



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Mise au Point de la Carbonitruration des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5

Walter Dal'Maz Silva
19 janvier 2015

Encadrement



Jacky DULCY

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Thèse

Sommaire

- 1** Introduction
- 2** Étude Expérimentale
- 3** Modélisation de la Phase Gazeuse
- 4** Prochaines Démarches
- 5** Références



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Introduction

Introduction

Défi

Développement de matériaux d'ingénierie combinant ténacité et résistance à l'usure.

But

Contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonitruration à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac des aciers faiblement alliés.

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et
 - la phase solide.
- ▶ Alliages étudiés :
 - 16NiCrMo13 : aéronautique.
 - 23MnCrMo5 : automobile.

Description de la Problématique

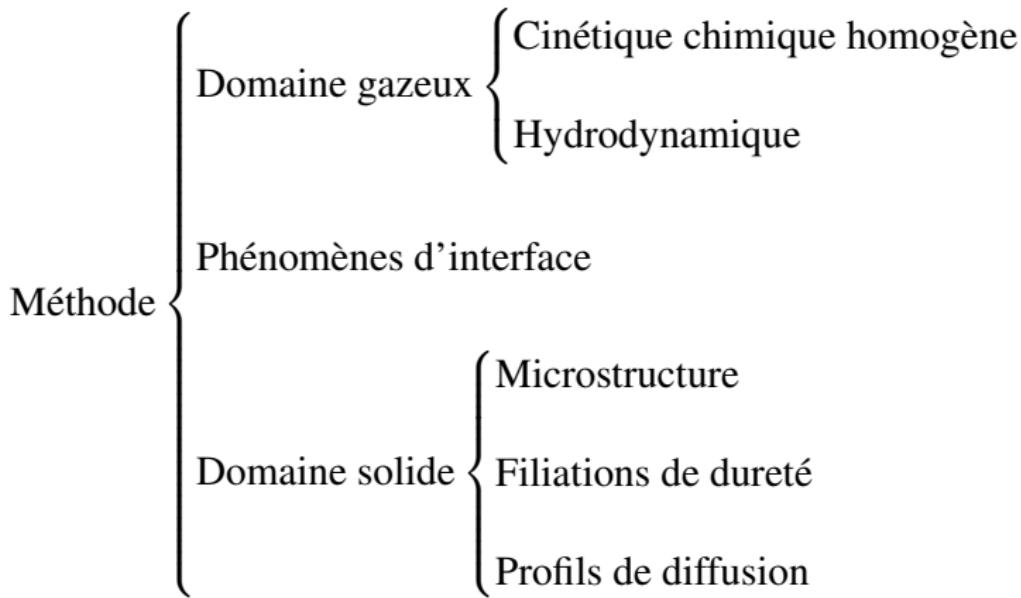
L'étude vise :

- ▶ contribuer dans la compréhension des effets de l'hydrodynamique,
- ▶ de la cinétique chimique homogène et
- ▶ des phénomènes d'interface,
- ▶ optimiser le transfert de masse gaz-solide,
- ▶ faire la diffusion à l'état solide l'étape limitante du procédé.

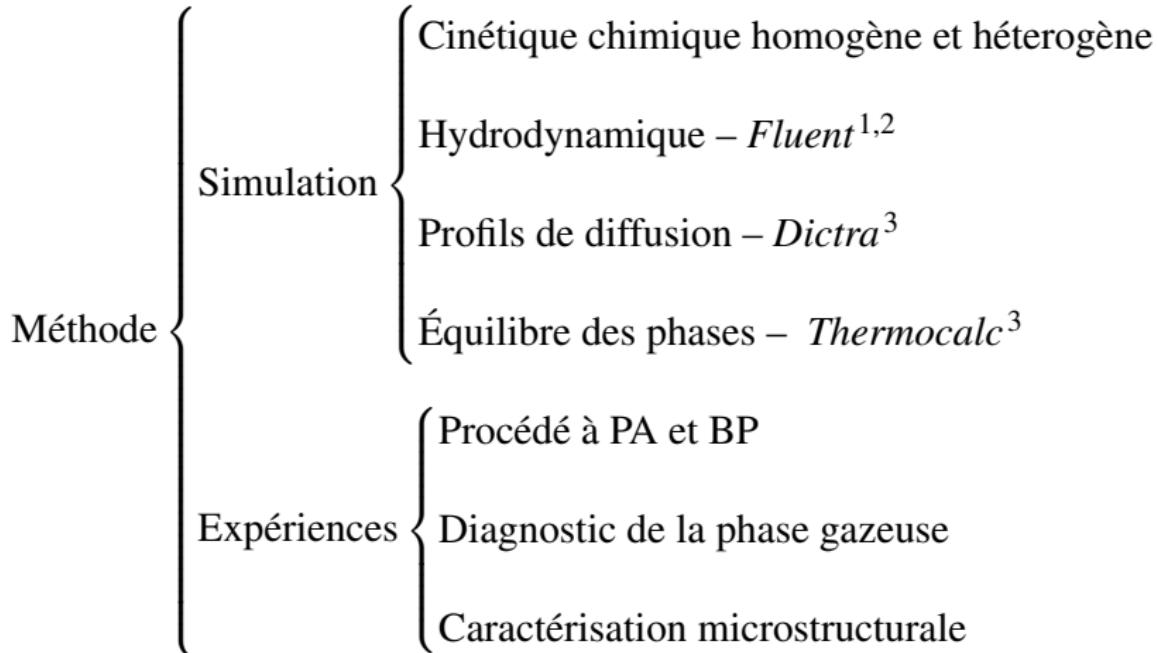
Sont aussi des objectifs :

- ▶ le transfert de connaissances de la recherche vers l'industrie et
- ▶ le procédé adopté doit permettre l'obtention d'une qualité métallurgique propre aux études de base à réaliser et donc, aux applications attendues.

Méthode



Méthode





Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale



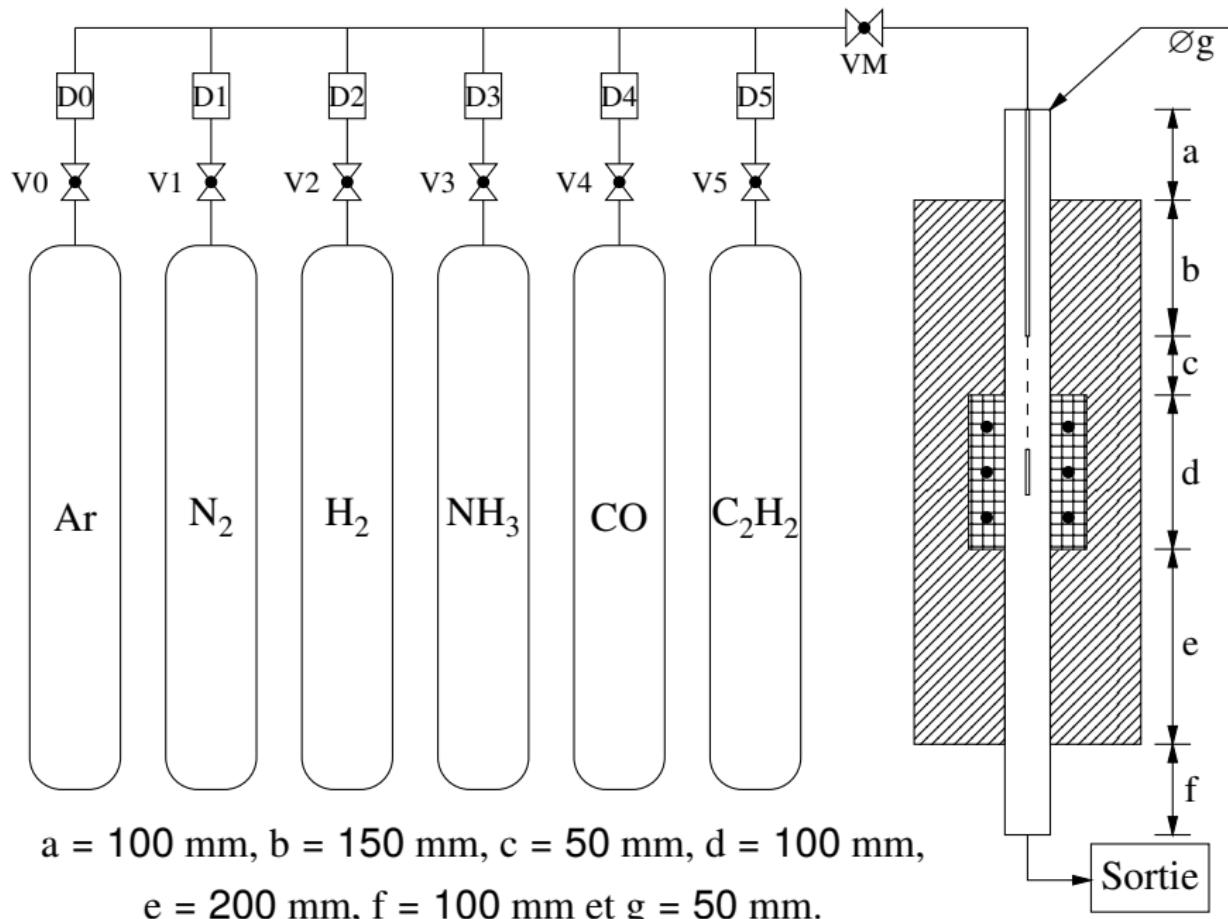
Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Système Expérimental

Système Expérimental

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100 mm présentant un rapport surface-volume de $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$,
- ▶ un système d'alimentation de gaz permettant l'obtention des atmosphères requises,
- ▶ une thermobalance couplée au réacteur pour le suivi de prise de masse des échantillons et
- ▶ un système de chromatographie gazeuse pour le diagnostic des atmosphères pendant les traitements.





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Hydrodynamique du Réacteur

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Concepts Fondamentaux

Quelques concepts :

- ▶ Le temps de séjour d'un élément de volume d'un gaz hors équilibre thermodynamique dans un réacteur est **la variable régissant l'avancement de sa décomposition thermique.**
- ▶ Le temps de séjour d'un élément de volume de gaz est défini par **l'intervalle qu'il reste dans l'enceinte du réacteur à partir de son injection.**
- ▶ Comme les différentes portions de gaz restent pendant des durées différentes dans l'intérieur du réacteur, on définit la distribution de temps de séjour (*DTS*) comme « **la densité de probabilité qu'un volume de gaz reste dans le réacteur dans un intervalle compris entre les temps de séjour t et $t + dt$** ».

Comportement Hydrodynamique du Réacteur Distribution de Temps de Séjour

DTS

La *DTS* est mesurée en suivant la réponse en tension $I(t_s)$ d'un détecteur FID après l'injection dans un intervalle de temps court d'un volume connu d'un traceur stable. Nous avons utilisé le méthane pour cela.

On a donc :

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad \text{où} \quad S = \int_0^{\infty} I(t_s) dt_s \quad (1)$$

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Le temps moyen de séjour dans un réacteur pour un ensemble de conditions thermiques et hydrodynamiques fixé est donc :

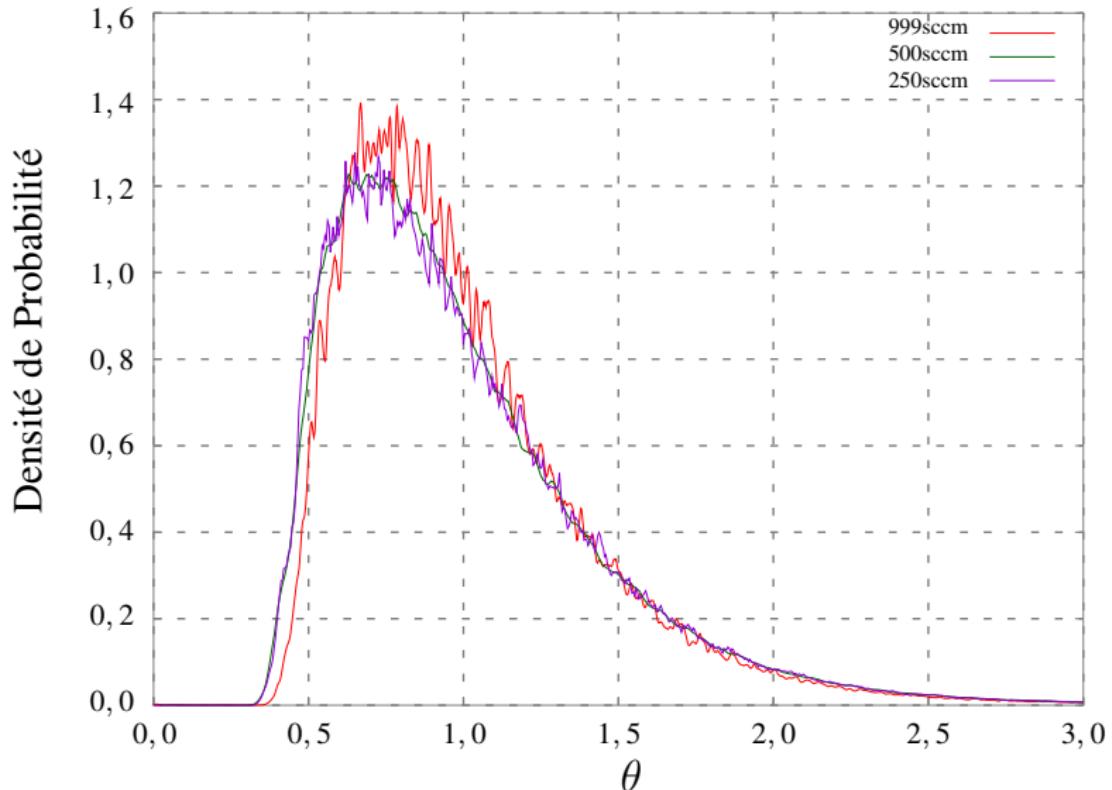
$$t_m = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (2)$$

Les comportements de mélange de différents réacteurs (ou ensemble de conditions pour un réacteur) ne peuvent pas être comparés directement entre eux. On introduit alors le temps réduit $\theta = t_s / \tau$, où τ désigne le temps moyen théorique nécessaire à la traversée du volume du réacteur considéré. Comme cette valeur est difficile à obtenir dans la pratique, on la substitue par t_m calculé à partir des données expérimentales et on peut écrire :

$$E(\theta) = t_s \cdot E(t_s) \quad \text{et} \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad (3)$$

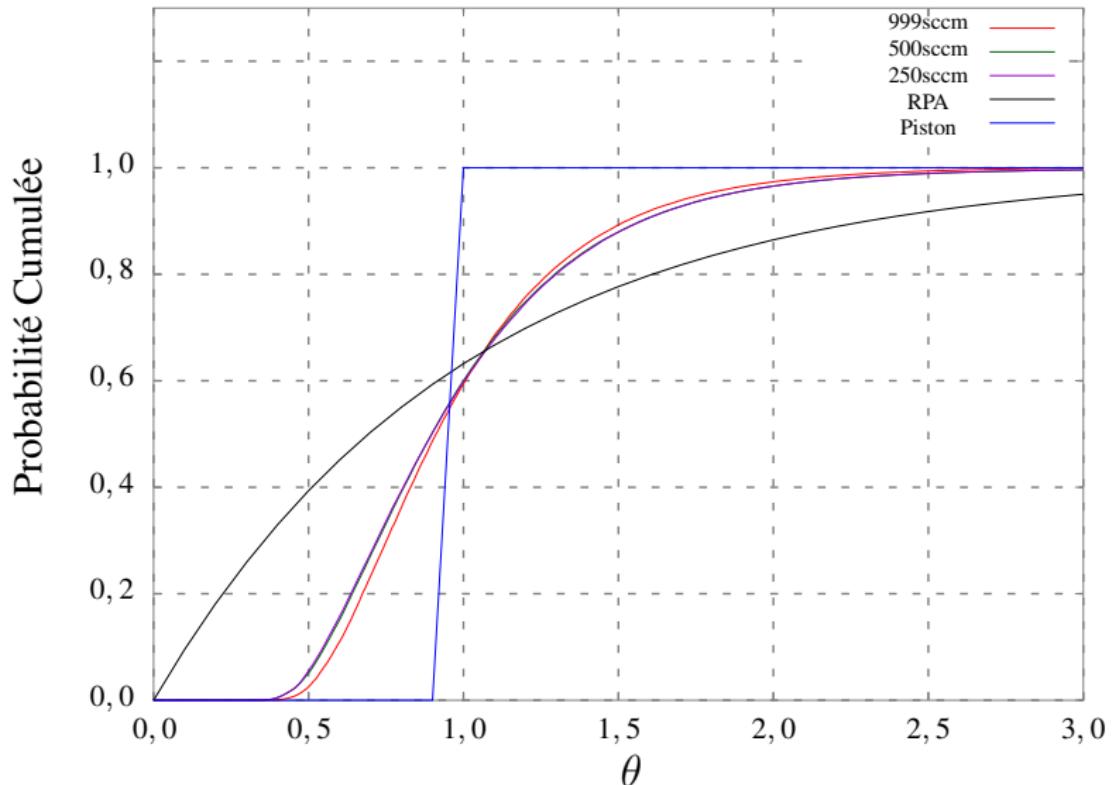
Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour intégrée



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour

Condition	T (K)	Débit ($\text{cm}^3.\text{mn}^{-1}$)	t_m (s)	σ (s)	τ_{rpa} (s)
Non-chargé	1173	250	466	187	330
Non-chargé	1023	500	250	112	165
Non-chargé	1173	500	217	98	165
Non-chargé	1173	1000	136	61	83
Chargé	1023	500	254	109	165
Chargé	1173	500	241	103	165
Chargé	1173	1000	127	62	83



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Chromatographie en Phase Gazeuse

Chromatographie en Phase Gazeuse

Principes de la Technique

Chromatographie

Méthode d'analyse permettant la séparation de composants dans un mélange. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la différence de concentration d'équilibre entre les composants de deux phases non-miscibles.

Chromatogramme

Un détecteur est placé à la sortie du système de chromatographie permettant la détection des espèces en fonction du temps. Le diagramme donnant l'intensité du signal mesuré en fonction du temps est appelé chromatogramme. L'identification d'un composant dans le chromatogramme est réalisée par comparaison.

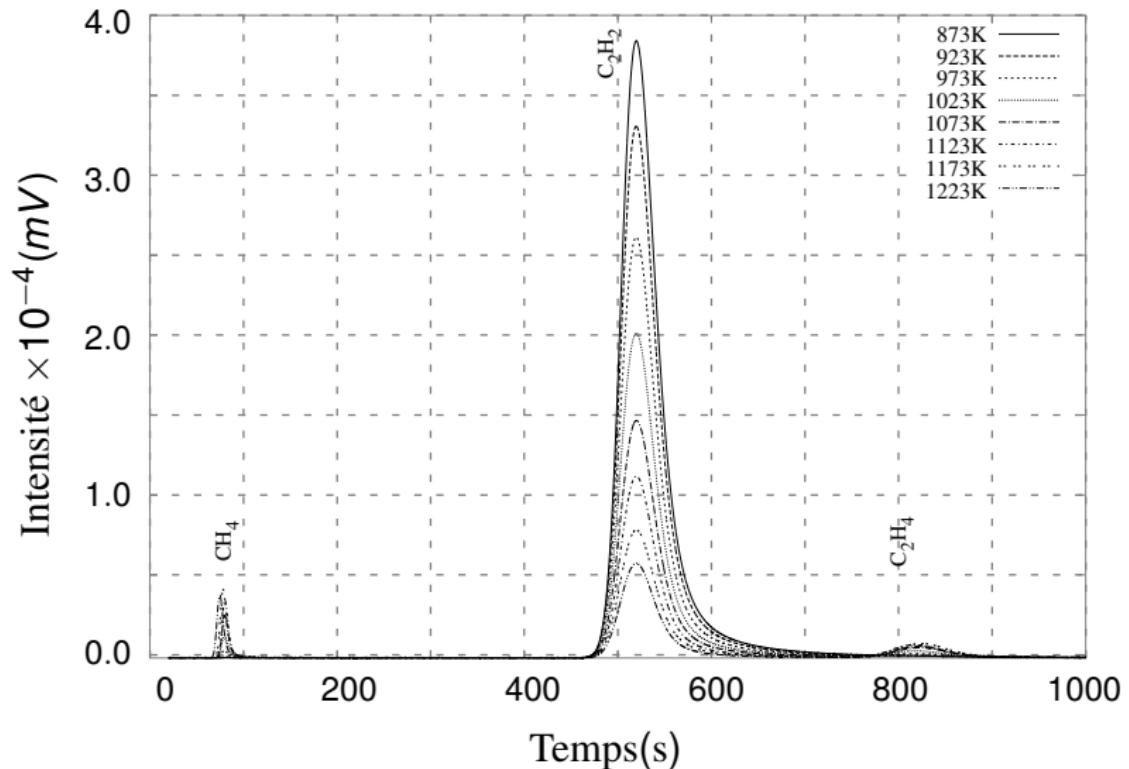
Chromatographie en Phase Gazeuse Principes de la Technique

La méthode présente trois inconvénients principaux⁸ :

- ▶ le processus n'est pas très rapide,
- ▶ l'identification absolue n'est pas possible,
- ▶ l'interaction entre l'échantillon et la phase stationnaire peut donner lieu à des modifications physico-chimiques.

Chromatographie en Phase Gazeuse

Acquisition de Données



Chromatographie en Phase Gazeuse

Principes de la Technique

L'emploi de la méthode vise

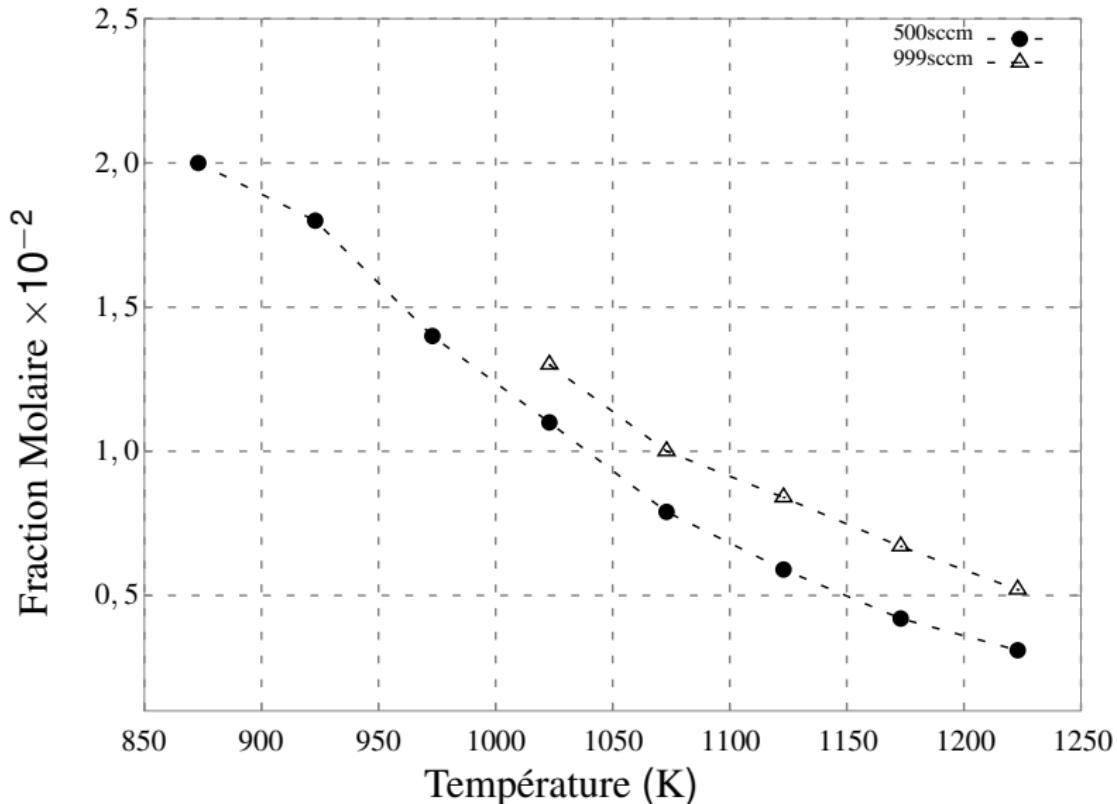
- ▶ premièrement, à fournir des résultats pour la validation des modèles développés et
- ▶ deuxièmement, à fournir des indications sur les mécanismes de surface régissant les traitements évalués.

La première série d'expériences a été conduite avec :

- ▶ le réacteur non-chargé,
- ▶ en employant N_2 comme gaz porteur, et
- ▶ une température de fonctionnement dans la plage [873 - 1223K]

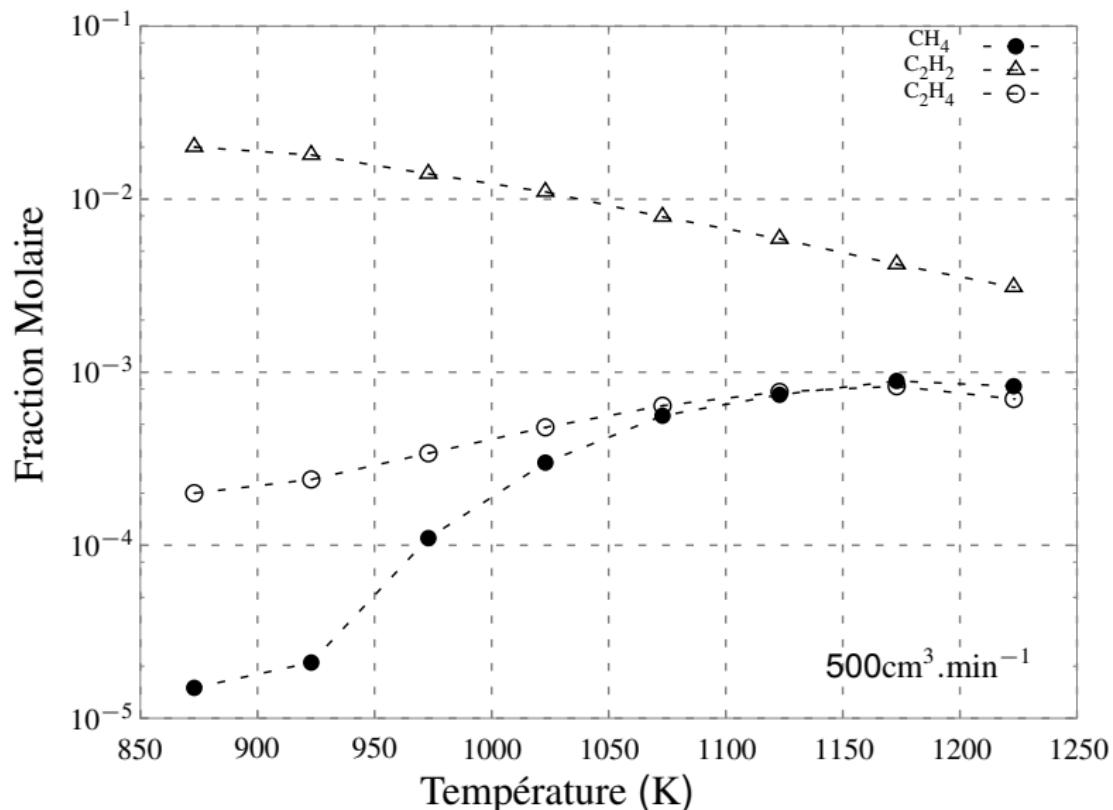
Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi du C₂H₂



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi des Produits



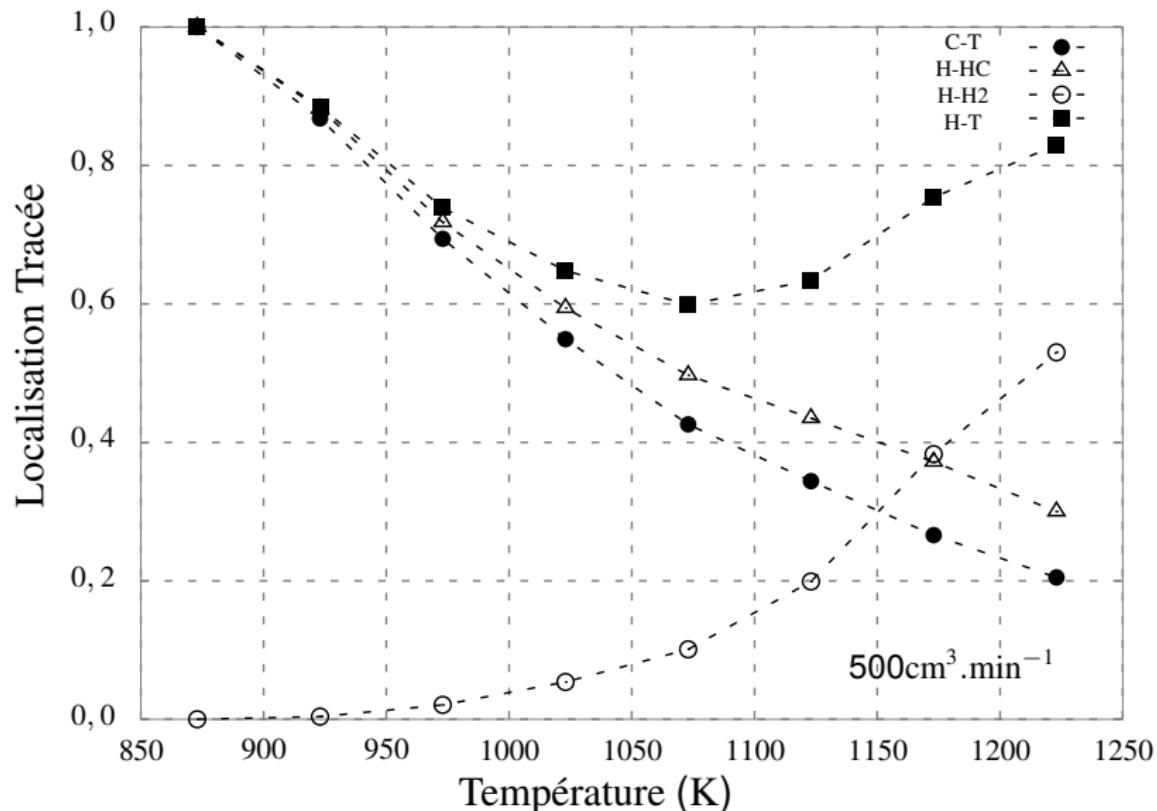
Chromatographie en Phase Gazeuse Pyrolyse de l'Acétylène

Les mesures par chromatographie montrent que :

- ▶ pour une température donnée, un débit plus important diminue le taux de conversion de l'acétylène,
- ▶ cela va en accord avec des *DTS* mesurées et des temps moyens de séjour qui découlent ;
- ▶ en dessous de 873K la décomposition de l'acétylène est négligeable ;
- ▶ les produits mesurés CH_4 et C_2H_4 ont des concentrations relatives en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature^{6,7} ;
- ▶ à environ 1150-1200K les produits présentent un maximum de concentration, condition à partir de laquelle les autres espèces non-mesurées sont produites en quantité plus importante.

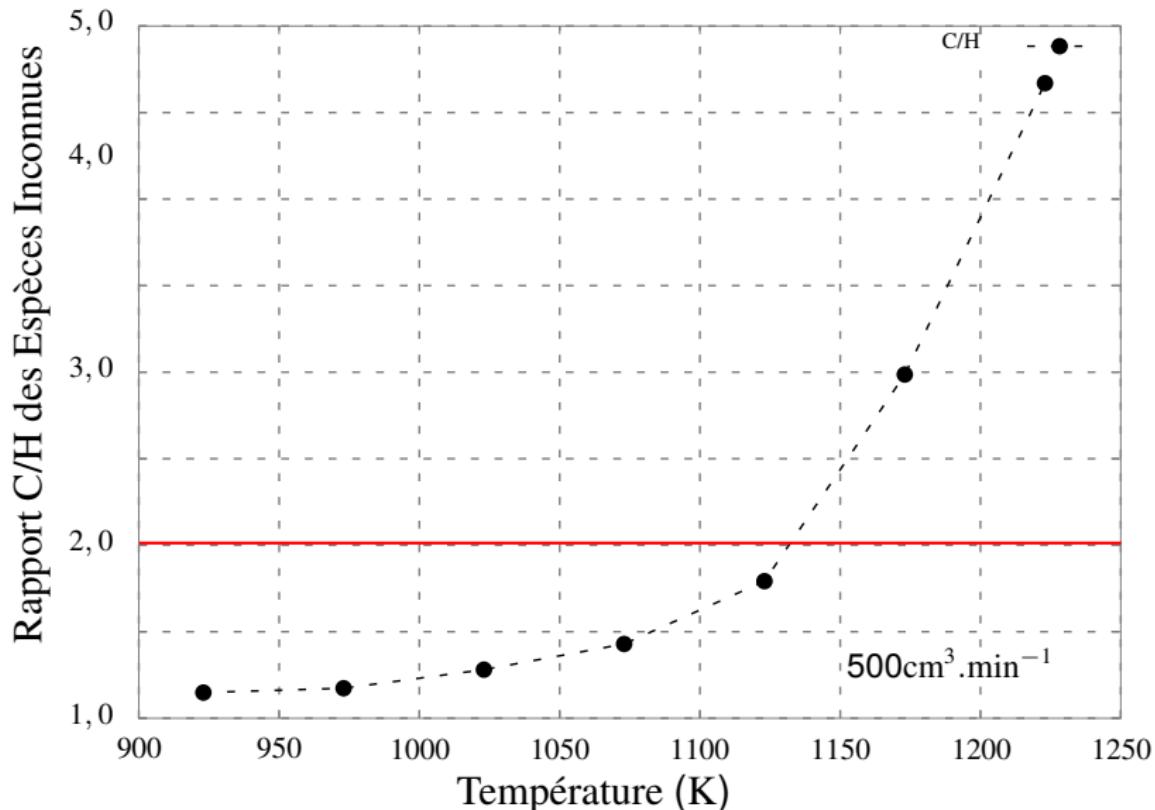
Chromatographie en Phase Gazeuse

Localisation du Carbone et de l'Hydrogène



Chromatographie en Phase Gazeuse

Rapport C/H Libre





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Traitements Thermochimiques

Traitements Thermochimiques Objectif et Conditions Employées

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- ▶ cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$
- ▶ nitruration : $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Enrichissement :

- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Diagramme Pseudo-Binaire – 16NiCrMo13

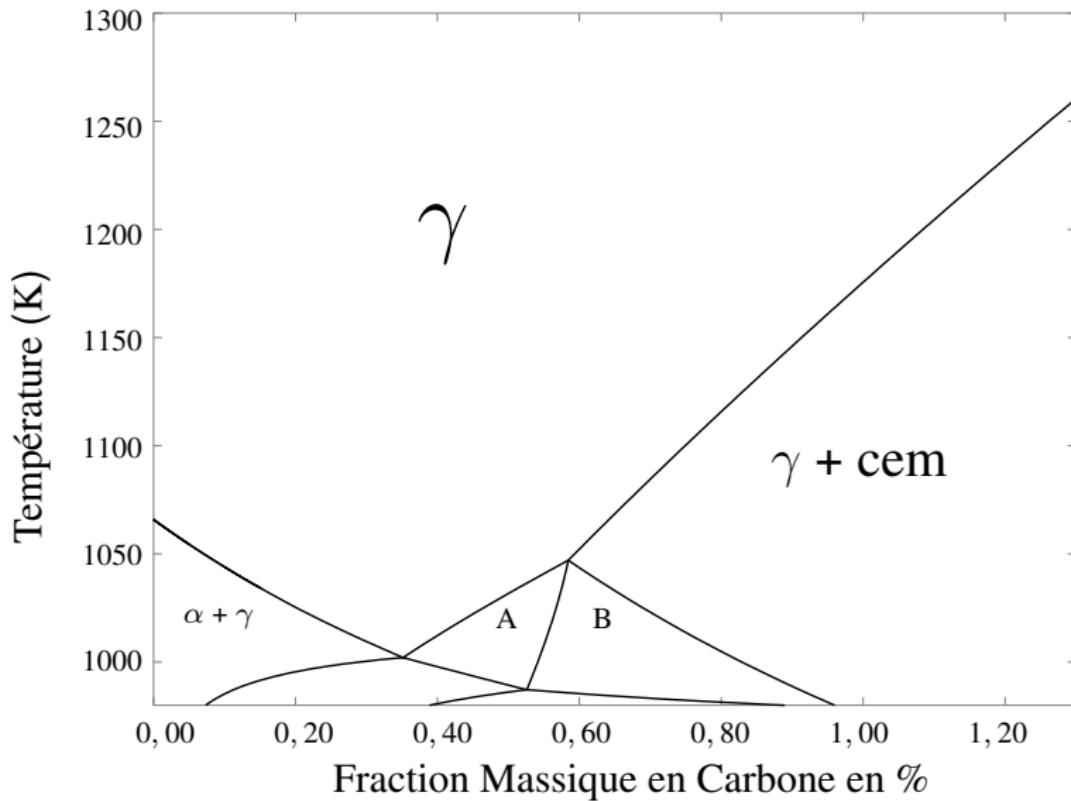
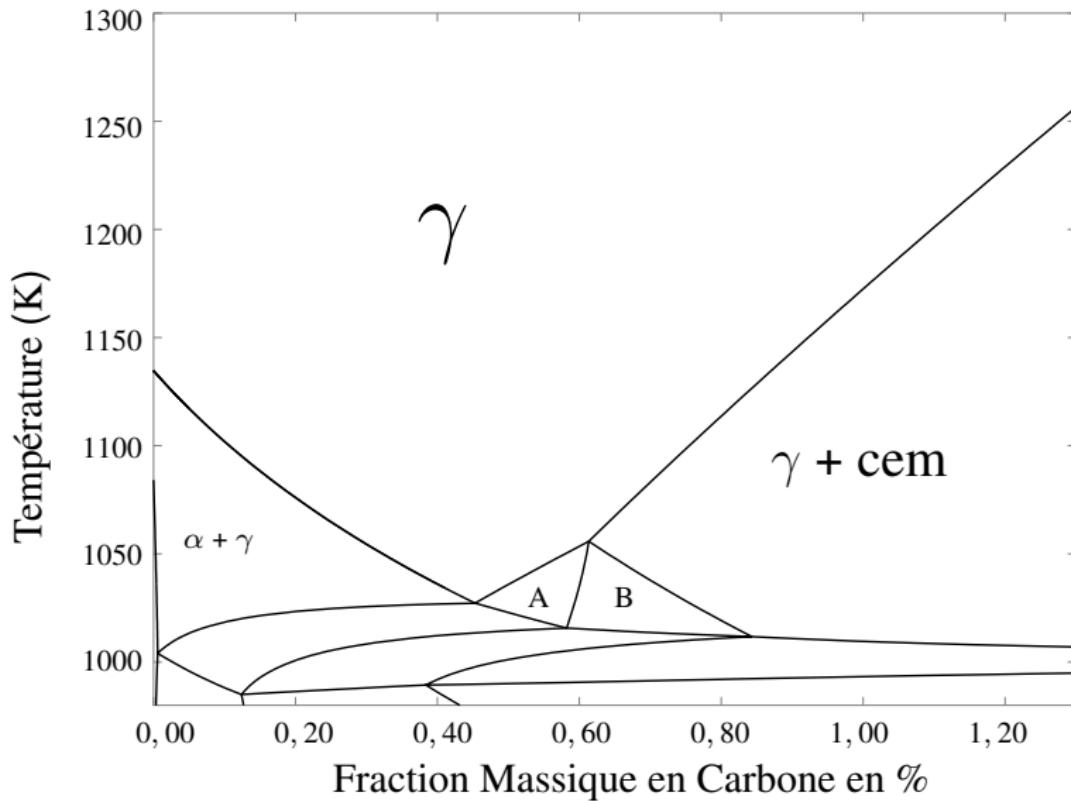
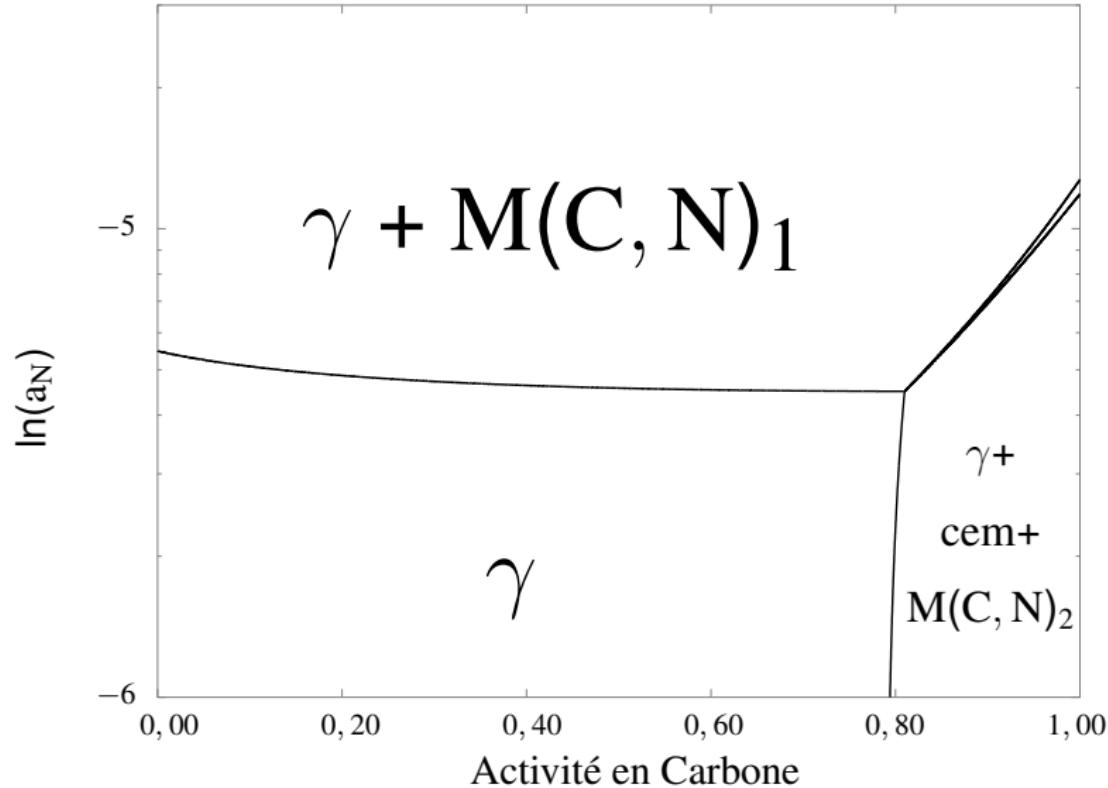


Diagramme Pseudo-Binaire – 23MnCrMo5



Coupe Isophlète – 16NiCrMo13 à 1143K



Traitements Thermochimiques

Notation Utilisée

N0 Nitruration

C0 Cémentation

CB Carbonitruration

T Trempé

R180 Revenu à 180°C pendant 69 heures

R300 Revenu à 300°C pendant 18 heures

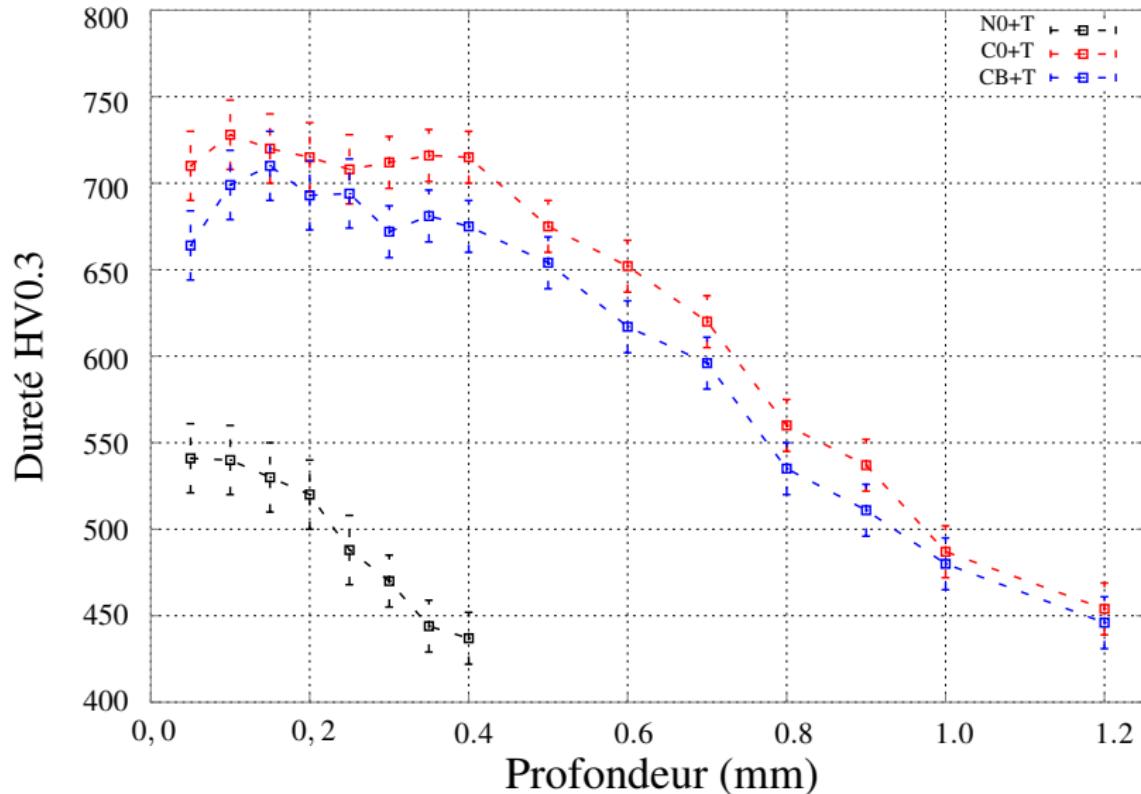


Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Réponse Métallurgique de l'Alliage 16NiCrMo13

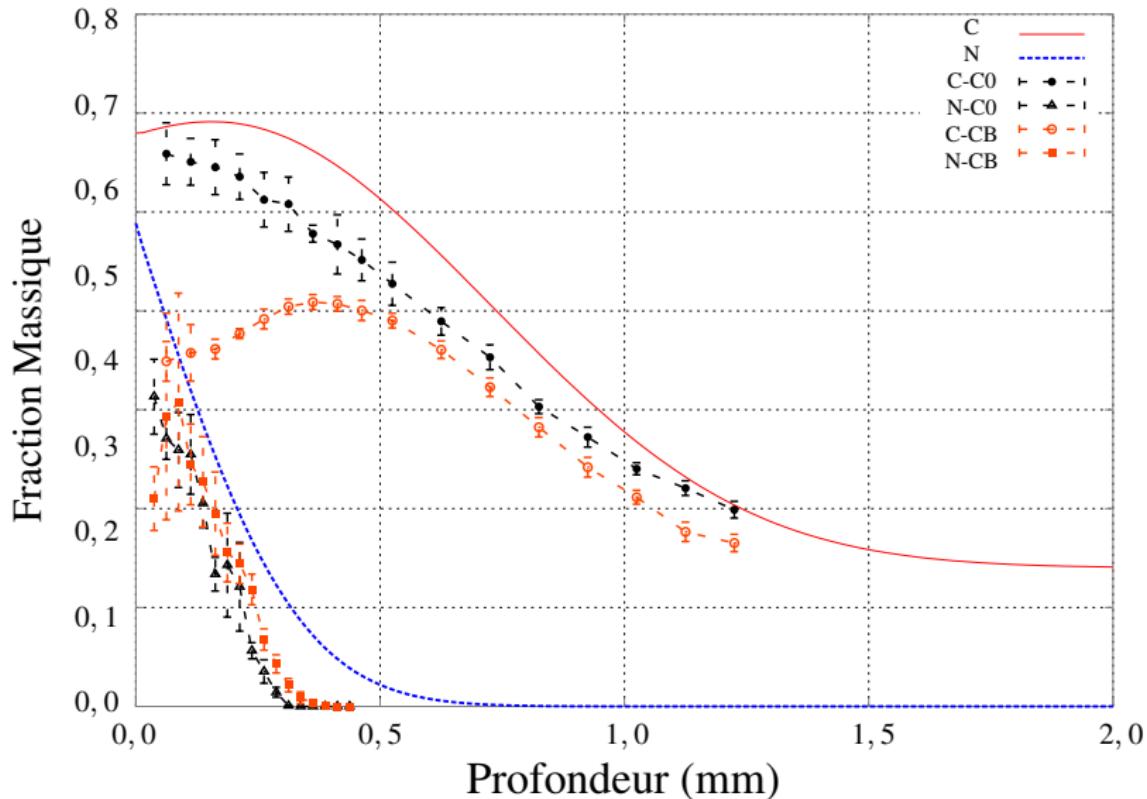
Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté après trempe



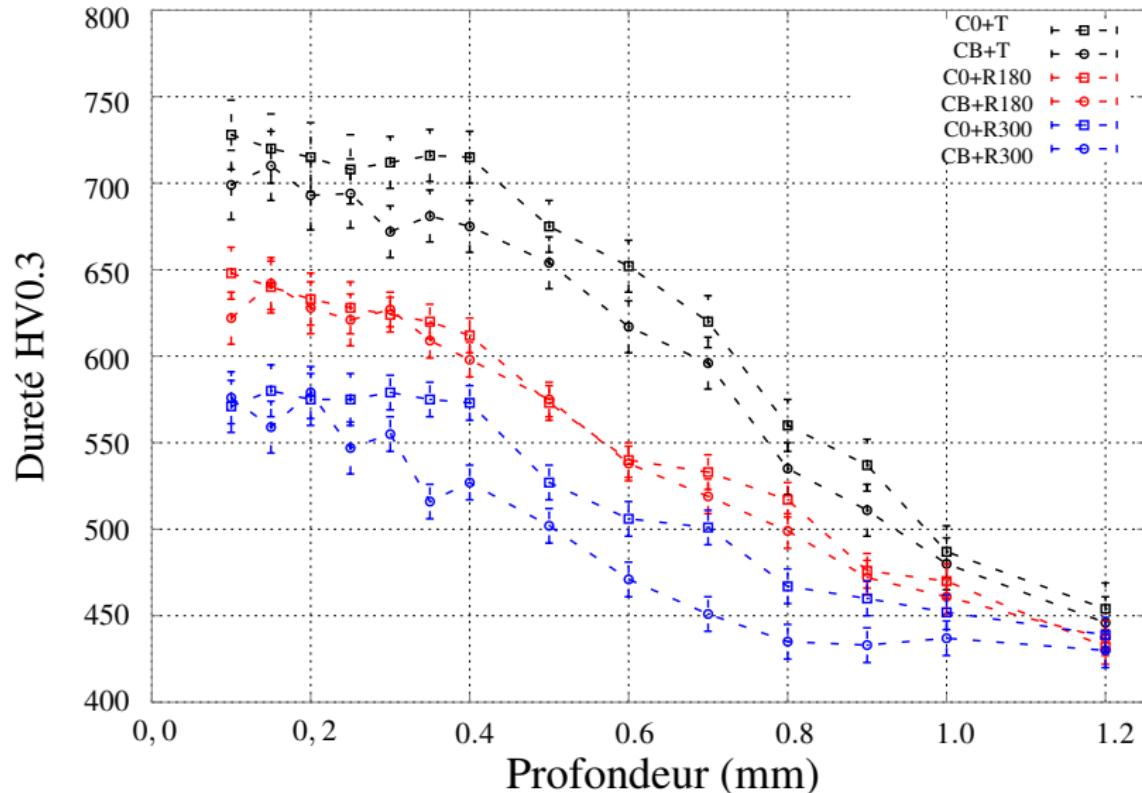
Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profils de Diffusion Obtenus



Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Comparaison Cémentation/Carbonitruration



Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Couches de Diffusion-Précipitation

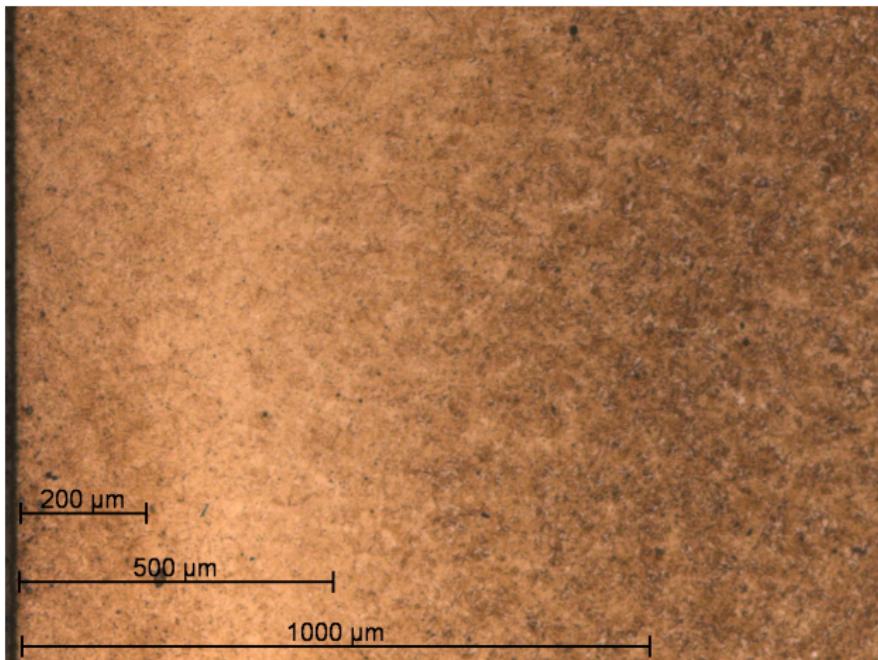


FIGURE: Augmentation de 100×.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Évolution Microstructurale

Évolution de la microstructure en fonction de la position après carbonitruration suivi de trempe à l'huile, passage par le froid et revenu à 300°C pendant 18 heures.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Évolution Microstructurale

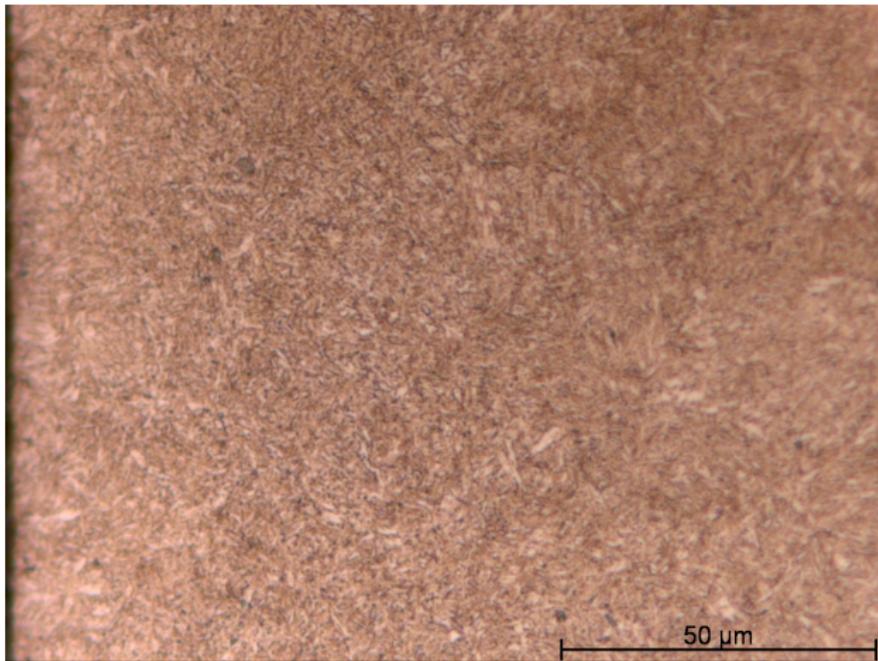


FIGURE: Surface. Augmentation de 1000×.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Évolution Microstructurale

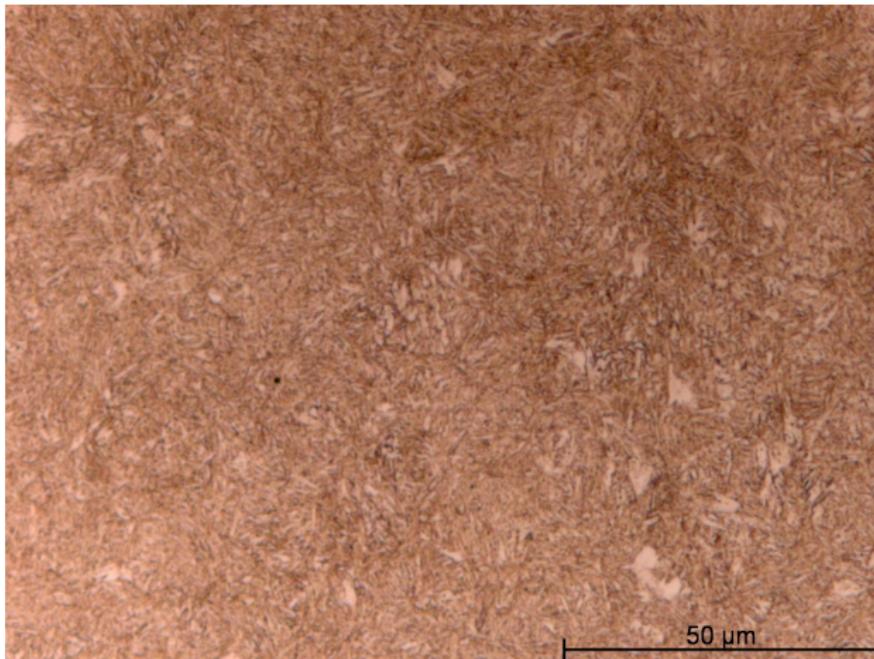


FIGURE: À 0,2 mm .Augmentation de 1000×.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Évolution Microstructurale

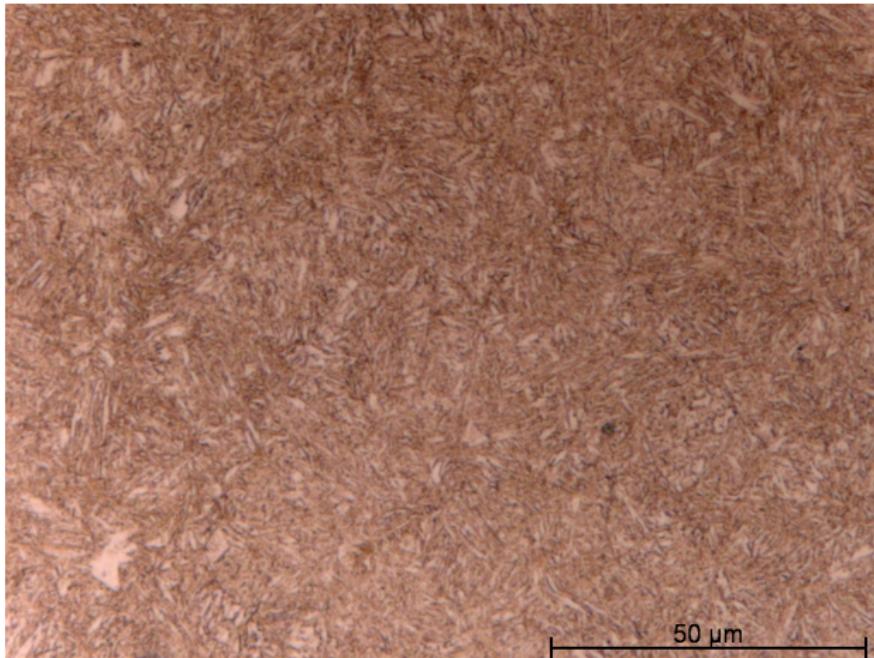


FIGURE: À 0,4 mm. Augmentation de 1000×.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Évolution Microstructurale

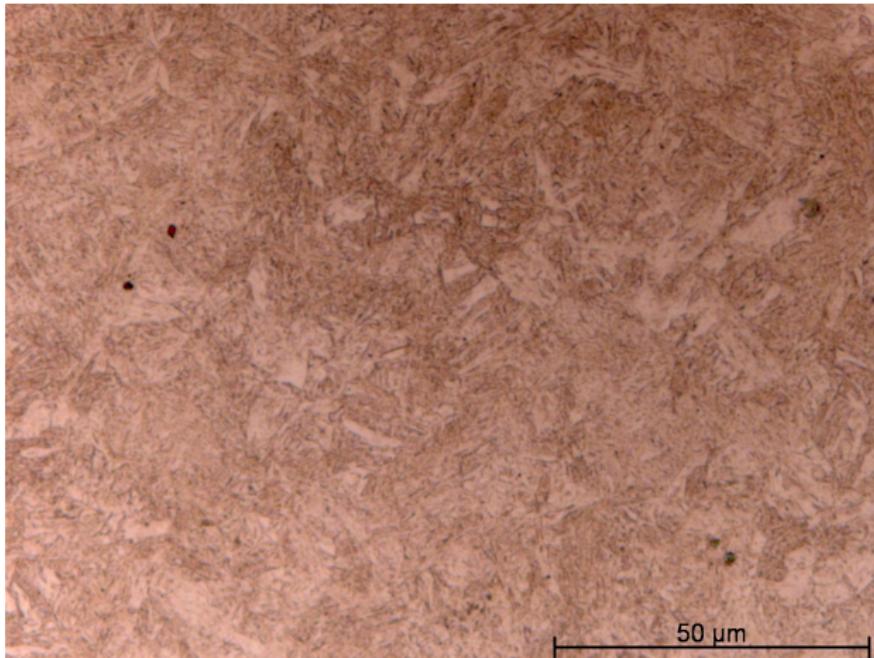
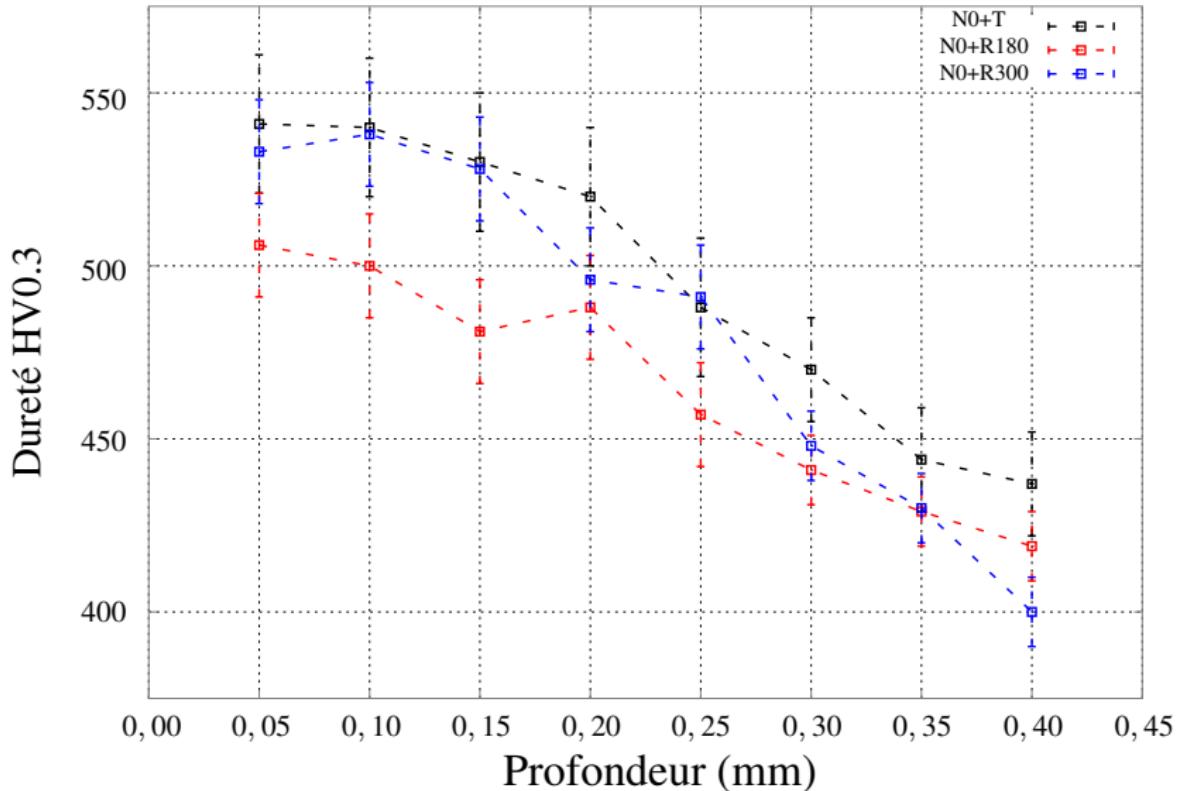


FIGURE: À 1,0 mm. Augmentation de 1000×.

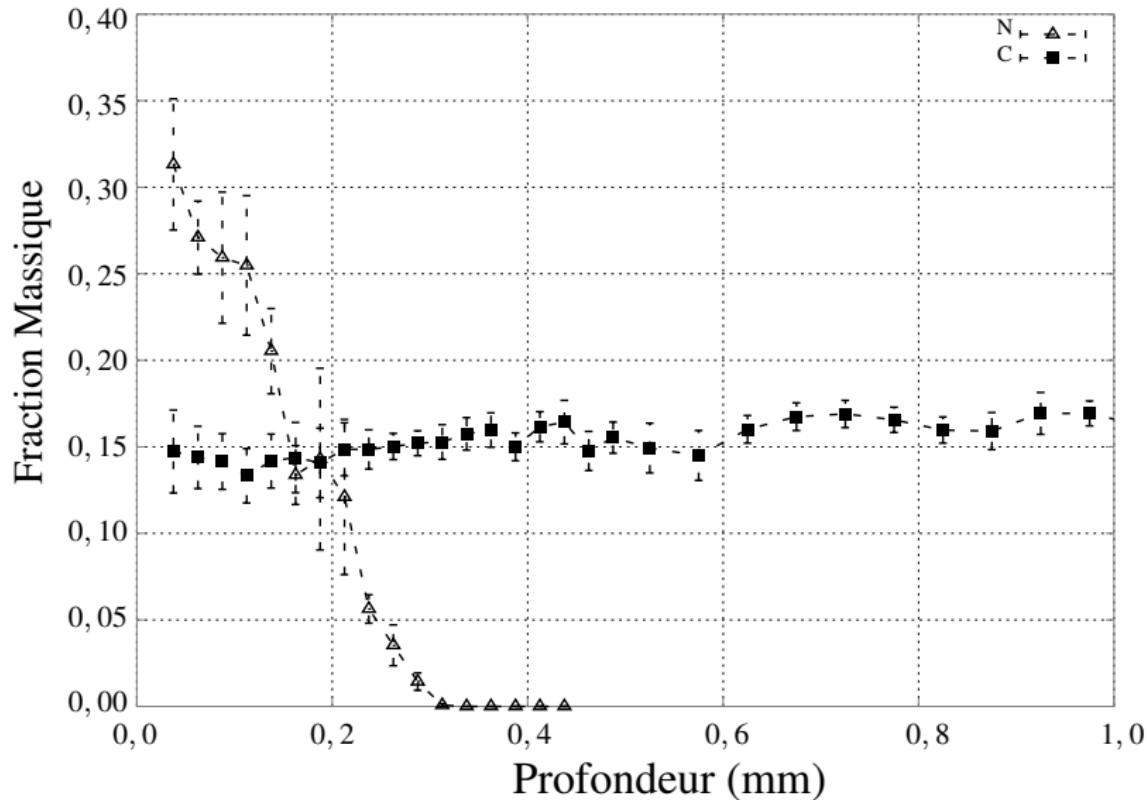
Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté – Nitruration



Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profil de Diffusion Obtenus – Nitruration



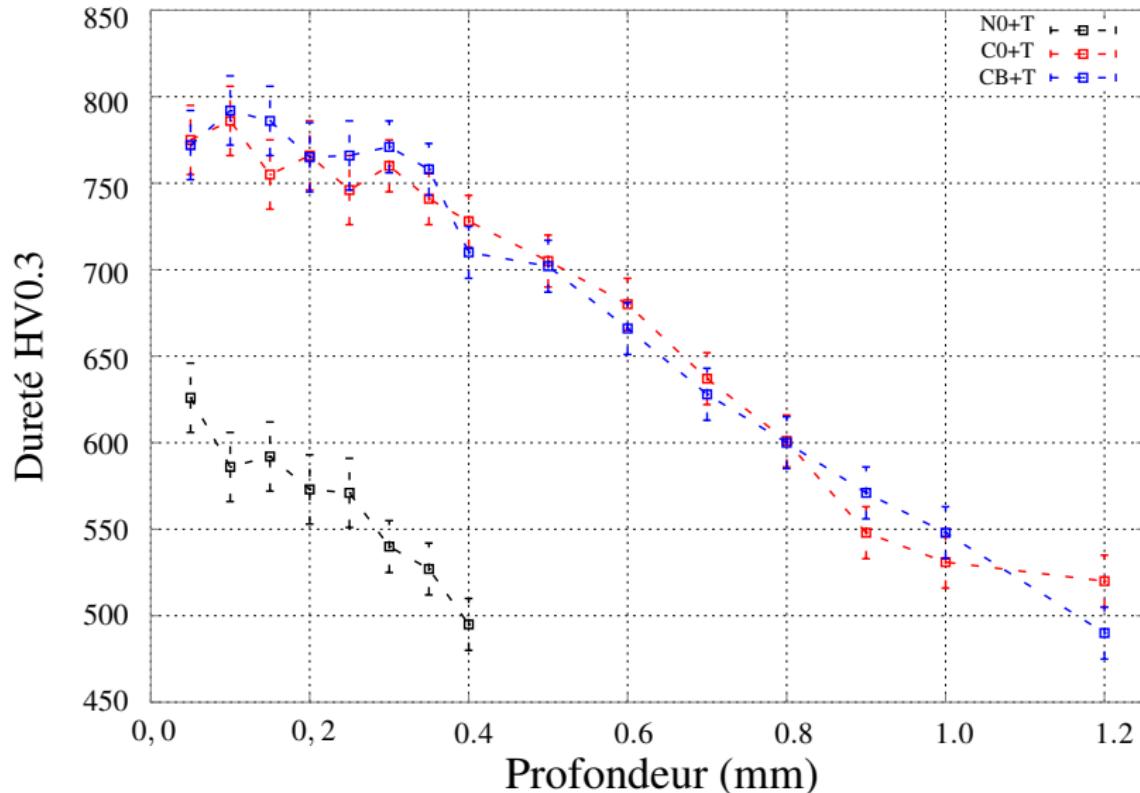


Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale
Réponse Métallurgique de l'Alliage 23MnCrMo5

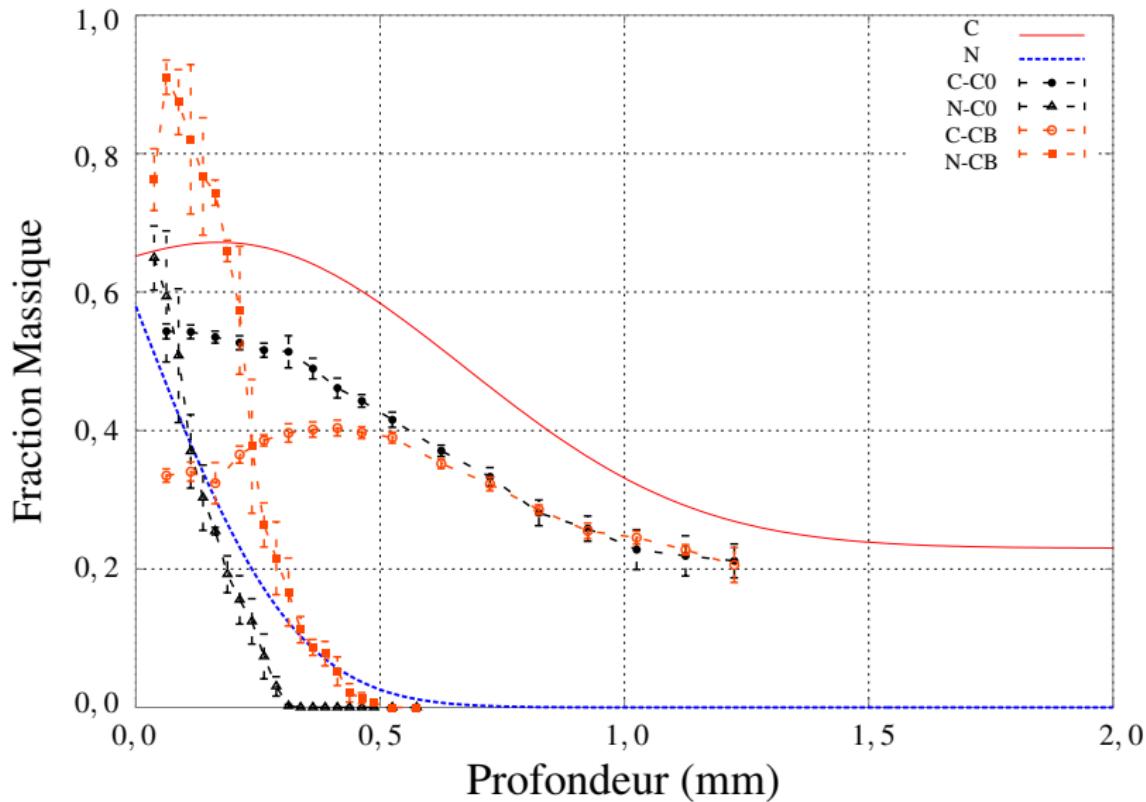
Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Filiations de Dureté après trempe



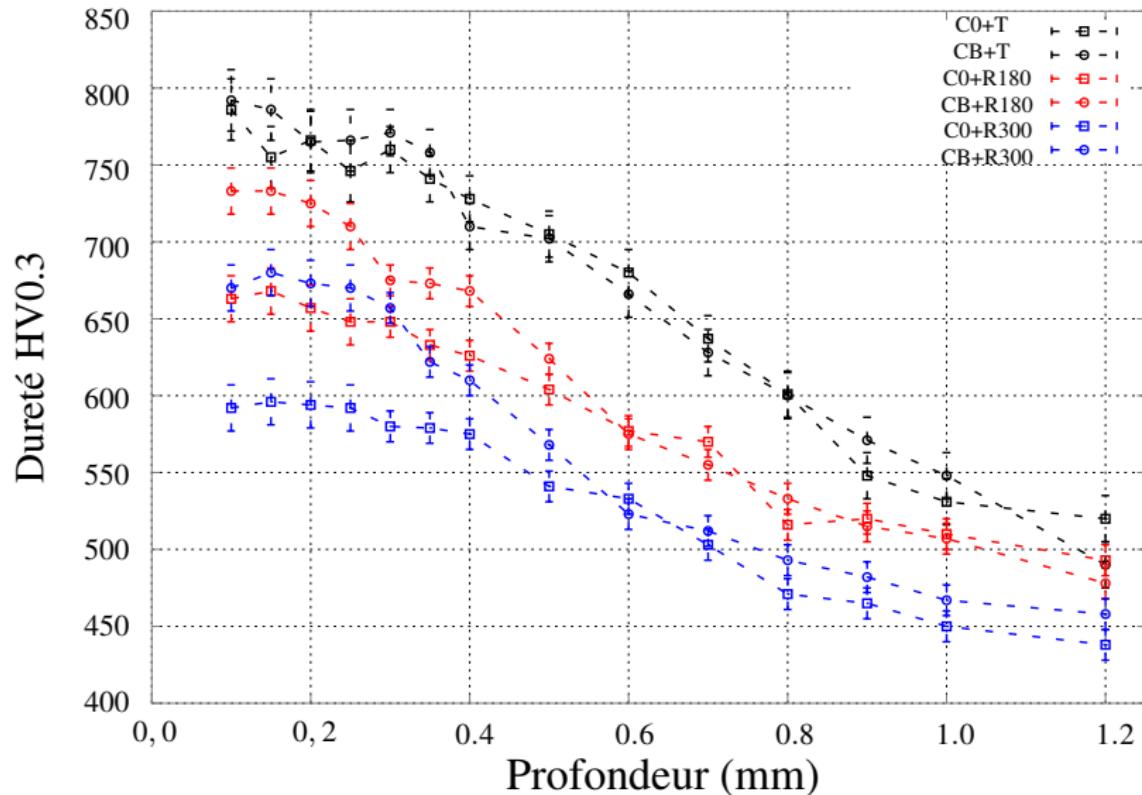
Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Profils de Diffusion Obtenu



Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Comparaison Cémentation/Carbonitruration



Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Évolution Microstructurale

**Évolution de la microstructure en fonction de la position
après carbonitruration suivie de trempe à l'huile.**

Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Évolution Microstructurale

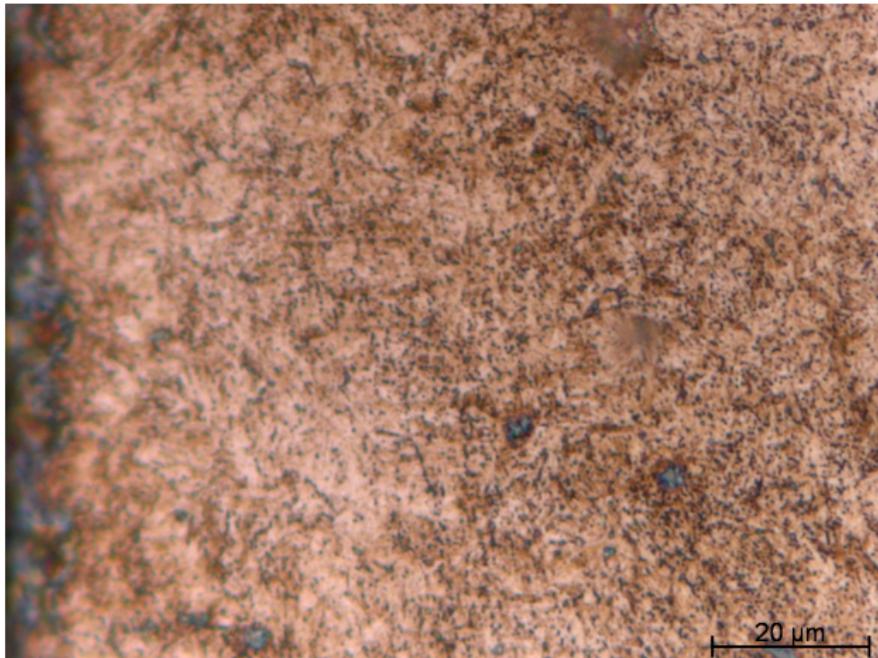


FIGURE: Surface. Augmentation de 1250×.

Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Évolution Microstructurale

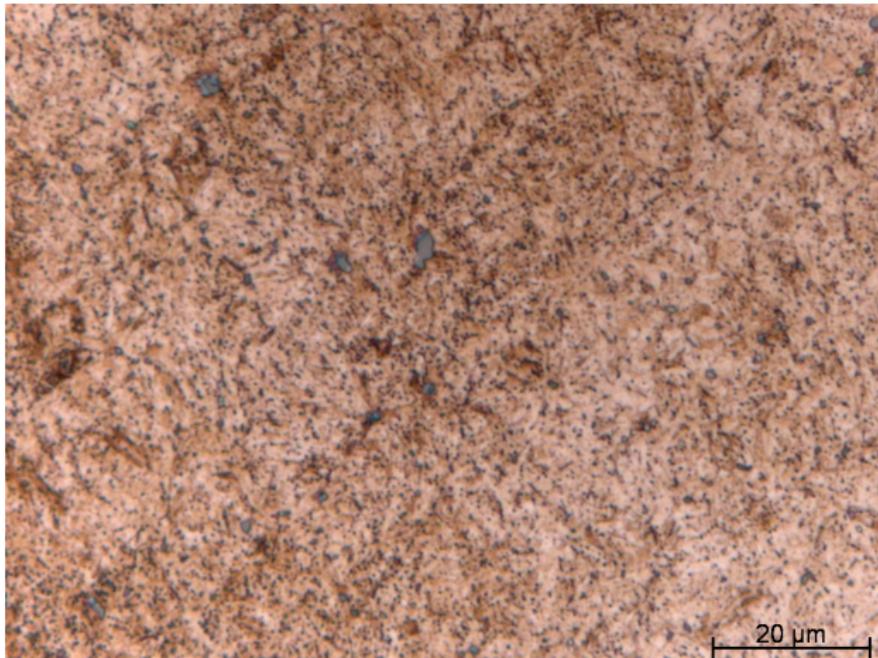


FIGURE: À 0,1 mm. Augmentation de 1250×.

Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Évolution Microstructurale

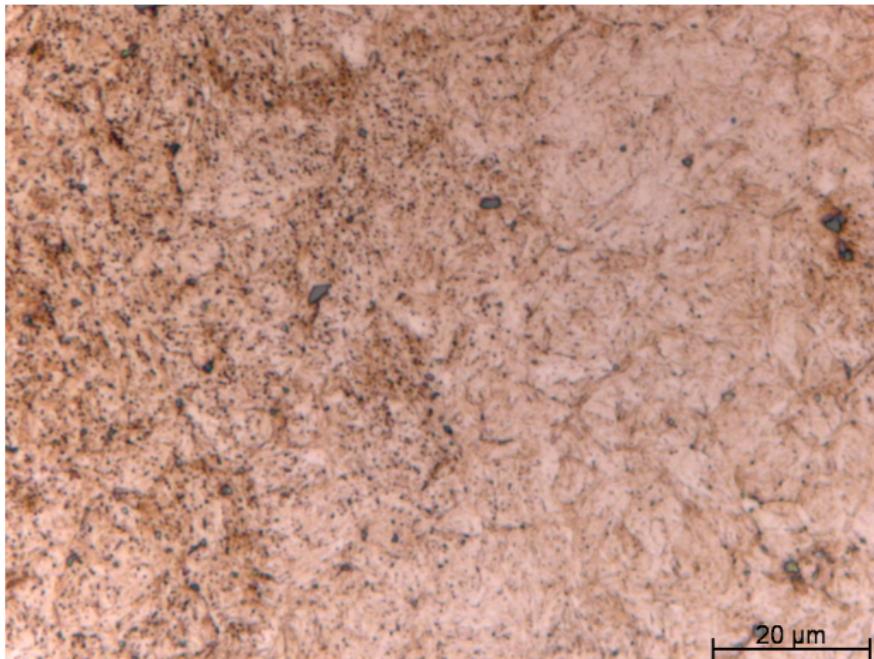


FIGURE: À 0,2 mm. Augmentation de 1250×.

Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Évolution Microstructurale

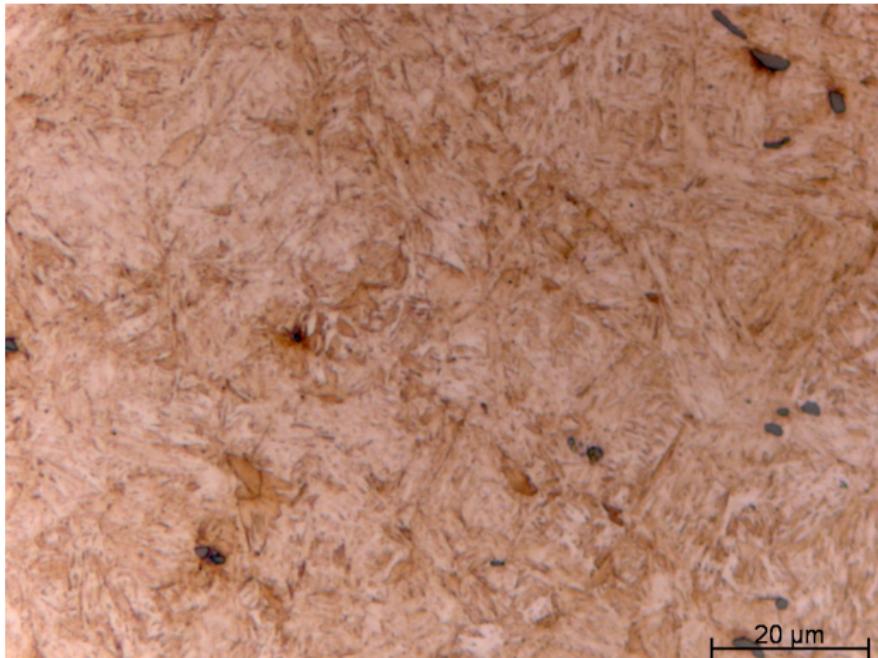
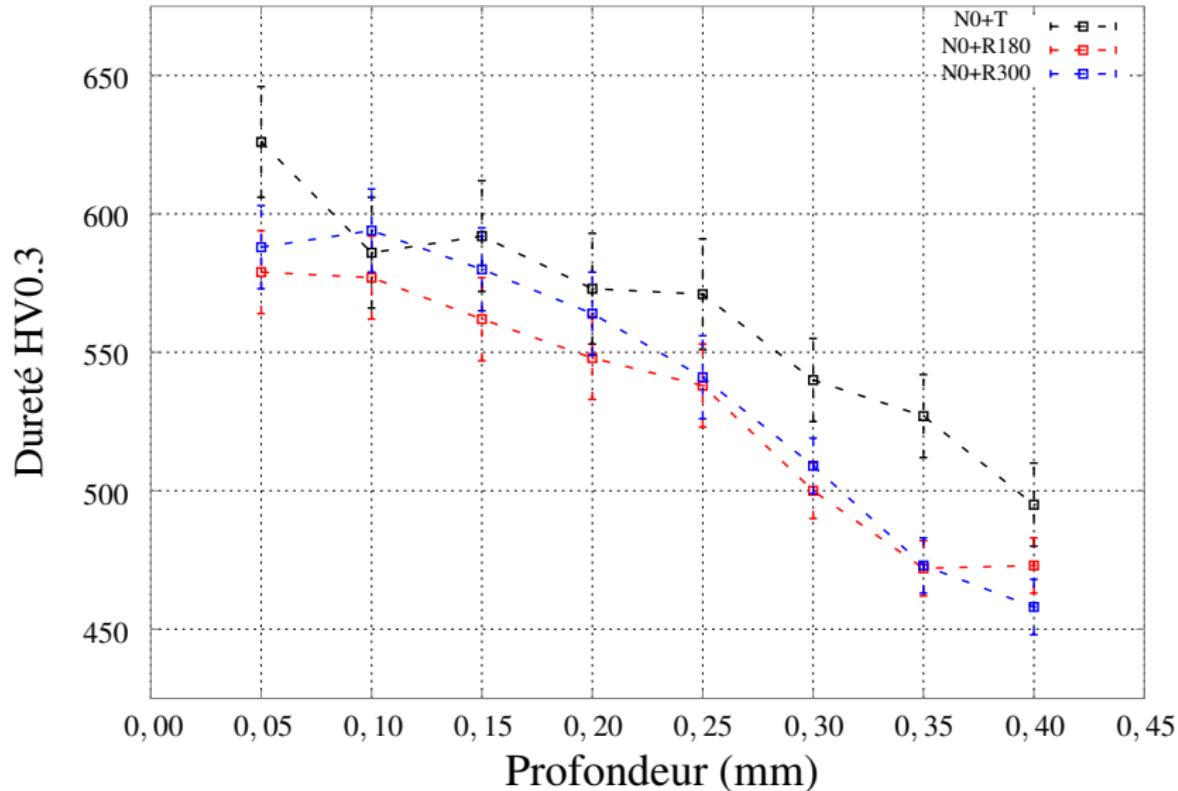


FIGURE: À 0,4. Augmentation de 1250×.

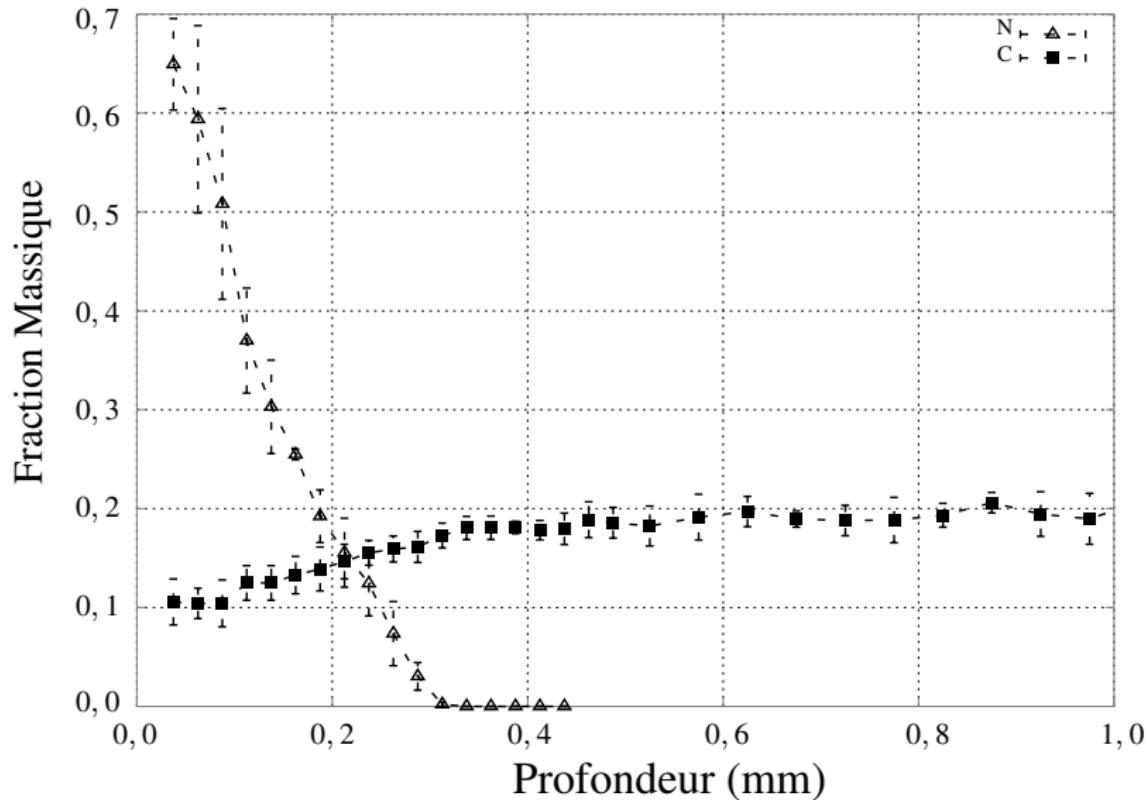
Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Filiations de Dureté – Nitruration



Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Profil de Diffusion Obtenus – Nitruration





Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

**Étude Expérimentale
Prise de Masse**

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Prise de Masse

Traitement	Prise de masse Mesurée $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Prise de masse Microsonde $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Prise de masse Simulée $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$
Carbonitruration	22,1	19,7	32,8
Cémentation	28,8	21,0	25,1
Nitruration	6,3	4,3	7,7

Traitements Thermochimiques — 23MnCrMo5

Prise de Masse

Traitement	Prise de masse Mesurée $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Prise de masse Microsonde $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	Prise de masse Simulée $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$
Carbonitruration	29,0	31,8	36,3
Cémentation	20,5	15,3	27,1
Nitruration	8,5	7,8	9,2



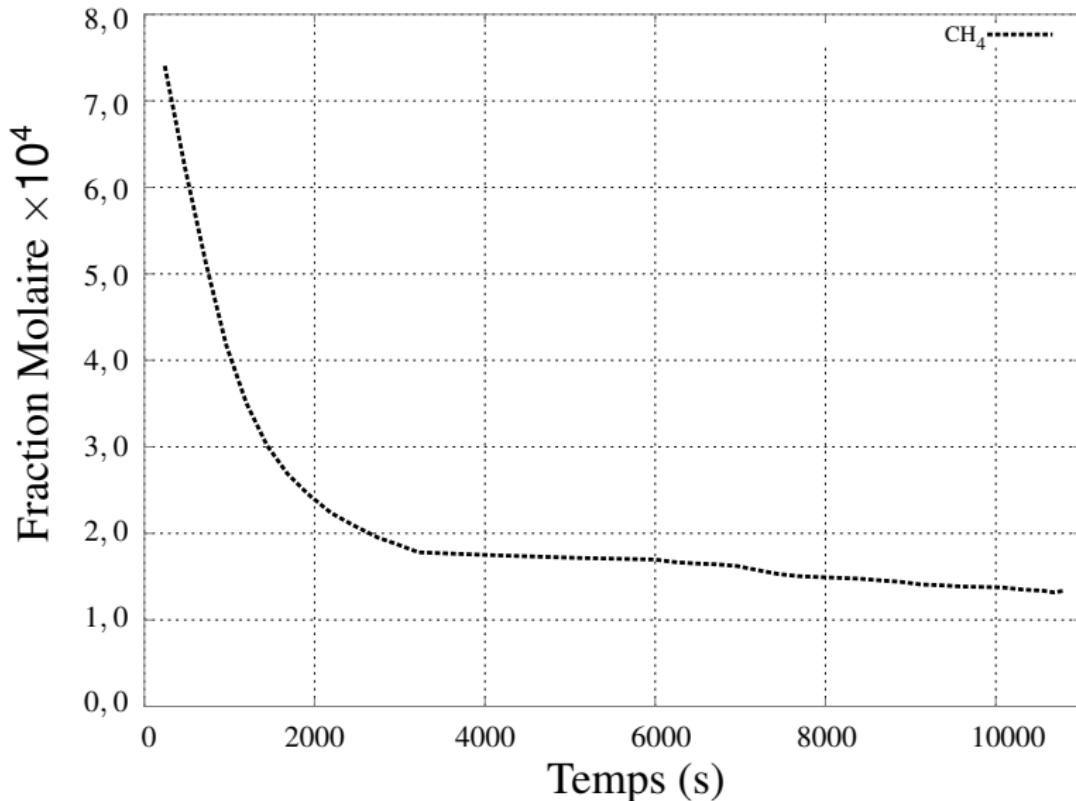
Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

**Étude Expérimentale
Décarburation Pendant la Nitruration**

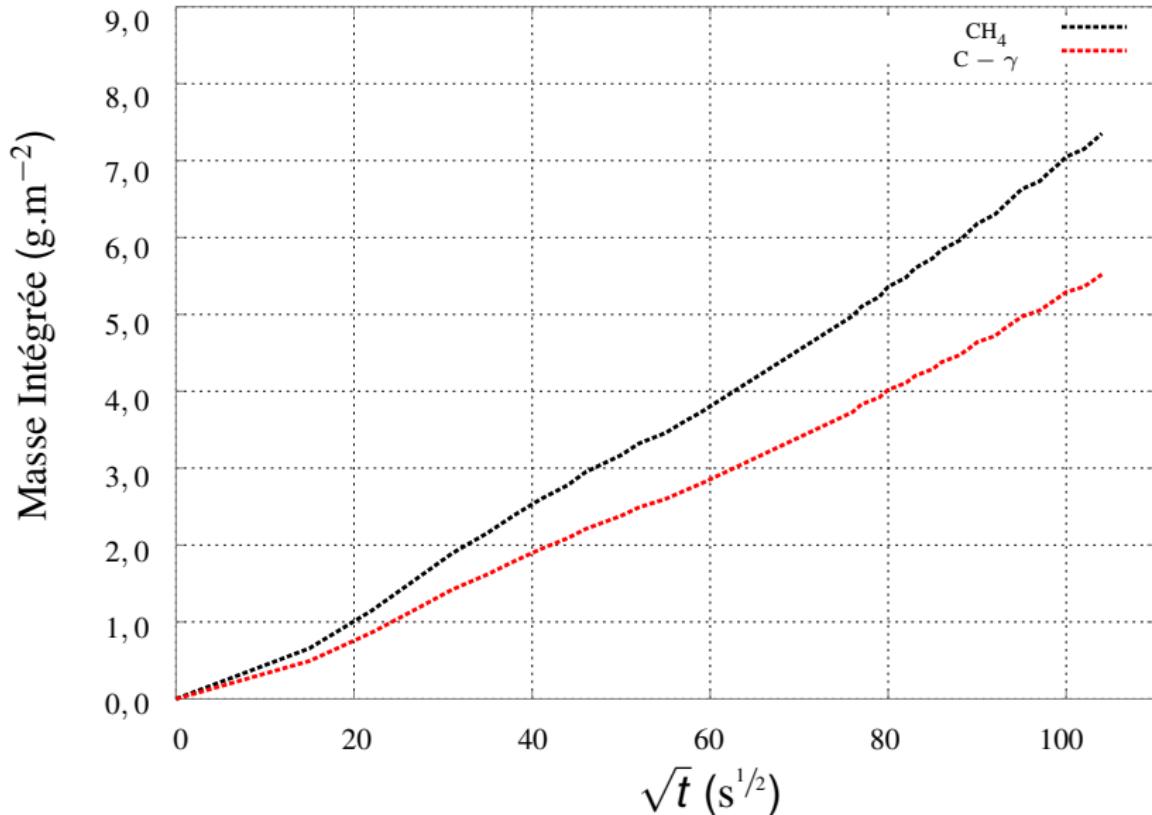
Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Production de Méthane



Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Intégration de la Masse





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse

Les Vitesses des Réactions Élémentaires

Soit une réaction du type :



À partir de la loi d'action de masse on peut montrer que les vitesses de réaction peuvent être exprimées par :

$$R = k_f c_A c_B - k_b c_C c_D \quad \text{où} \quad k_b = \frac{k_f}{K_c} \quad (4)$$

Ou dans le cas plus général dans un système contenant N_S espèces :

$$R_m = k_{f,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu'_{l,m}} - k_{b,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu''_{l,m}} \quad (5)$$

Les Taux des Réactions

Pour une espèce dans un système contenant N_R réactions simultanées, le bilan de production/consommation est donné par :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} q_m = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} C_m R_m \quad (6)$$

Ce qui nous permet d'écrire le système d'équations différentielles pour les fractions massiques Y_i des N_S espèces qui participent aux N_R réactions :

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho} \quad (7)$$

Les équations des espèces avec les dérivées des variables thermodynamiques indépendantes dans le problème et ses conditions aux limites et initiales forment un ensemble d'équations simultanées.

Solution des Modèles

Soit \mathbf{g} le vecteur des inconnus d'un système cinétique comprenant les variables thermodynamiques et les concentrations des espèces.

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \frac{\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n}{h} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \cdot \dot{\mathbf{g}}_{n+1} \quad (8)$$

Les valeurs de $\dot{\mathbf{g}}_{n+1}$ ne sont pas connus. On peut les estimer par à l'aide d'une expansion limité d'ordre un :

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \dot{\mathbf{g}}_n + \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|_n \cdot (\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \quad (9)$$

Si l'on arrange ces expressions, on obtient :

$$\mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \left[\mathbf{I} - h \cdot \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|_n \right]^{-1} \cdot \dot{\mathbf{g}}_n \quad (10)$$



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse Modèle Cinétique Réduit

Modèle Cinétique Réduit

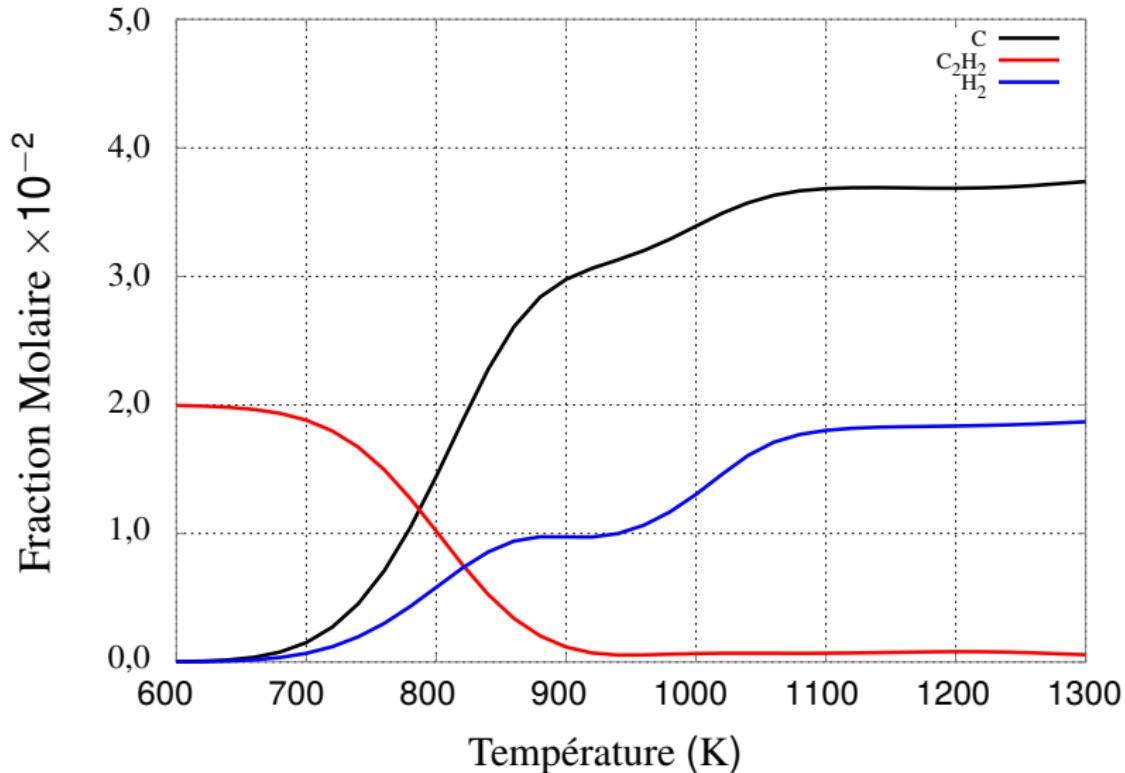
Tableau: Modèle cinétique simplifié de la pyrolyse de l'acétylène selon Graf⁵.

No.	Réaction	Taux de réaction	A _i	E _i
01	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	$r_1 = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^{0,36}$	$4.40 \times 10^{+03}$	103.0
02	$1 \text{ C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}_2$	$r_2 = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^{0,50}$	$3.80 \times 10^{+07}$	200.0
03	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ CH}_4$	$r_3 = k_3 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{0,35} \cdot [\text{H}_2]^{0,22}$	$1.40 \times 10^{+05}$	150.0
04	$2 \text{ CH}_4 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2$	$r_4 = k_4 \cdot [\text{CH}_4]^{0,21}$	$8.60 \times 10^{+06}$	195.0
05	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ C} + 1 \text{ H}_2$	$r_5 = k_5 \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_2]^{1,90}}{1 + 18 \cdot [\text{H}_2]}$	$5.50 \times 10^{+06}$	165.0
06	$2 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_4\text{H}_4$	$r_6 = k_6 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,60}$	$1.20 \times 10^{+05}$	120.7
07	$1 \text{ C}_4\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_2$	$r_7 = k_7 \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,75}$	$1.00 \times 10^{+15}$	335.2
08	$1 \text{ C}_4\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	$r_8 = k_8 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,30} \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,60}$	$1.80 \times 10^{+03}$	64.5
09	$1 \text{ C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ C} + 3 \text{ H}_2$	$r_9 = k_9 \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_6]^{0,75}}{1 + 22 \cdot [\text{H}_2]}$	$1.00 \times 10^{+03}$	75.0

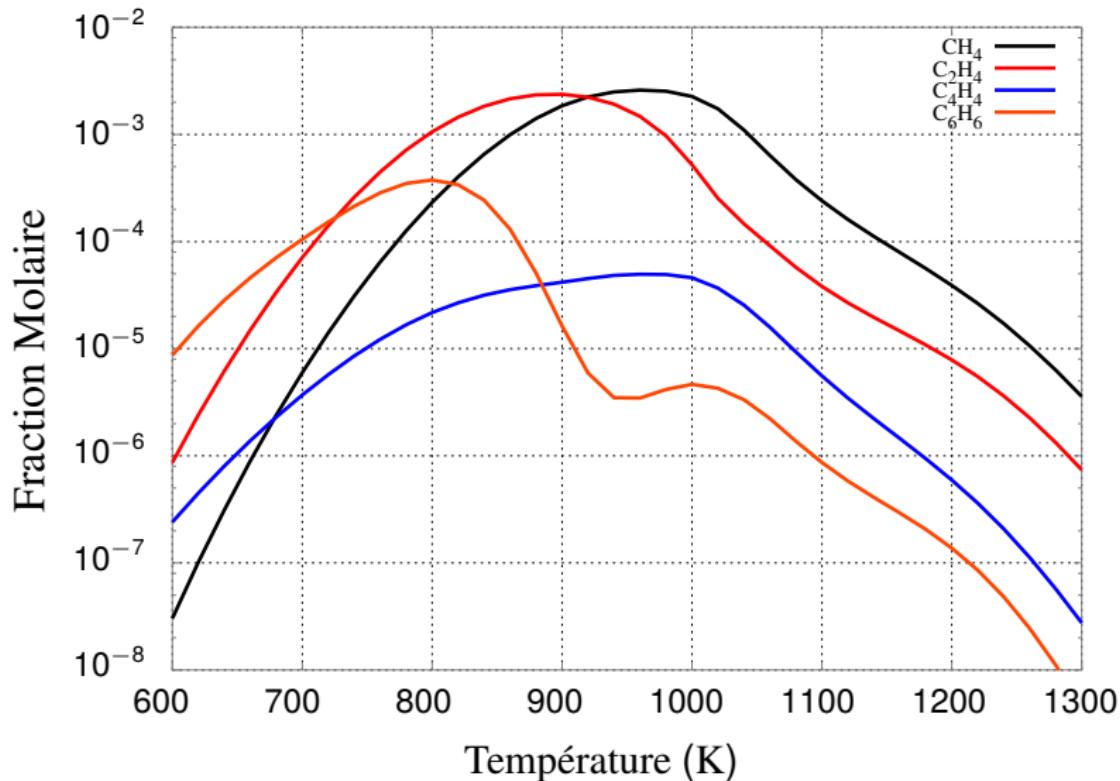
$$[A_i] = (\text{mol/m}^3)^\gamma \text{s}^{-1}$$

$$[E_i] = \text{kJ/mol}$$

Rôle de la Température Espèces Majoritaires



Rôle de la Température Espèces Minoritaires





Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse Modèles de Mélange

Modèles de Mélange

Prédiction de la Conversion⁴

Modèle de Mélange + *DTS* + Données Cinétiques

Micro-ségrégation complète

Chaque élément de gaz évolue indépendamment dans l'enceinte du réacteur et le produit en sortie est obtenu directement à partir d'une moyenne des évolutions cinétiques pondérées par la *DTS*.

Micro-mélange complet

Le gaz qui arrive à chaque instant dilue tous les « volumes élémentaires » du réacteur comme dans un *RPA* et le produit en sortie doit être calculé en couplant les équations cinétiques à la *DTS*.

Utilisation des Données de DTS

Réacteur avec Profil de Température

Tableau: Comparaison entre mesures expérimentales et simulation cinétique intégrée à la *DTS* avec une distribution hypothétique de température pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$. Dans cette simulation $\Delta T = 20\text{K}$, $L_e = 50\text{mm}$, $L_c = 60\text{mm}$ et $L_d = 100\text{mm}$.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
S.D.	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Prochaines Démarches

Prochaines Démarches

- ▶ Solution du modèle cinétique détaillé de pyrolyse de l'acétylène et de l'ammoniac,
- ▶ étude expérimentale des mécanismes de surface de décomposition/formation des hydrocarbures à pression atmosphérique,
- ▶ étude des atmosphères à base d'hydrocarbures et d'ammoniac à basse pression,
- ▶ suivi de prise de masse des échantillons métalliques avec différentes atmosphères à base d'hydrocarbures et d'ammoniac à basse pression,
- ▶ étude de la réponse métallurgique des alliages choisis,
- ▶ mise au point du modèle cinétique-hydrodynamique avec *Fluent*^{1,2}.



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Références

Références I

1. 2012, *ANSYS FLUENT Theory Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
2. 2012, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
3. ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI et B. SUNDMAN. 2002, « Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science », *CALPHAD*, vol. 26, n° 2, p. 273–312.
4. FOGLER, H. S. 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences.
5. GRAF, F. 2007, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).

Références II

6. KHAN, R. U. 2008, *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
7. NORINAGA, K., O.DEUTCHMANN et K. J. HÜTTINGER. 2006, « Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons », *Carbon*, vol. 44, p. 1790–1800.
8. ROUESSAC, F. et A. ROUESSAC. 2007, *Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2^e éd., Wiley.

Contact

Walter Dal'Maz Silva
walter.dal-maz-silva@univ-lorraine.fr