraît qu'il est nécessaire de confirmer l'effet des autres éléments de l'acier sur la cinétique de croissance des couches borurées.
- Il serait utile d'étudier la relation thermodynamique entre les phases, ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques des réactions constitutives des phases.
- Il serait convenable d'étudier l'influence de modifier la source de bore sur la cinétique de croissance des couches borurées.
- Il serait opportun d'étudier l'influence de variation des pourcentages : d'activateur, de diluant et de source de bore sur la cinétique de croissance des couches borurées.

D'autres perspectives qu'on ne peut pas cerner, suite à la diversité du sujet, et la non-richesse de ce domaine dans la littérature.

Références Bibliographiques :

- [1] Souhail YOUSSEF, Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004) p 5.
- [2] Ahmed GUEDDOUH, Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels Devant, Mémoire de Magister, Université Amar Telidji – Laghouat, (2009) p 32,33,109.
- [3] Ala ZOUAGHI, Etude de la compaction isostatique à chaud de l'acier inox 316L : Modélisation numérique à l'échelle mésoscopique et caractérisation expérimentale, Thèse de doctorat, l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris, (2013) p 12.
- [4] Pierre D'ANS, Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, (2009) p15.
- [5] Site : [http://martial.cote.perso.neuf.fr/Formation électrochimie niveau1.ppt](http://martial.cote.perso.neuf.fr/Formation%20électrochimie%20niveau1.ppt), consulté le:
- [6] Cécile NARCE, Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et la formation environnementale appliquées aux entreprises de traitement de surface, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'université Jean Monnet (2005) p 21, 61, 103, 151.
- [7] Michel DUPEUX, Aide-mémoire science des matériaux, DUNOD, Paris, Nouveau tirage corrigé (2005) p 289.
- [8] Site : www.cetim-cermat.fr/ Christophe HOLTERBACH/ traitements de surface.
- [9] I. LAKHTINE, Métallographie et traitements thermiques des métaux, Editions MIR, MOSCOU, Deuxième édition revue et complétée (1978) p 132, 259.
- [10] Site : [http://www.etudier.com/dissertations/Cours traitement thermique - classification et désignation des aciers et fontes/Said BENSAADA.\(2010\) p 78.](http://www.etudier.com/dissertations/Cours%20traitement%20thermique%20-%20classification%20et%20désignation%20des%20aciers%20et%20fontes/Said%20BENSAADA.(2010).p%2078)
- [11] N. Bay, A. Azushima, P. Groche, I. Ishibashi, M. Merklein, M. Morishita, T. Nakamura, S. Schmid, M. Yoshida, Environmentally benign tribo-systems for metal forming, CIRP Annals - Manufacturing Technology 59 (2010) p 760–780.
- [12] Dominique GHIGLIONE, Claude LEROUX, Christian TOURNIER, Pratique des traitements thermochimiques, Techniques de l'ingénieur, M 1225 (1995) p 17.
- [13] L. G. YU, X. J. Chen, K. A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe₂B Phase Transformation during SPS Pack-Boriding: Boride Layer Growth Kinetics, Acta Materialia, 53(8), (2005) p 2361–2368.
- [14] I.A. Bataev, A.A. Bataev, M.G. Golkovsky, A.Yu. Teplykh, V.G. Burov, S.V. Veselov, Non-vacuum electron-beam boriding of low-carbon steel, Surface & Coatings Technology 207 (2012) p 245–253.
- [15] M. Keddam, A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process, Applied Surface Science 236 (2004) p451–455.
- [16] I. Hilerio C, M.A. Barron M, R.T. Hernandez L, A. Altamirano T, Wet and Dry Abrasion behavior of AISI 8620 Steel Boriding, Universidad Autónoma Metropolitana, México, (2004).
- [17] K.A. Khor, L.G. Yu, G. Sundararajan, Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding, Thin Solid Films 478 (2005) p 232– 237.
- [18] M. Keddam *, S.M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding, Applied Surface Science 252 (2005) p 393–399.

- [19] I. Çelikyurek, B. Baksan, O. Torun, R. Gürler, Boronizing of iron aluminide Fe₇₂Al₂₈, *Intermetallics* 14 (2006) p 136–141.
- [20] U Er, B. Par, Wear of plowshare components in SAE 950C steel surface hardened by powder boriding, *Wear* 261 (2006) p 251–255.
- [21] M. Keddami, Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe₂B phase during the paste-boriding process: Influence of the paste thickness, *Applied Surface Science* 253 (2006) p 757–761.
- [22] Lingyun XU, Xiaochun WU and Hongbin WANG, Influence of Surface Nano-structured Treatment on Pack Boriding of H13 Steel, *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.23 No.4 (2007) p 525–528.
- [23] L. G. YU, X. J. Chen, K. A. Khor, G. Sundararajan, The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process, *Surface and Coatings Technology*, 202(13), (2007) p 2830–2836.
- [24] I. Campos-Silva, A.S. Balankin, A.H. Sierra, N. Lopez-Perrusquia, R. Escobar-Galindo, D. Morales-Matamoros, Characterization of rough interfaces obtained by boriding, *Applied Surface Science* 255 (2008) p 2596–2602.
- [25] Xiaobo Zhang, Ning Liu, Haidong Yang, Yuchun Zheng, Boronizing of nano-TiN modified TiC-based cermets, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) p 653–658.
- [26] M. Gowri, W.J.P. van Enckevort, J.J. Schermer, J.P. Celis, J.J. ter Meulen, J.G. Buijnsters, Growth and adhesion of hot filament chemical vapor deposited diamond coatings on surface modified high speed steel, *Diamond & Related Materials* 18 (2009) p 1450–1458.
- [27] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddami, N. Lopez-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elias-Espinosa, Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time, *Applied Surface Science* 255 (2009) p 9290–9295.
- [28] Radoslav Ivanov, Two-Component Diffusive Steel Saturation, *Materials and Manufacturing Processes*, 24 (2009) p 894–897.
- [29] A. Calik, F. Taylan, O. Sahin & N. Ucar, Comparison of mechanical properties of boronized and vanadium carbide coated AISI 1040 steels, *India Journal of Engineering & Materials Sciences*, Vol. 16, October (2009) p 326–330.
- [30] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, N. Lopez-Perrusquia, A. Meneses-Amador, R. Escobar-Galindo, J. Martinez-Trinidad, Characterization of AISI 4140 borided steels, *Applied Surface Science* 256 (2010) p 2372–2379.
- [31] M. Bektes, A. Calik, N. Ucar, M. Keddami, Pack-boriding of Fe–Mn binary alloys: Characterization and kinetics of the boride layers, *Materials Characterization* 61 (2010) p 233 – 239.
- [32] Dong Mu, Bao-luo Shen, Xin Zhao, Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy, *Materials and Design* 31 (2010) p 3933–3936.
- [33] M. Keddami, R. Chegroune, A model for studying the kinetics of the formation of Fe₂B boride layers at the surface of a gray cast iron, *Applied Surface Science* 256 (2010) p 5025–5030.
- [34] M. Keddami, Simulation of the growth kinetics of the (FeB/Fe₂B) bilayer obtained on a borided stainless steel, *Applied Surface Science* 257 (2011) p 2004–2010.
- [35] Ferit Ficici, Murat Kapsiz and Mesut Durat, Applications of taguchi design method to study wear behaviour of boronized AISI 1040 steel, *International Journal of the Physical Sciences* Vol. 6(2), (18 January, 2011) p 237–243.

- [36] I. Campos-Silva, E. Hernández-Sánchez, G. Rodríguez-Castro, A. Rodríguez-Pulido, C. López-García, M. Ortiz-Domínguez, Indentation size effect on the Fe₂B/substrate interface, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) p 1816–1823.
- [37] SULker, I Gunes & S Taktak, Investigation of tribological behaviour of plasma paste boronized of AISI 8620, 52100 and 440C steels, *India Journal of Engineering & Materials Sciences*, Vol. 18, October (2011) p 370-376.
- [38] I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, M.A. Doñu-Ruíz, G. Rodríguez-Castro, E. Hernández-Sánchez, O. Bravo-Bárceñas, Interfacial indentation test of FeB/Fe₂B coatings, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) p 1809–1815.
- [39] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, C. Tapia-Quintero, G. Rodriguez-Castro, M.Y. Jiménez-Reyes, and E. Chàvez-Gutiérrez, Kinetics and Boron Diffusion in the FeB/Fe₂B Layers Formed at the Surface of Borided High-Alloy Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 21,(2012) p 1714–1723.
- [40] Yusuf Kayali, _Ibrahim Günes, Sinan Ulu, Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels, *Vacuum* 86 (2012) p 1428-1434.
- [41] I. Campos-Silva, The boriding process: growth kinetics and mechanical characterization of boride layers, *International Iron & Steel Symposium*, Karabük, Türkiye (02-04 April 2012) p 27-35.
- [42] Çağdaş DEMİREL, ve Melik ÇETİN, GS 60 ÇELİĞİNİN BORLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, *International Iron & Steel Symposium*, Karabük, Türkiye, (02-04 April 2012) p 269-277.
- [43] Andrijana Milinović, Dragomir Krumes, Radojka Marković, An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels, *Technical Gazette* 19, 1(2012) p 27-31.
- [44] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki, An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbured layer, *Materials Characterization* 72 (2012) p 59 – 67.
- [45] Sutrisno and Bambang Soegijono, The Hardness of Boride Layer on the S45C Iron (A preliminary study on surface hardening of ferrous material), *Aceh International Journal of Science and Technology*, 1 (2):(2012) p 47-50.
- [46] a. bartkowska, a. pertek, m. jankowiak, k. józwiak, Laser surface modification of borochromizing C45 steel, *Archives of metallurgy and materials*, Volume 57 Issue 1 (2012) p 211-214.
- [47] Dimitar Krastev, Improvement of Corrosion Resistance of Steels by Surface Modification, *Corrosion Resistance*, Edited by Dr Shih, Bulgaria (2012) p 295-316.
- [48] M. Kulka n, N.Makuch,A.Pertek, Microstructure and properties of laser-borided 41Cr4 steel, *Optics & Laser Technology* 45 (2013) p 308–318.
- [49] G. Rodríguez-Castro, I. Campos-Silva, E. Chàvez-Gutiérrez, J. Martínez-Trinidad, E. Hernández-Sánchez, A. Torres-Hernández, Mechanical properties of FeB and Fe₂B layers estimated by Berkovich nanoindentation on tool borided steel, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) p 291–299.
- [50] A. Meneses-Amador, I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, S. Panier, U. Figueroa-López, A. Torres-Hernández, An expression to determine the Vickers indentation fracture toughness obtained by the finite element method on Fe₂B layers, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) p 285–290.
- [51] Ibrahim Gunes, Wear Behaviour of Plasma Paste Boronized of AISI 8620 Steel with Borax and B₂O₃ Paste Mixtures, *J. Mater. Sci. Technol*, 29(7), (2013) p 662-668.

- [52] T. Balusamy, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, Il Song Park, Min Ho Lee, Pack boronizing of AISI H11 tool steel: Role of surface mechanical attrition treatment, *Vacuum* 97 (2013) p 36-43.
- [53] Halil Aytekin, Yelda Akcin, Characterization of borided Incoloy 825 alloy, *Materials and Design* 50 (2013) p 515–521.
- [54] N. Krishnaraj and Manish Roy, Tribology of Diffusion-Treated Surfaces, M. Roy (ed.), *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*, (2013) p 111-147.
- [55] Ibrahim GUNES, Sukru TAKTAK, Cuma BINDAL, Yilmaz YALCIN, Sukru ULKER and Yusuf KAYALI, Investigation of diffusion kinetics of plasma paste borided AISI 8620 steel using a mixture of B₂O₃ paste and B₄C/SiC, *Sadhana* Vol. 38, Part 3, (2013) p 513–526.
- [56] Arun.S, T.Sivakumar, Viswanathan P and R.Subramanian, Study of Hardness and Wear Properties of Boronized Aisi 4340 Steel, *International Journal of Engineering Research and Applications* (IJERA), Vol. 3, Issue 4, (2013) p.1927-1929.
- [57] E. Hernández-Sánchez, G. Rodríguez-Castro, A. Meneses-Amador, D. Bravo-Bárcenas, I. Arzate-Vázquez, H. Martínez-Gutiérrez, M. Romero-Romo, I. Campos-Silva, Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe₂B layer, *Surface & Coatings Technology* 237 (2013) p 292–298.
- [58] G. Kartal, S. Timur, Growth kinetics of titanium borides produced by CRTD-Bor method, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) p 440–446.
- [59] T. Balusamy, T.S.N. Sankara Narayanan and K. Ravichandran, Effect of surface mechanical attrition treatment (smat) on boronizing of en8 steel, Chonbuk National University, Jeonju, South Korea (2013) p 561-756.
- [60] HuseyinCimenoglu, ErdemAtar, AmirMotallebzadeh, High temperature tribological behaviour of borided surfaces based on the phase structure of the boride layer, *Wear* 309 (2014) p 152–158.
- [61] M. Kulka, N. Makuch, M. Popławski, Two-stage gas boriding of Nisil in N₂-H₂-BCl₃ atmosphere, *Surface & Coatings Technology* 244 (2014) p 78–86.
- [62] Manoj Mathew and P. K. Rajendrakumar, Effect of Precarburization on Growth Kinetics and Mechanical Properties of Borided Low-Carbon Steel, *Materials and Manufacturing Processes*, 29:9 (2014) p 1073–1084.
- [63] Site : www.asminternational.org/bookstore/Surface Hardening of Steels, consulté le:
- [64] A.K. Sinha, Boriding (Boronizing), Heat treatment- ASM International Handbook, Vol.4 (1991) p 437-447.
- [65] Ibrahim GUNES, Kinetics of borided gear steels, Indian Academy of Sciences, *Sadhana* Vol. 38, Part 3, (2013) p 527–541.
- [66] Sutrisno¹, Bambang Soegijono² and Muhammad Hikam, Surface Hardening of St41 Low Carbon Steel by Using the Boronizing Powder and Pressured-heating Technique, *Research Journal of Material Sciences*, Vol. 1:10 (2013) p 1-5.
- [67] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Sainderran, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) p 3475–3482.
- [68] Sukru Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, *Materials and Design* 28 (2007) p 1836–1843.
- [69] A. CALIK, O. SAHIN and N. UCAR, Mechanical Properties of Boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 Steels, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 115 No. 3 (2009) p 694-698.

- [70] O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel, *Vacuum* 83 (2009) p 175-179.
- [71] Kouider BARKAT, Etude Du Phénomène De Diffusion Du Bore Dans l'acier XC38, Thèse d'ingénieur, Université Amar Telidji – Laghouat (2010).
- [72] Zahra NAIT ABDELLAH, Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2012).
- [73] Z. Nait Abdellah, M. Keddou, R. Chegroune, B. Bouarour, L. Haddour and A. Elias, Simulation of the boriding kinetics of Fe₂B layers on iron substrate by two approaches, *Matériaux & Techniques* 100, (2012) p 581-588.
- [74] A. BONOMI, R. HABERSAAT and G. BIENVENU, Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts, *Surface Technology*, 6 (1978) p 313-319.
- [75] Ulrich Baudis, Alzenau (DE); Stefan Wigger, Hanau (DE), Boronizing agent in paste form, United States Patent Documents, (2003).
- [76] B. Mebark, S.A. Bouaziz, A. Zanoun, Modèle de simulation pour l'étude de la boruration thermo-chimique de l'acier inoxydable « AISI 316 » (X5CrNiMo 17-12-2), *Matériaux & Techniques* 100 (2012) p 167-175.
- [77] P. GOPALAKRISHNAN, P. SHANKAR, M. PALANIAPPA, and S.S. AMAKRISHNAN, Interrupted Boriding of Medium-Carbon Steels, *Metallurgical And Materials Transactions A*, Volume 33A (2002) p1475-1485.
- [78] G. KARTAL, S.TIMUR, and C. ARSLAN, Effects of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No. 12 (2005) p1538-1542.
- [79] T.BELL, Surface Engineering : a rapidly developing discipline, *European Journal of Engineering Education*, 12:1 (1987) p 27-32.
- [80] Michel Colombié, *Matériaux Métalliques*, DUNOD, Paris, 2^e édition (2008) p 37-43,158.
- [81] Hightech by Gerster, Boruration, Traitements thermiques, www.gerster.ch.
- [82] C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, and E. J. Mittemeijer, Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, Vol. 4, No. 6 (1989) p 1354-1370.
- [83] A. Pertek, M. Kulka, Characterization of single tracks after laser surface modification of borided 41Cr4 steel, *Applied Surface Science* 205 (2003) p 137-142.
- [84] M. Kulka, A. Pertek, The importance of carbon content beneath iron borides after boriding of chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science* 214 (2003) p 161-171.
- [85] M. Kulka, A. Pertek, Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science* 214 (2003) p 278-288.
- [86] M. Kulka, A. Pertek, Characterization of complex (B C N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science* 218 (2003) p 113-122.
- [87] Sukru Taktak and Suleyman Tasgetiren, Identification of Delamination Failure of Boride Layer on Common Cr-Based Steels, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 15(5) (2006) p 570-574.
- [88] M. Kulka, A. Pertek, Laser surface modification of carburized and borocarbided 15CrNi6 steel, *Materials characterization* 58 (2007) p 461-470.
- [89] M. Kulka, A. Pertek, Gradient formation of boride layers by borocarbiding, *Applied Surface Science* 254 (2008) p 5281-5290.

- [90] Hayrettin Düzcükoğlu , Adnan Çalik , Hüseyin İmrek & Mustafa S. Karakaş Examination of Pitting and Wear in Borided, Carburized, and Borocarbured AISI 8620 Gears, *Tribology Transactions*, 53:4 (2010) p 485-490.
- [91] Raden Dadan Ramdan, Tomohiro Takaki, Kisaragi Yashiro and Yoshihiro Tomita, The Effects of Structure Orientation on the Growth of Fe₂B Boride by Multi-Phase-Field Simulation, *Materials Transactions*, Vol. 51, No. 1 (2010) p 62-67.
- [92] M. Kulka, A. Pertek, N. Makuch, The importance of carbon concentration–depth profile beneath iron borides for low-cycle fatigue strength, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) p8641-8650.
- [93] M. Kulka, N.Makuch,A.Pertek,A.Piasecki, Microstructure and properties of borocarbured and laser-modified 17CrNi6-6 steel, *Optics & Laser Technology* 44 (2012) p 872-881.
- [94] Bin Wang, Wenbin Xue, Jie Wu, Xiaoyue Jin, Ming Hua, Zhenglong Wu, Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing, *Journal of Alloys and Compounds* 578 (2013) p162-169.
- [95] I. Campos-Silva, M. Flores-Jiménez, G. Rodríguez-Castro, E. Hernández-Sánchez, J. Martínez-Trinidad, R. Tadeo-Rosas, Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process, *Surface & Coatings Technology* 237 (2013) p 429-439.
- [96] M. Keddama, M. Kulkab, N. Makuchb, A. Pertekb, L. Małdzinski, A kinetic model for estimating the boron activation energies in the FeB and Fe₂B layers during the gas-boriding of Armco iron: Effect of boride incubation times, *Applied Surface Science* 298 (2014) p 155–163.
- [97] Nassereddine MESSAOUDI, Evaluation de la microstructure des couches de borures réalisée sur un acier inoxydable 316L, *Mémoire de Magister, Université Amar Telidji – Laghouat* (2014).
- [98] L.L. Qian and G.A. Stone, A Study of the Behavior of Boron Diffusion in Plain Carbon Steels, *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 4(I) (1995) p59-62.
- [99] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, N. Lopez-Perrusquia, R. Escobar-Galindo, O.A. Gomez-Vargas, E. Hernández-Sánchez, Determination of Boron diffusion coefficients in borided tool steels, *Defect and Diffusion Forum Vols. 283-286* (2009) p 681-686.
- [100] D. N. Tsipas , G. K. Triantafyllidis , J. Kipkemoi & Y. Flitris Thermochemical Treatments for Protection of Steels in Chemically Aggressive Atmospheres at High Temperatures, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 14, No.5 (1999) p 697-712.
- [101] V. I. Dybkov, W. Lengauer and P. Gas, Formation of boride layers at the Fe-25%Cr alloy-boron interface, *Journal of Materials Science* (2006).
- [102] L. G. Yu, K. A. Khor, & G. Sundararajan, Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology, *Surface and Coatings Technology*, 201(6) (2006) p 2849-2853.
- [103] Adnan Calik, Osman Sahin, Ali Ercan Ekinici, and Nazim Ucar, Mechanical Properties of Boronized Fe-0.94%Mn Binary Alloy, *Z. Naturforsch.* 62a, (2007) p 545- 548.
- [104] O.N. Celik, H. Gasan, M. Ulutan, M. Saygin, An investigation on fatigue life of borided AISI 1010 steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume 32 Issue 1 (January 2009) p 13-17.
- [105] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) p 403-412.

- [106] Yusuf Kayali, Yılmaz Yalcin, The effects of boro-tempering heat treatment on microstructural properties of ductile iron, *Materials and Design* 32 (2011) p 1414-1419.
- [107] L. ANGKURARACH, P. JUIJERM, Effects of direct current field on powder-packed boriding process on martensitic stainless steel AISI 420, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 57 Issue 3 (2012) p 799-804.
- [108] Ibrahim GUNES, Yusuf KAYALI & Sinan Ulu, Investigation of surface properties and wear resistance of borided steels with different B₄C mixtures, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, Vol.19, (2012) p 397-402.
- [109] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140, *Vacuum* 77 (2005) p 195-202.
- [110] FEN Xian-jing I MEI Xue-zhen I SHE Jun I MA Jiang-hong, Materials Resistance to Liquid Zinc Corrosion on Surface of Sink Roll, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China, (2007) p 130-136.
- [111] L. S. Lyakhovich, L. G. Voroshnin, and G. G. Panich, Boriding Of Steels In Fused Media, Belorussian Polytechnical Institute, Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, N°5, (1969) p74-78.
- [112] HELMUT KUNST, Boriding of Non-Ferrous Metals, *Journal of the Less-Common Metals* N°43, Printed in the Netherlands- Lausanne,(1975) p 307-316.
- [113] Frank Czerwinski, Heat Treatment-Conventional and Novel Applications, Thermochemical Treatment of Metals, Chapter 5, licensee InTech, Her Majesty the Queen in Right of Canada, (2012) p 73-112.
- [114] G. I. Belyaeva, A. F. Plotnikova, S. N. Stotskaya, and Ya. B. Chernov, Effect of Melt Composition on The Rate of Boriding, Plenum Publishing Corporation, Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, N°10, (1979) p. 40-42.
- [115] A. Pertek, M. Kulka, Characterization of complex (B C) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel, *Applied Surface Science* 202 (2002) p 252–260
- [116] M. Kulkan, N.Makuch,P.Dziarski,A.Piasecki, A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding, *Ceramics International* 40 (2014) p 6083–6094.
- [117] M. Kulka, A. Pertek, L. Klimek, The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides, *Materials Characterization* 56 (2006) p 232–240.
- [118] YE Weiping, HUANG Zilin, ZHANG Qiaoxin, ZHANG Qinyi, Microstructure and of Mechanics Microwave Boriding, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* Vol.23 No.4 (2008) p 528-531.
- [119] Ürgen, Mustafa K,Timur, Servet I, Kazmanli, Kürsat M, Kartal, Güldem, Method For Boriding of Coatings Using High Speed Electrolytic Process, European Patent Application, Printed by Jouve, 75001 PARIS, (2009) p 1.
- [120] R.Ciprian, G.Palombarini, M.Carbucicchio, G.Sambogna, Formation and characterization of boride coatings thermochemically grown on the Fe₆₄Ni₃₆ alloy, *Springer Science et Business Media*, (2009) p 45-49.
- [121] M. Elias-Espinosa, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddami, M.A. Flores-Rentería, O. Damiañ-Mejiá, J. Zuno-Silva, J. Hernández-Avila, E. Cardoso-Legorreta, and A. Arenas-Flores, Growth Kinetics of the Fe₂B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 23(8), (2014) 2943- 2952.

- [122] C. Kaptay, S.A. Kuznetsov, Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts, plasmas & Ions 2 (1999) p45-56.
- [123] Isao SAKAMOTO, Nobuyuki HAYASHI, Bunji FURUBAYASHI and Hisao TANOUE, Amorphization In Boron-Steels By Xe Ion Beam Mixing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39, North-Holland, Amsterdam (1989) p 118-121.
- [124] I. O. zbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant, Vacuum 65 (2002) p 521–525
- [125] Yusuf Kayali, Aysel Büyüksagi, and Yllmaz Yalçın, Corrosion and Wear Behaviors of Boronized AISI 316L Stainless Steel, Met. Mater. Int., Vol. 19, No. 5 (2013), p1053-1061.
- [126] Ibra DIOP, Contribution à L'étude de la Resistance Chimique et Mécanique des Matériaux Métalliques, (Acier T91 9%Cr1%Mo) en Environnements Complexes dans les Réacteurs Nucléaires : - Corrosion et protection en présence de l'eutectique Plomb-Bismuth liquide - Etude thermodynamique du système Pb-Bi-Hg-Fe-O
Thèse de doctorat, Université Henri Poincare, Nancy I, France (2008) p 34-35.
- [127] Site : http://fr.wikipedia.org/wiki/Acier_inoxydable, consulté le:
- [128] Site : [http://www.alifab.ca/Acier_inoxydable - Infolettre Avril 2014.html](http://www.alifab.ca/Acier_inoxydable_-_Infolettre_Avril_2014.html), consulté le:
- [129] Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables, Propriétés résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, M 4 540 (1995) P 02-09.
- [130] AMY Zahia, Caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2013) p4
- [131] Site : [http:// www.annales.org/archives/x/inoxydables.html](http://www.annales.org/archives/x/inoxydables.html), consulté le:
- [132] Arcelor Mittal Building & Construction Support (BCS), L'acier inoxydable dans la construction, Édition 1^{re} édition : Cedam, Paris, 2^e édition : Eve Jouannais, Impression Qatena, p 04,05
- [133] Claire SAULOU, Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2009) p 44.
- [134] Ir. Robert Vennekens, Fiches d'information - Aciers inoxydables [partie 1], Métallerie 98 (Janvier 2007).
- [135] Mohamed Réda BERRAHMOUNE, Transformation martensitique et rupture différée dans l'acier austénitique instable 301IN, Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France (2006) p16-21.
- [136] Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables, Propriétés résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, M 4 541 (1995) P 25-31
- [137] Yuanyuan GUO, Etude des interactions entre l'azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d'aciers inoxydables austénitiques. Application à la texturation de surface, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy France (2010) p21.
- [138] Site : http://www.euro-inox.org/technical_tables, consulté le:
- [139] Lionel DEPRADEUX, Simulation numérique du soudage – acier 316L validation sur cas tests de complexité croissante, Thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2004) p12-16.

- [140] Christophe DÉPRÉS, Modélisation physique des stades précurseurs de l'endommagement en fatigue dans l'acier inoxydable austénitique 316L, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2004) p 3, 22.
- [141] M. François Lewis Étude sur les propriétés d'adhérence des revêtements fluorocarbonés déposés par plasma sur de l'acier inoxydable 316L pour les stents coronariens, Thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, France (2009) p 28, 29.
- [142] Jean Geringer, Fretting corrosion de matériaux utilisés comme implants orthopédiques, Thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France (2005) p 40,41.
- [143] Zehoua HAMOUCHE, Epouse HADJEM, Etude de la fragilisation des aciers t91 et 316L par l'eutectique plomb-bismuth liquide, Thèse de doctorat, Université Paris XII - Val de MARNE, France (2008) p 50, 51, 64,65.
- [144] Quentin AUZOUX, Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austénitiques - influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire, Thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France (2004) p 15.
- [145] Maryland Metrics: Technical Data Chart, International Standards Conversion Table For Stainless Steel, U.S.A (2012).
- [146] Site : http://www.engineeringtoolbox.com/stainless-steel-standards-d_445.html, consulté le:
- [147] Site : http://www.stalforbund.com/Fagomraader/Materialer/steel_stainless.html, consulté le:
- [148] Site : <http://www.cogne.co.uk/stainless-steel>, consulté le:
- [149] Site : http://www.inoxpipefit.com/tech_support/grade, consulté le:
- [150] Site : http://www.efunda.com/materials/alloys/stainless_steels/show_stainless.cfm?ID= AISI Type_316L&prop=all&Page Title=AISI%20Type%20316L, consulté le:
- [151] Robinetterie, Correspondances Des Principaux Aciers Inox Et Réfractaires, Aide Mémoire Technique, Saint-Etienne – Lyon, France, p 38
- [152] Site : <http://www.lcm-metaux.com/produits-tableaux.php?page=ino1>, consulté le:
- [153] Site : <http://www.stanch.com/stainless-steel-316L.htm>, consulté le:
- [154] JEAN-PAUL BAILON, JEAN-MARIE DORLOT, Des Matériaux, troisième édition, Ecole Polytechnique de Montréal, Presses Internationales Polytechnique, Canada (2003) p 197-204,348,370.
- [155] Site : <http://www.cogne.com/schedeprodotti/bars/grade/IMCO316L.pdf>, consulté le:
- [156] Site : http://www.schwer.com/fr_FR/entreprise/technique, consulté le:
- [157] Gauthier BEAURIN, Simulation et étude expérimentale des contraintes résiduelles dans les dépôts durs normés des matériels de robinetterie, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2012) p10.
- [158] Site : www.goodfellow.com/F/Acier-inoxydable-AISI-316.html, consulté le:
- [159] Site : www.aco.be/fr/files/BE_ACO-Belgium_PDF/materiau_inox, consulté le:
- [160] Site : <http://www.pennstainless.com/stainless-grades/300-series-stainless-steel/316l-prodec-stainless-steel/>, consulté le:
- [161] Site : <http://www.pennstainless.com/stainless-grades/300-series-stainless-steel/316l-stainless-steel/>, consulté le:
- [162] SDM - Thermique & Contrôle, CAT 48 Instrumentation De Pression Industrielle, Paris, France, P 14

- [163] Les matériaux métalliques, une des clés de la 4^e génération, CLEFS CEA – Revue N° 55 – (été 2007)
- [164] Gary Coates, Le futur de l'acier inoxydable, La revue spécialisée du Nickel et de ses applications, Bruxelles, Belgique, Édition spéciale (mai 2012)
- [165] Pierre GUIRALDENQ, Diffusion dans les métaux, Techniques de l'ingénieur, M 55 (1995) P 1- 40.
- [166] OKBA Fouad, Contribution à l'étude de la croissance des cavités d'hydrogène dans les semi conducteurs, Thèse de doctorat, Université Ferrat Abbas -Sétif-Algérie, (2011) p4-6,11-12
- [167] Adéyèmi Clément KOUCHADE, Détermination en routine de la diffusivité massique dans le bois par méthode inverse à partir de la mesure électrique en régime transitoire, l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts (ENGREF), Centre de Nancy, France (2004) p12-14
- [168] M. Danielewski, Introduction to Fundamentals of Corrosion in Gases, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, (2003) p 87–89
- [169] Robert W. Cahn, FRS, The Coming of Materials Science, University of Cambridge, UK, Pergamon Materials Series, Second impression, Elsevier Science Global, Oxford, GB (2003) p 166
- [170] Christine FRAYRET, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France (2004) p 10-20
- [171] William D, Callister, Jr., Fundamentals of Materials Science and Engineering An Interactive e • Text, 5^e édition John Wiley & Sons, Inc, New York, United States of America, (2001) p 126-146
- [172] Milton Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Pres, California, Printed in the United States of America, (1992) p 33-36
- [173] Michael F Ashby. David R H Jones, Engineering Materials 1 An Introduction to their Properties and Applications, Second Edition, Butterworth-Heinemann an imprint of Elsevier Science, Oxford GB (1996) p179
- [174] E. A. Brandes and G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book, Seventh edition, Butterworth-Heinemann, Printed and bound in Great Brihin by The Bath Press, Bath (1992) p 13-1
- [175] Nicolas RODRIGUEZ, Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : Co-diffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium monocristallin, études unidimensionnelle et bidimensionnelle, Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne (Aix – Marseille III), France (2008) p 9-11.
- [176] J. CRANK, The Mathematics Of Diffusion, Second Edition, CLARENDON Press Oxford University Press, GREAT BRITAIN, (1975)
- [177] Salim Baidi, Etude Thermodynamique d'Alliages Binaires à Mémoire de Forme, Mémoire de Magister, Université de Batna, (2009) p 100.
- [178] P. MILLET, Diagrammes de Phases, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2009) p 4-19.
- [179] BOUDRIFA OUASSILA, Mécanisme de Formation de Couches Minces de Fer- Nickel Obtenues par PVD, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–SETIF, (2010) p15-21

- [180] Abderrezak BOUCHAREB, Préparation et caractérisation des alliages amorphes à base de Fer dans le système Fe-Cr-Mo-C-B-M (M= Y, Gd), Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, (2012) p 12.
- [181] OUALI Naima, Comportement au Vieillissement et a la Restauration par Traitement Thermique de L'acier Inoxydable Austeno-Ferritique SAF 2205, Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab de Blida, (2012) p 12.
- [182] Kamel MADDOURI, Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, (2011) p 4-10.
- [183] Riad BADJI, Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205, Thèse de doctorat, L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et l'Université Paris 13, p 2-4.
- [184] Emilie HERNY, Caractérisation mécanique et étude des mécanismes de vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier inoxydable martensitique 15-5PH, soudé par faisceau d'électrons, Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Toulouse, (2006) p18
- [185] Attila Szabó, Jozef Kováč, Antal Lovas, The Contribution of Chemical Composition and The Phase Relation in The Thermopower of Fe-Ni Alloys, Special Issue 2, Volume VI, (2011) p 181-188.
- [186] Sébastien Helle, Développement de matériaux d'anodes inertes pour la production d'aluminium, Thèse du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D), Université du Québec, (2014) p48.
- [187] Site : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Fe-Ni.php>, consulté le:
- [188] V. Raghavan, Al-Fe-Ni (Aluminum-Iron-Nickel), Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 30 No. 4 (2009) p 375-377.
- [189] Site : <http://www.calphade.com/iron-nickel.html>, consulté le:
- [190] By L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock, The Fe-Ni (Iron-Nickel) System, Journal of Phase Equilibria Vol. 12 No. 3 (1991) p288-312.
- [191] W. Gasior, Z. Moser, A. Dębski, Heat of formation of FeNi70, FeNi73.5 and FeNi80 ordered alloys from the homogenous region of the FeNi3 phase, Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) p 132–137.
- [192] G. Cacciamani, J. De Keyser, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze, P. Wollants, Critical evaluation of the FeNi, FeTi and FeNiTi alloy systems, Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO), Intermetallics, vol. 14 N°10-11, (2006) p 1312-1325.
- [193] Site : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cr-Ni.php>, consulté le:
- [194] P. Nash, Alloy Phase Diagrams Handbook Volume 3, ASM International The Materials Information Company, (1992) p 692.
- [195] Li-Mei-PAN, Phase equilibria and elastic moduli of rapidly solidified Fe-Cr-Mo-B and Fe-Cr-Ni-B alloys, the Degree of Doctor of Philosophy, University of Surrey, (1992) p 52-113
- [196] Site : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Cr-B.php>, consulté le:
- [197] P. Hofmann, M. Markiewicz, J. Spino, Reaction behaviour of B₄C absorber material with stainless steel and Zircaloy in severe IWR accidents, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Argentina, (1989) p 43
- [198] Site : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Ni-B.php>, consulté le:
- [199] Site : <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Fe-B.php>, consulté le:

- [200] Site : <http://www.keytometals.com>, consulté le:
- [201] H. Okamoto, B-Fe (Boron-Iron), Supplemental Literature Review Editor, Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 25 N°3 (2004) p 297-298.
- [202] H. Okamoto, Comment on B-Fe (Boron-Iron), Supplemental Literature Review Editor, Journal of Phase Equilibria Vol.16 N°4 (1995) p 364-365.
- [203] Arthur Bialon, The Iron-Boron System: Ordered Structures and Point Defects, Thèse de doctorat, Ruhr-Universität at Bochum Von, (2013) p 81-83
- [204] Peter ROQL and Julius Clemens SCHUSTER, Boron nitride and silicon nitride systems, Final Technical Reportae, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Austria, (1991) p 131-139
- [205] Marco G. Poletti, Livio Battezzati, Assessment of the ternary Fe–Si–B phase diagram, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 43, (2013) p40–47.
- [206] Nouari MAAMERI, Méthodes D'élaboration des Diagrammes de Phases Métalliques Ternaires, Mémoire de Magister, Université El-Hadj Lakhder BATNA, (2008) p 5, 6.
- [207] Site : <http://www.asminternational.org/asmenterprise/apd/help/intro.aspx>, consulté le:
- [208] Marta Sofia Rosado Silva Dias, B-Fe-U ternary phase diagram and ternary compounds characterization, Thèse de doctorat, INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA, (2011) p 6, 7
- [209] Miloud KHENIFER, Etude de la résistance à l'oxydation à hautes températures d'un acier inoxydable 316L boruré, Mémoire de Magister, Université Amar Telidji – Laghouat, p 40,41
- [210] Wei Xiong, Thermodynamic and Kinetic Investigation of the Fe-Cr-Ni System Driven by Engineering Applications, Thèse de doctorat, KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden (2012) p 30.
- [211] Véronique AUBIN, Plasticité cyclique d'un acier inoxydable austeno-ferritique sous chargement biaxial non-proportionnel, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2001) p 24,25
- [212] L.-M. Pan, N. Saunders, and A.P. Miodownik, Role of Phase Diagram Calculations in the Design of Fe-TM-B Alloys, Journal of Phase Equilibria Vol.13 N°4 (1992) p 377-383.
- [213] V. Raghavan, B-Fe-Ni (Boron-Iron-Nickel), Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol.28 N°4 (2007) p 377-379.
- [214] J. MIETTINEN, G. VASSILEV, Thermodynamic description of ternary Fe-B-X systems. part 2: Fe-B-Ni, Archives Of Metallurgy And Materials, Volume 59, Issue 2, (2014) p 209-214.
- [215] Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani; and Mitsuhiro Hasebe, Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Ni–Fe–B System, Materials Transactions, Vol. 46, N°6 (2005) p 1193-1198.
- [216] Anatoliy Bondar, B-Cr-Ni (Boron-Chromium-Nickel), Non-Ferrous Metal Systems. Part 3 Materials Science International Team MSIT®, Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry Volume 11C3, (2007) p 153-167.
- [217] Christian BRODHAG, Etude sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha, Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge, Thèse doctorat, Université de Limoges (1983) p 158.
- [218] Site : <http://www.metropolitiques.eu/La-ville-durable-nouveau-modele.html>, consulté le:
- [219] Site : <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/mod%C3%A8le/51916/locution>, consulté le:

- [220] Alaeddine KAOUKA, Elaboration des couches de borures de fer dans des sels fondus et modélisation de la cinétique de croissance des couches formées, Thèse de doctorat en science, Université Amar Telidji – Laghouat (2014), p 47.
- [221] Abd elhalim BENZETTA, Nitruration gazeuse des aciers, Fer-Chrome-Molybdène-Vanadium, Fer-Chrome-Molybdène-Aluminium et Fer-Chrome-Molybdène-Aluminium-Vanadium, Mémoire de magister, Ecole militaire polytechnique - Borj El-Bahri – Alger (2016), p 31.
- [222] Ludovic THUINET, Solidification des aciers ternaires : Modélisation de la microségrégation en croissance dendritique colonnaire, prise en compte de la réaction péritectique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2005), p 25.
- [223] Thermo-Calc software, Thermo-Calc console mode user guide, Version 3.1, Foundation of Computational Thermodynamics -Stockholm, Sweden (2013), p 3.
- [224] Olivier TREMPE, Etude expérimentale et modélisation du scellement d'un ensemble anodique d'une cuve hall-Héroult, Mémoire de Maître ès Sciences (M.Sc.), Université Laval-Québec – Kanada (2011), p 53.
- [225] Josée COLBERT B.ING, Caractérisation de la fraction solide dans les lopins semi-solides produits par le procédé Seed, Mémoire de la Maîtrise en Ingénierie, Université du Québec à Chicoutimi- Kanada (2007), p 58.
- [226] Site :http://www.calphad.com/thermo_calc.html, consulté le:
- [227] Richard FOURMENTIN, Modélisation thermodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C et son impact sur les procedes de galvanisation, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille – France (2004), p 100.
- [228] Site :<http://www.crct.polymtl.ca/sgte/index.php>, consulté le:
- [229] Annika Borgenstam, Anders Engstrom, Lars Höglund, and John Ågren, DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys, Journal of Phase Equilibria Vol. 21 N°3 (2000), p 269-280.
- [230] J-O Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi, Bo Sundman, THERMOCALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science, Calphad, Vol 26, N°2, (2002) p 273-312.
- [231] Thomas Garnier, Transfert d'échelle dans la modélisation thermodynamique et cinétique des alliages, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud – France (2012), p 22.
- [232] J.Z. Zhu, T. Wang, S.H. Zhou, Z.K. Liu, L.Q. Chen, Quantitative interface models for simulating microstructure evolution, Acta Materialia 52 (2004), p 833–840.
- [233] Site :[http:// www3.thermocalc.se/DBD_MOBFE2](http://www3.thermocalc.se/DBD_MOBFE2), consulté le:

Annexe A

1- Exemple code de calcul d'un diagramme binaire sous logiciel Thermo-Calc :

SYS:
 SYS: **SET-LOG** (nom de fichier),,,
 SYS: **GO**
 MODULE NAME: **BIN**
 Database: /TCBIN/: **TCBIN**
 First element: **Fe**
 Second element: **Ni**
 Phase Diagram, Phase fraction (F), G- or A-curves (G/A): **Phase_Diagram**
 POST:
 POST: @?<Hit_return_to_continue>
 POST: @#1Plotformat
 POST: **S-P-F ##1,,,,,**
 POST:@@ on va éliminer les lignes de jonction
 POST: **S-T-S 0**
 POST:@@ On va voir maintenant le diagramme en fraction massique
 POST: **S-D-A X W-P NI**
 POST:@@ on va également changer l'échelle pour mieux voir
 POST: **S-S X N 5 30**
 POST: **S-S Y N 700 1100**
 POST:@@ On va présenter les phases dans ce diagramme pour les différentes
 POST:@@ températures (800,850,900,950 et 1000°C) avec Ni=12%w
 POST: **ADD 12 800** **NB** : suite cette commande taper enter
 POST: **ADD 12 850**

 POST: **ADD 12 1000**
 POST: **SET-TITLE** (le titre)
 POST: **PLOT**
 POST:@@ On va voir la fraction massique de composante Fe et Ni dans cette phases
 POST:@@ ainsi que la masse globale pour
 POST: **BACK**
 SYS: **GO P-3**
 POLY_3: **READ,,,**
 POLY_3: **SHOW_VALUE W(*,*)** **NB**: c'est pour voir % massique pour toutes les phases.
 POLY_3: **SHOW_VALUE W(\$,*)** **NB**: c'est pour voir % massique que les phases stables.
 POLY_3: **SHOW_VALUE B** (élément) **NB**: pour voir le poids de l'élément.
 POLY_3: **SAVE** (le nom de fichier) **Y**
 POLY_3: **SET-INTER**

2- Exemple code de calcul de courbe de variance d'énergie de Gibbs sous logiciel Thermo- Calc :

SYS:

SYS: **SET-LOG** (nom de fichier),,,

SYS: **GO**

MODULE NAME: **BIN**

Database: /TCBIN/: **TCBIN**

First element: **Fe**

Second element: **Ni**

Phase Diagram, Phase fraction (F), G- or A-curves (G/A): **G**

Temperature (C): /1000/: **800**

POST: @?<**Hit_return_to_continue**>

POST: @#1**Plotformat**

POST: **S-P-F ##1,,,,,**

POST:@@ On va voir maintenant le diagramme en fraction massique

POST: **S-D-A X W-P NI**

POST:@@ on va également changer l'échelle pour mieux voir

POST: **S-S X N 0 50**

POST: **S-S Y N -10000 5500**

POST: **SET-TITLE** (le titre)

POST: **PLOT**

POST: **BACK**

SYS: **GO P-3**

POLY_3: **READ,,,**

POLY_3: **SHOW_VALUE W(\$,*)** .

POLY_3: **SHOW_VALUE G** (phase)

NB: pour voir la valeur de Gibbs de phase.

POLY_3: **SHOW_VALUE G**

NB: pour voir la valeur de Gibbs de système.

POLY_3: **SAVE** (le nom de fichier) **Y**

POLY_3: **SET-INTER**

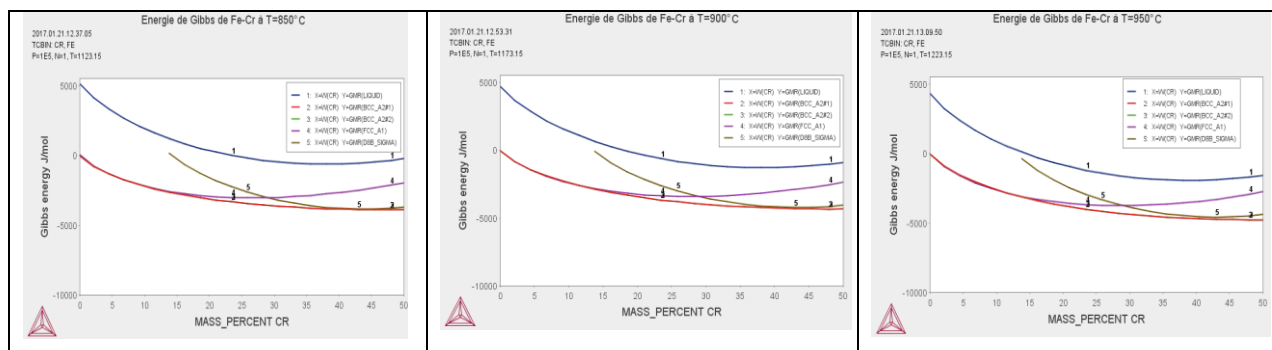
3- Exemple code de calcul d'un diagramme ternaire sous logiciel Thermo-Calc

SYS:
SYS: **SET-LOG** (nom de fichier),,,
SYS: **GO**
MODULE NAME: **TERN**
Database: /PTERN/: **TCFE7**
First element: **Fe**
Second element: **Ni**
Third element: **B**
Phase Diagram, Monovariants, or Liquidus Surface: **Phase_Diagram**
Temperature (C) /1000/: **800**
Global minimization on: /Y/: **Y**
POST: **@?<Hit_return_to_continue>**
POST: **@#1Plotformat**
POST: **S-P-F ##1,,,,,**
POST: **@@** on va éliminer les lignes de jonction
POST: **S-T-S 0**
POST: **@@** On va voir maintenant le diagramme en fraction massique
POST: **S-D-A X W-P NI**
POST: **S-D-A Y W-P B**
POST: **@@** on va également changer l'échelle pour mieux voir
POST: **S-S X N 5 30**
POST: **S-S Y N 700 1100**
POST: **@@** On va présenter les phases dans ce diagramme pour les B=8.83
POST: **@@** et Ni=12% et B=16.23 et Ni=12% avec T=800°C
POST: **ADD 12 8.83** **NB:** suite cette commande taper enter
POST: **ADD 12 16.23**
POST: **SET-TITLE** (le titre)
POST: **PLOT**
POST: **@@** Voir la fraction massique de la composante Fe, Ni et B dans cette phases
POST: **@@** ainsi que la masse globale
POST: **@?<Hit_return_to_continue>**
POST: **BACK**
SYS: **GO P-3**
POLY_3: **READ,,,**
POLY_3: **SHOW_VALUE W(\$,*)** **NB:** c'est pour voir % massique que les phases stables.
POLY_3: **SHOW_VALUE B** (élément) **NB:** pour voir le poids de l'élément.
POLY_3: **SHOW_VALUE G** (phase) **NB:** pour voir la valeur de Gibbs de phase.
POLY_3: **SHOW_VALUE G** **NB:** pour voir la valeur de Gibbs de système.
POST: **@?<Hit_return_to_continue>**
POLY_3: **SAVE** (le nom de fichier) **Y**
POLY_3: **SET-INTER**

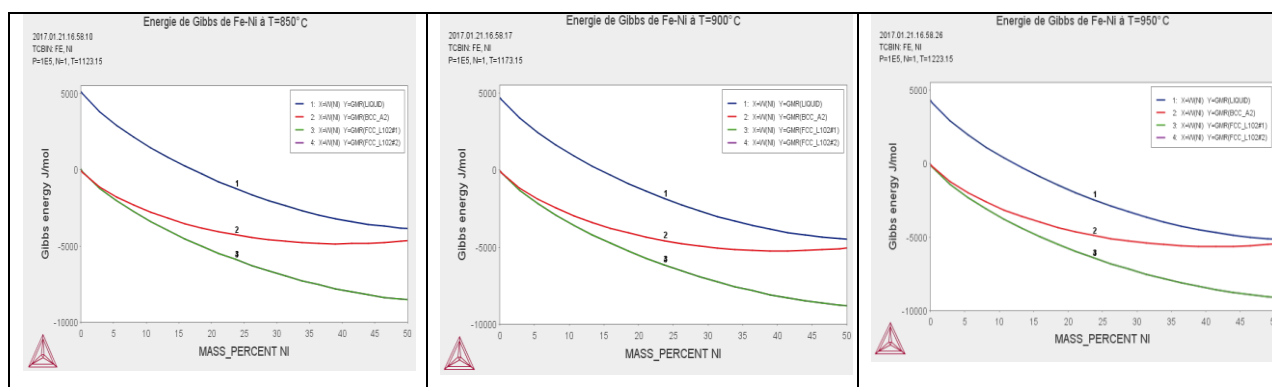
Annexe B

Les courbes de variance d'énergie de Gibbs sous logiciel Thermo-Calc :

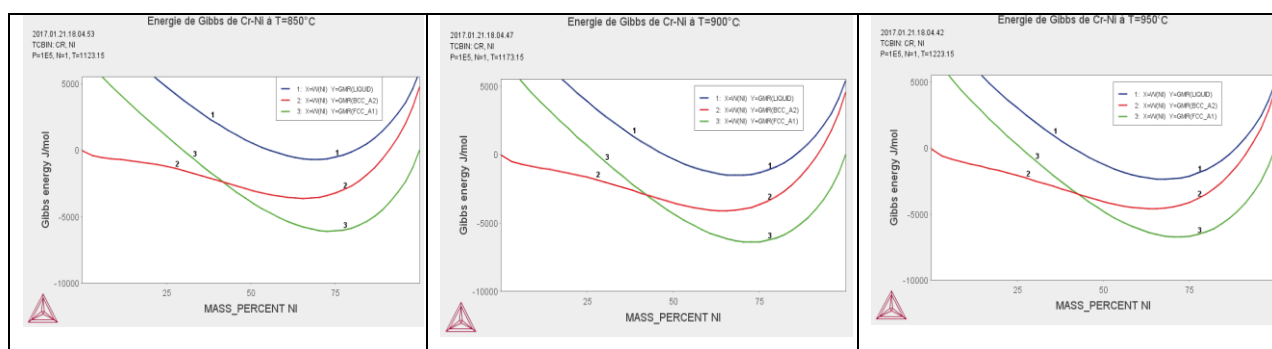
Energie de Gibbs de système Fe-Cr :

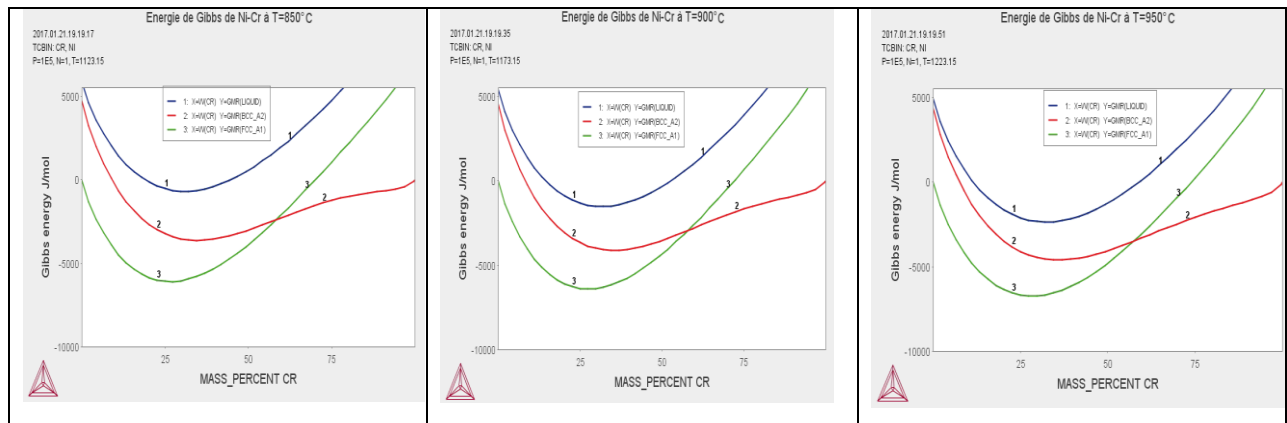
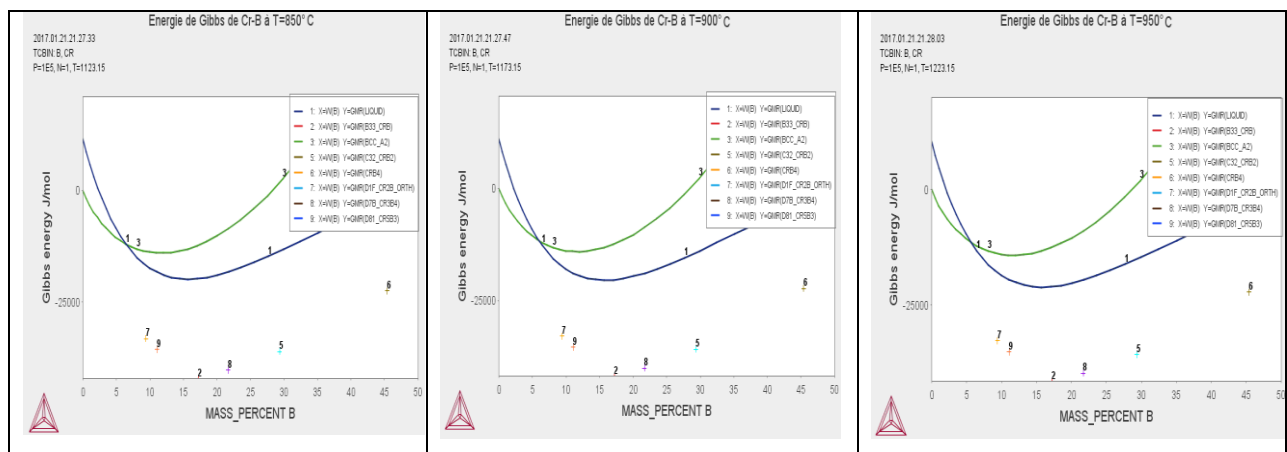
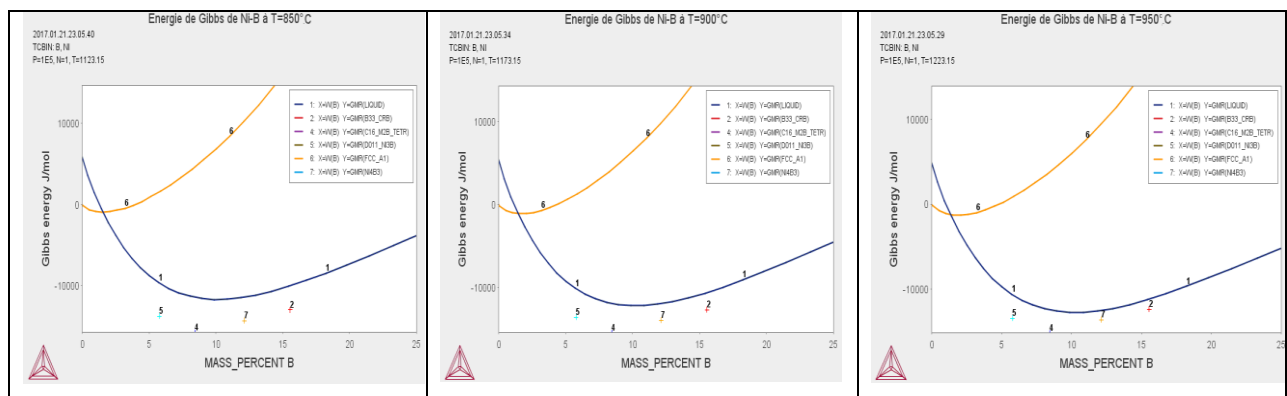


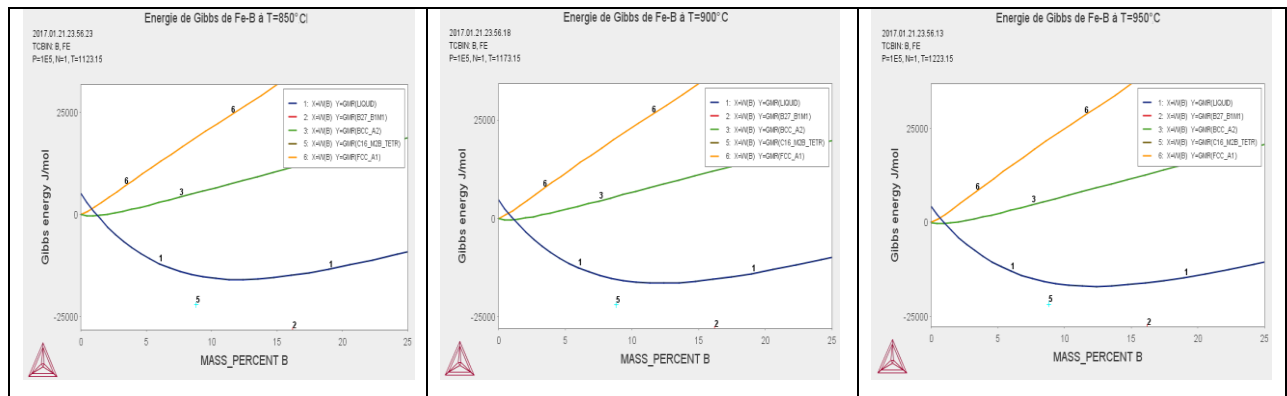
Energie de Gibbs de système Fe-Ni :



Energie de Gibbs de système Cr-Ni :



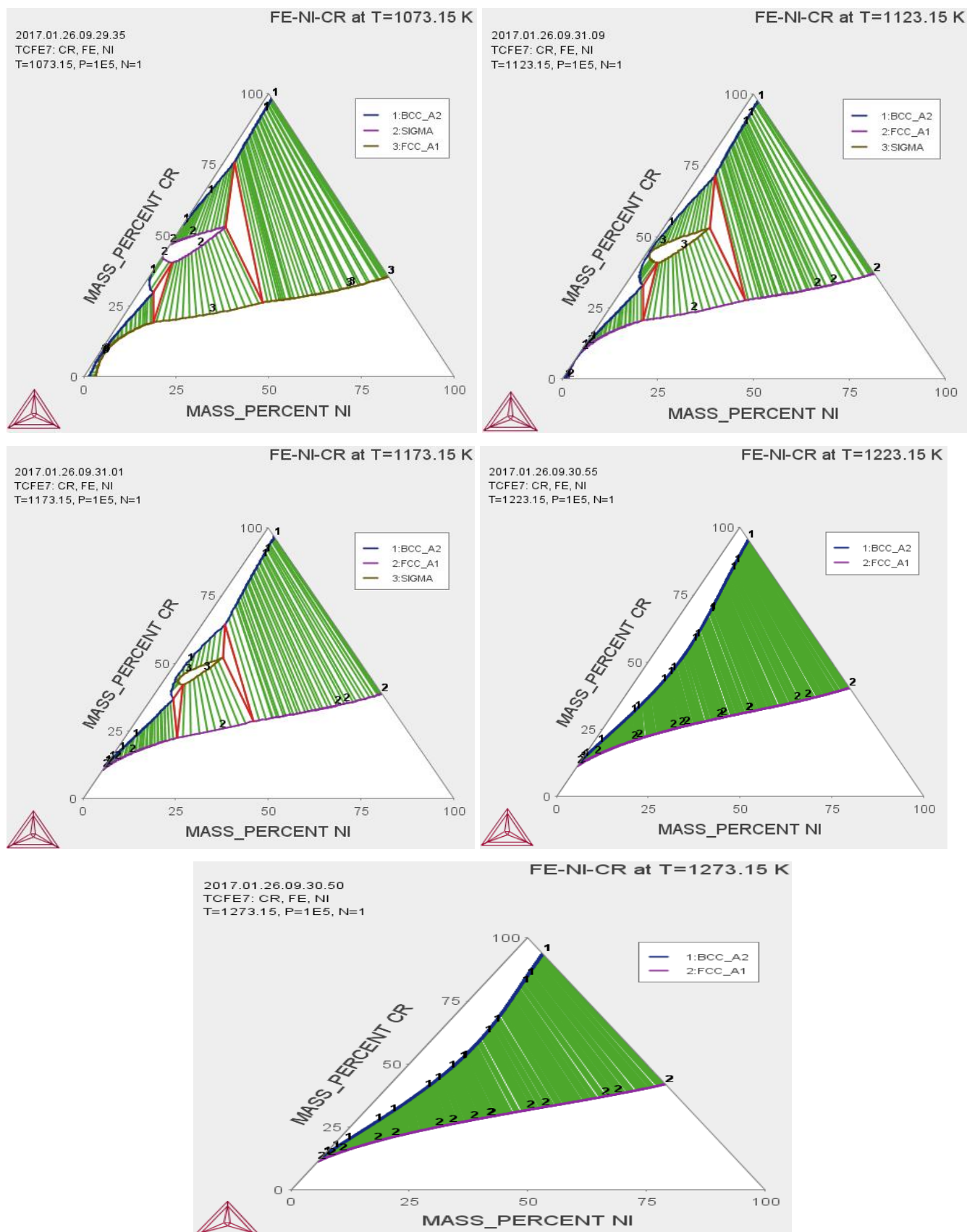
Energie de Gibbs de système Ni-Cr:**Energie de Gibbs de système Cr-B :****Energie de Gibbs de système Ni-B :**

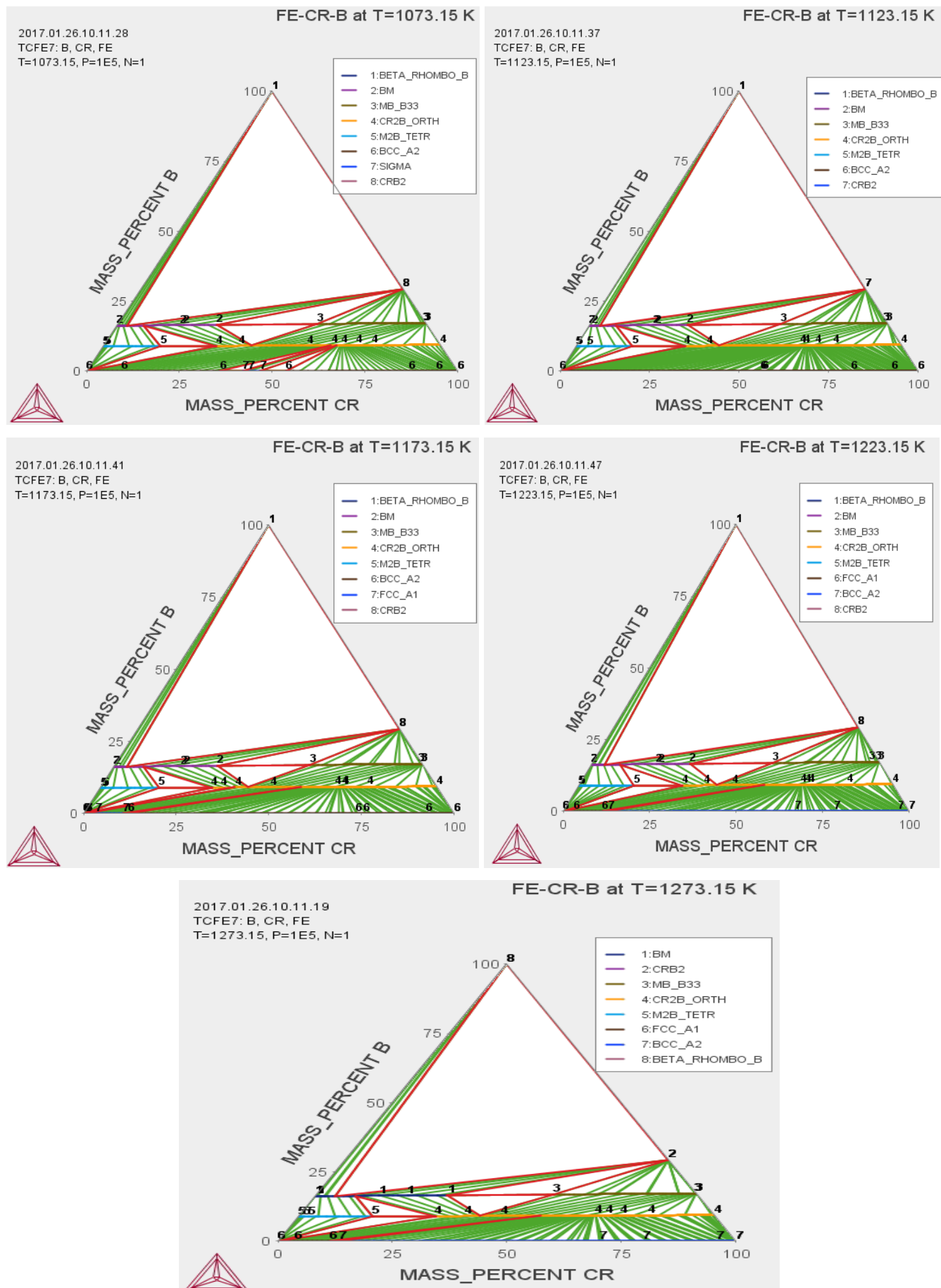
Energie de Gibbs de système Fe-B :

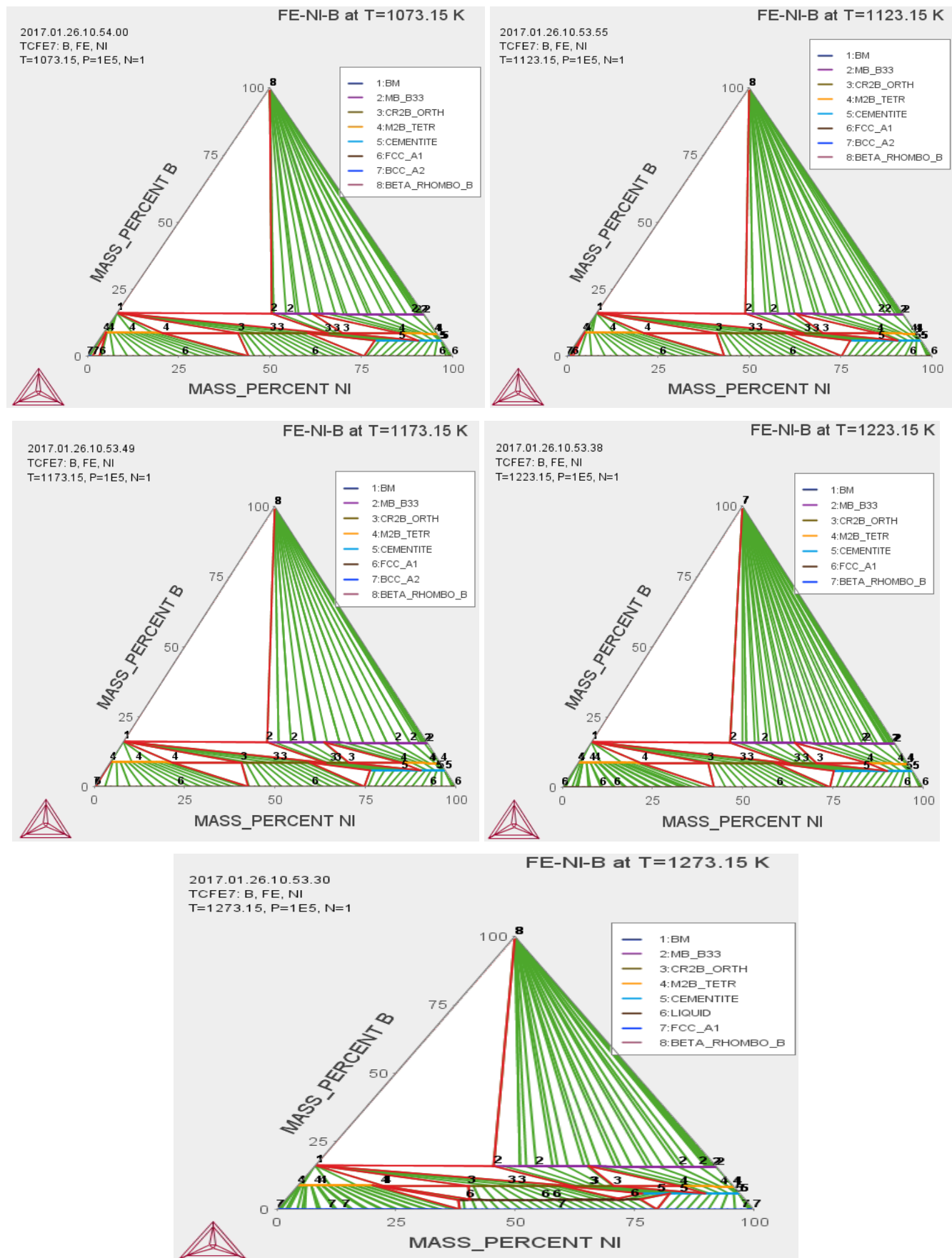
Annexe C

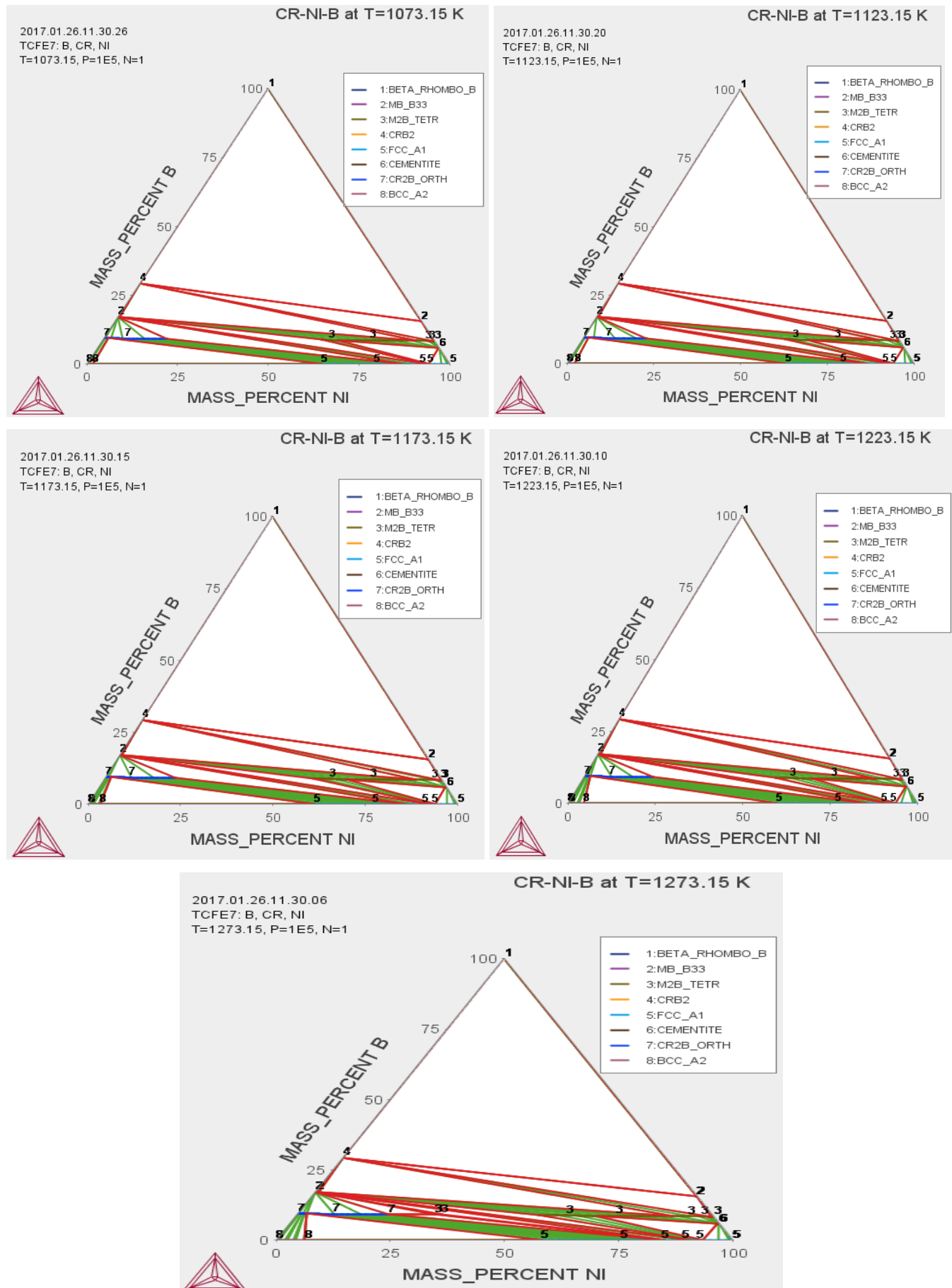
Les diagrammes ternaires avec les lignes de jonction, sous logiciel Thermo-Calc :

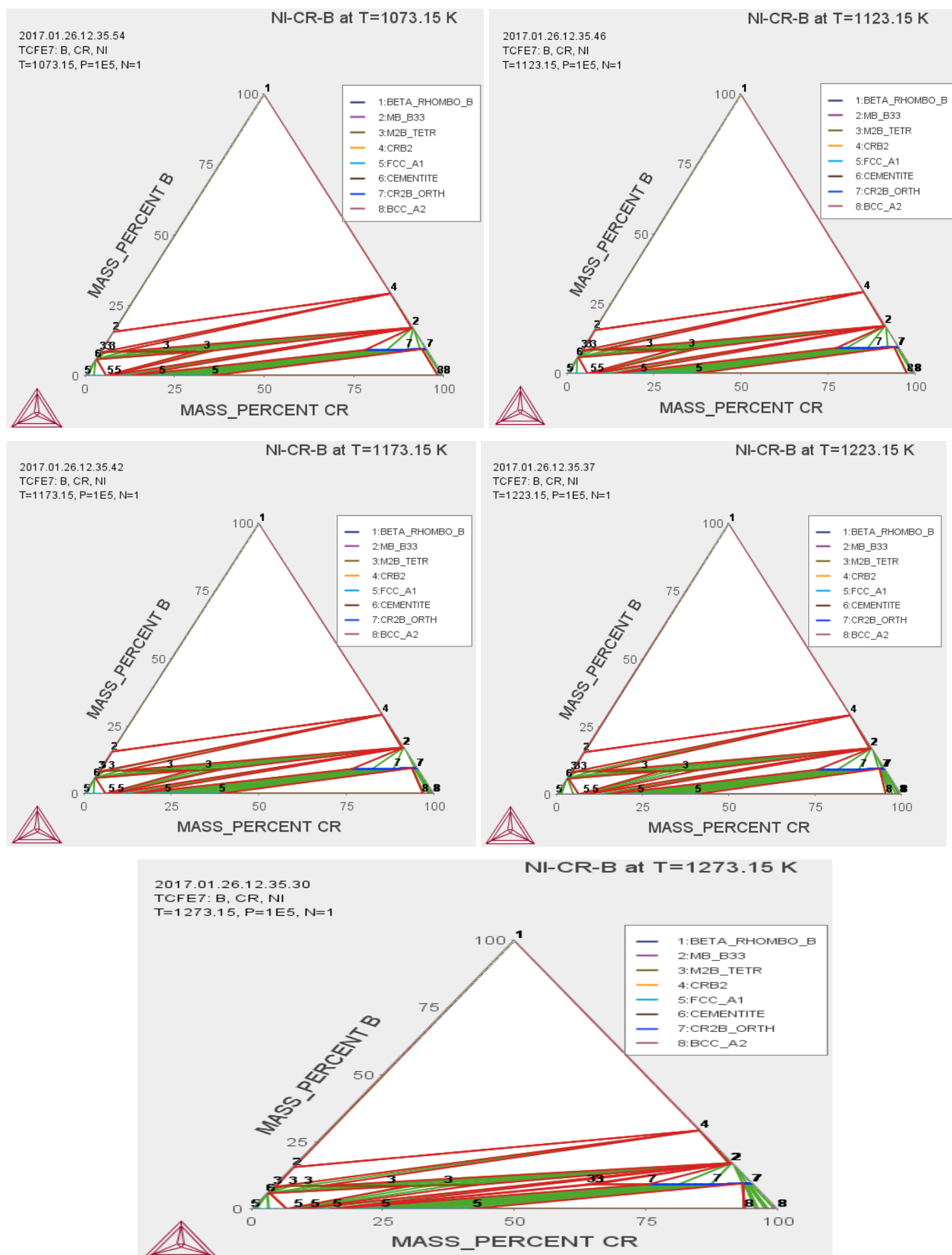
Système Fe-Ni-Cr :



Système Fe-Cr-B :

Système Fe-Ni-B :

Système Cr-Ni-B:

Système Ni-Cr-B:

Annexe D

Exemple code de calcul, diffusion de B sous logiciel DICTRA :

Le programme sous DICTRA composé en trois parties Setup, Run et Plot :

1) Setup.DCM

SYS: @@ Setup.DCM

SYS: **GO DA**

TDB_TCFE7: **DEF-SYS**

ELEMENTS: **Fe Cr Ni**

TDB_TCFE7: **REJ PH * ALL**

TDB_TCFE7: **RES PH** (nom de la phase)

TDB_TCFE7: **GET**

TDB_TCFE7: **APP**

DATABASE NAME /TCFE7/: **MOBFE2**

APP: **DEF-SYS**

ELEMENTS: **Fe Cr Ni B**

APP: **REJ PH * ALL**

APP: **RES PH** (nom de la phase)

APP: **GET**

APP: @@ Entre dans le moniteur Dictra

APP: **GO D-M**

DIC> **SET-COND GLOB T 0 1073.15; * N** **NB:** Définir la température en Kelvin K

DIC> **ENTER-REGION**

DIC> **ENTER-GRID**

REGION NAME : (nom de la phase)

WIDTH OF REGION /1/: **1e-2**

TYPE /LINEAR/: **LIN**

NUMBER OF POINTS /50/: **60**

DIC> **ENTER-GEO**

GEOMETRICAL EXPONENT /0/: **0**

DIC> **ENTER-PHASE**

ACTIVE OR INACTIVE PHASE /ACTIVE/: **ACT**

REGION NAME : (nom de la phase)

PHASE TYPE /MATRIX/: **MATRIX**

PHASE NAME: /NONE/: (nom de la phase) #1

DIC> **ENTER-COMP**

REGION NAME : (nom de la phase)

PHASE NAME: (nom de la phase)

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **Fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE_FRACTION/: **W-P**

PROFILE FOR /B/: **B LIN 8.83 8.83**

PROFILE FOR /CR/: **Cr LIN 17 17**

PROFILE FOR /NI/: **Ni LIN 12 12**

DIC> **SET-COND**

GLOBAL OR BOUNDARY CONDITION /GLOBAL/: **BOUNDARY**

BOUNDARY /LOWER/: **LOWER**

CONDITION TYPE /CLOSED_SYSTEM/: **MIXED**

TYPE OF CONDITION FOR COMPONENT B /ZERO_FLUX/: **ACTIVITY**

LOW TIME LIMIT /0/: **0**

ACR(B)(TIME)= **8.83;**

HIGH TIME LIMIT /*/: *****

ANY MORE RANGES /N/: **N**

TYPE OF CONDITION FOR COMPONENT CR /ZERO_FLUX/: **ZERO_FLUX**

TYPE OF CONDITION FOR COMPONENT NI /ZERO_FLUX/: **ZERO_FLUX**

DIC> **SET-SIMULATION-TIME**

END TIME FOR INTEGRATION /.1/: **3e4**

AUTOMATIC TIMESTEP CONTROL /YES/:

MAX TIMESTEP DURING INTEGRATION /3000/:

INITIAL TIMESTEP : /1E-07/:

SMALLEST ACCEPTABLE TIMESTEP : /1E-07/:

DIC> **SAVE** (nom de fichier) **Y**

DIC> **SET-INTER**

--OK---

2) Run.DCM

```
DIC> @@ Run.DCM
DIC> GO D-M
DIC> READ (nom de fichier)
DIC> @@ Démarrer la simulation
DIC> SIMULATE
DIC> @@ la simulation est terminé
DIC> SET-INTER
--OK---
```

3) Plot.DCM

```
DIC> @@ Plot.DCM
DIC> GO D-M
DIC> READ (nom de fichier)
DIC> POST
POST-1: S-D-A X DISTANCE GLOBAL
POST-1: S-D-A Y W-P B
POST-1: S-P-C TIME 0,1.8e3,3.6e3,7.2e3,14.4e3,21.6e3,28.8e3
POST-1: PLOT
OUTPUT TO SCREEN OR FILE /SCREEN/: (à votre choix)
POST-1: S-S X N 0 5e-3
POST-1: PLOT
OUTPUT TO SCREEN OR FILE /SCREEN/: (à votre choix)
POST-1: SET-INTER
--OK---
```