

Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages

16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : Modélisation et Procédés

W. DAL'MAZ SILVA

27 Janvier 2016

ENCADRANTS

T. BELMONTE

J. DULCY

- 1 Résumé des avancements
- 2 Nouveaux résultats
 - Cémentation à partir des hydrocarbures
 - Pyrolyse des précurseurs
 - Microscopie en transmission
- 3 Simulation de la diffusion
 - Concepts et application
 - Code développé
- 4 Prochaines démarches

Résumé des avancements

Modèle de Norstrom

Dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids.

Traitement cryogénique

Cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote en ébullition.

Effet du revenu

Chute en dureté moins importante pour la carbonitruration – comparée à la cémentation – dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration.

Résumé des avancements Aspects procédés

Avancement de la pyrolyse du C₂H₂

À 1173 K la décomposition de l'acétylène est supérieure à 80%.

Principaux produits gazeux

Le méthane, l'éthylène et le dihydrogène : fractions faiblement dépendant du débit pour les conditions employées.

Bilan matière

Moins de 20% du carbone injecté est récupéré à la sortie du réacteur, cependant plus de 80% de l'hydrogène est détecté : formation de suie et des HAP.

Nouveaux résultats

Nouveaux résultats

Cémentation à partir des hydrocarbures

Cémentation à partir des hydrocarbures

Prise de masse : simulations vs. expériences

Précuseur C_2H_2 dilué de 0,5% à 1,0% en volume dans N_2 .

Température : 1173 K.

Conditions aux limites de Fourier prenant compte du temps pour établir l'état stationnaire dans le réacteur.

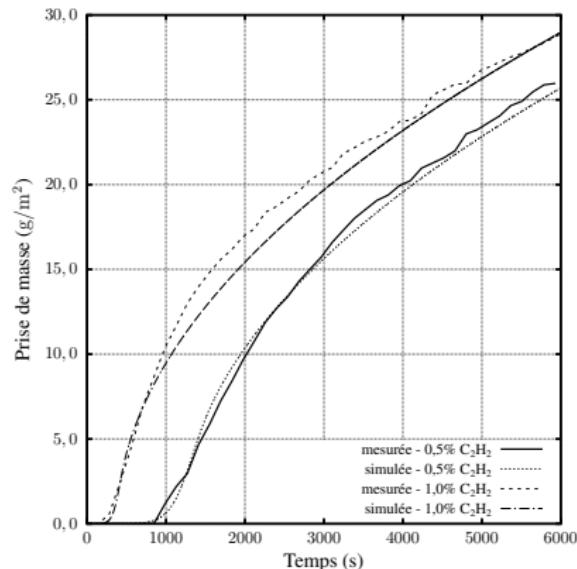
Condition de Fourier

$$J_s = h \times (C_\infty - C_s)$$

C_∞ : phase gazeuse

C_s : interface

Simulations vs. expériences



Le suivi des hydrocarbures pendant le traitement montre :

- ▶ pour 0,5% de C_2H_2 à l'entrée, jusqu'à 45% du carbone injecté est récupéré en sortie,
- ▶ en augmentant le C_2H_2 à 1,0%, la fraction en carbone détectée est de l'ordre de 40% de celle injectée.

Concernant les prises de masse :

- ▶ par rapport à la masse en carbone injectée au cours du traitement, la masse prise par l'échantillon soumis à l'atmosphère contenant 0,5% de C_2H_2 représente 13%,
- ▶ cependant, pour l'enrichissement réalisé avec une fraction molaire de 1,0% en acétylène, ce rapport vaut 7%.

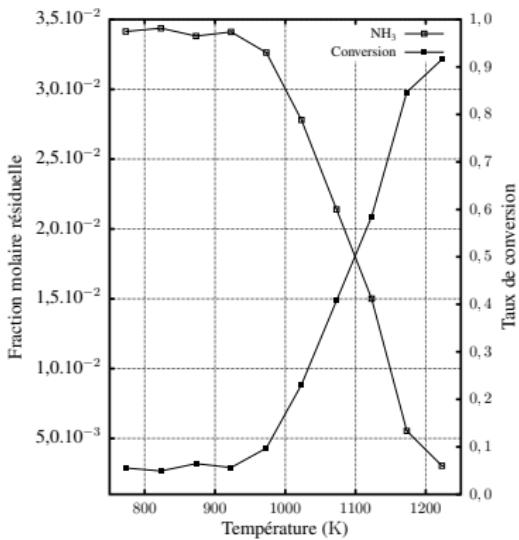
Nouveaux résultats

Pyrolyse des précurseurs

Pyrolyse des précurseurs

Décomposition de l'ammoniac

Suivi du NH₃



Atmosphère sous un débit total de $415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ avec composition $0,24 \text{ N}_2 - 0,72\text{H}_2 - 0,04\text{NH}_3$.

Potentiel de nitruration $K_N = 10^{-2}$ cohérent avec les concentrations en azote mesurées en surface (0,7-0,9% en poids pour l'alliage 23MnCrMo5).

Pour l'alliage 16NiCrMo13, la présence de Ni favorise la conversion aux produits finaux ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) et introduit une résistance chimique de transfert de matière.

Pyrolyse des précurseurs

Modèle global de pyrolyse du C₂H₂

Modèle de micro-mélange completⁱ, k=1.5 et n=2.7ⁱⁱ :

$$\frac{dc_i}{dt} = - \left[kc_i^n + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right]$$

Cette expression avec les paramètres de la littérature et les distributions de temps de séjour pour le réacteur employé conduisent à :

Débit cm ³ min ⁻¹	Mesurée × 10 ³	Simulée × 10 ³	Rapport
250	3,67	3,01	0,82
500	4,25	4,18	0,98
1000	6,96	5,54	0,80

i. Chemical Engineering Science 11 (1959) 1-15.

ii. Carbon 44 (2006) 1790-1800.

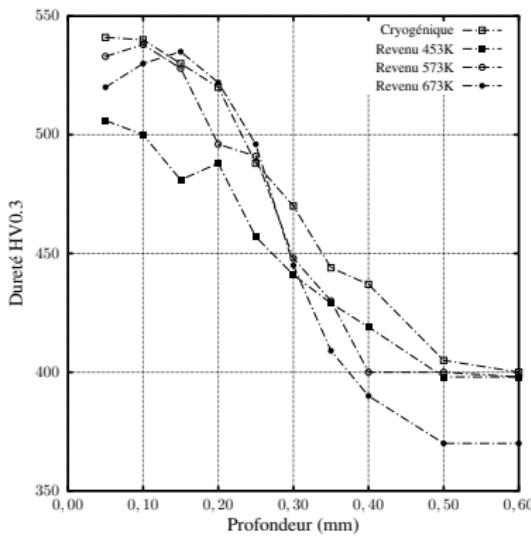
Nouveaux résultats

Microscopie en transmission

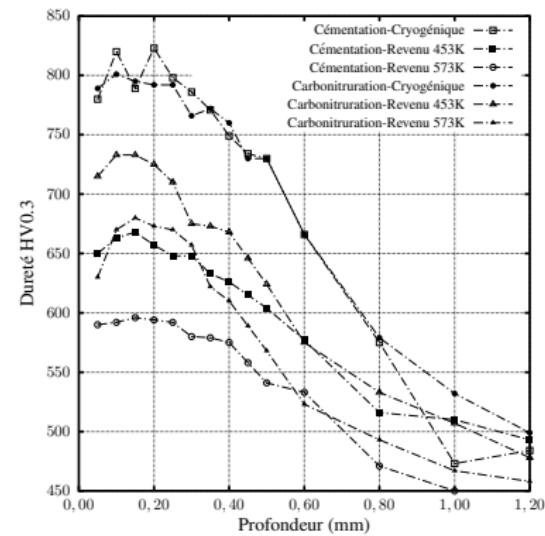
Microscopie en transmission

Motivation pour les analyses

16NiCrMo13 – nitruration



23MnCrMo5



Comparaison entre des échantillons trempés et trempés-revenus :

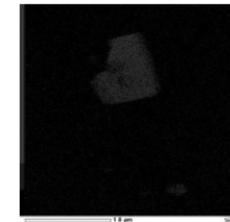
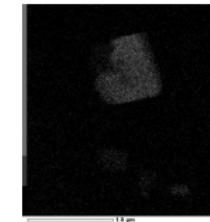
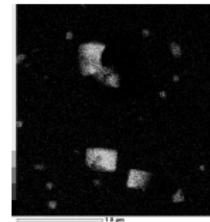
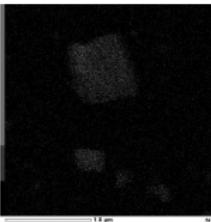
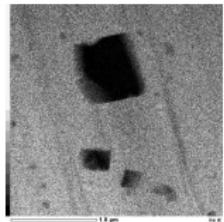
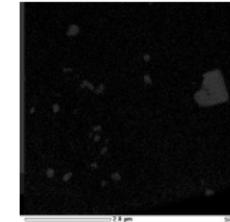
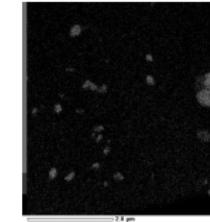
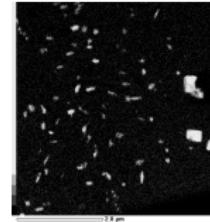
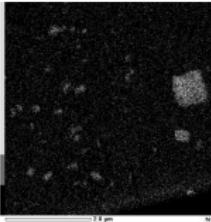
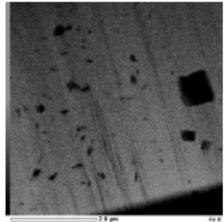
- ▶ 16NiCrMo13 nitruré trempé et trempé-revenu à 453 K et à 573 K,
- ▶ 16NiCrMo13 carbonitruré trempé-revenu à 573 K,
- ▶ 23MnCrMo5 carbonitruré trempé et trempé-revenu à 573 K.

Analyses en mode transmission (TEM), diffraction d'électrons, transmission en balayage (STEM), micro-analyse chimique (EDS) et spectroscopie électronique des pertes d'énergie (EELS).

Lames préparées par FIB et attaque électrolytique.

Nouveaux résultats Précipités formés en haute température

Carbonitruration : alliage 23MnCrMo5



Fe

N

Cr

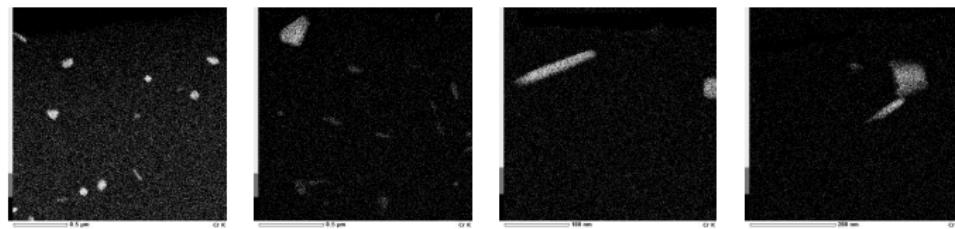
Mn

Si

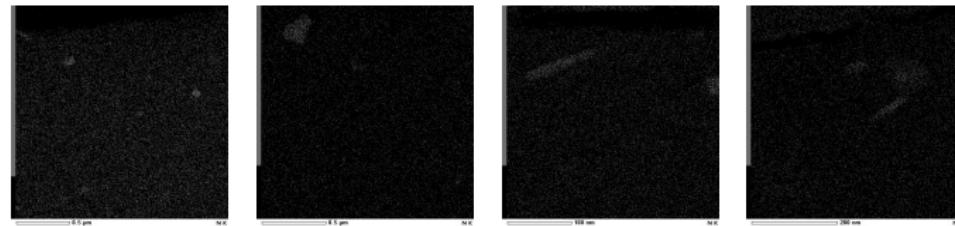
Nouveaux résultats Précipités formés en haute température

Nitruration : alliage 16NiCrMo13

Cr



N



Alliage 23MnCrMo5 :

- ▶ précipités de composition MN (CrN) et MnSiN_2 ⁱⁱⁱ,
- ▶ fraction surfacique des précipités de l'ordre de 4,5-6,0% associé à un pourcentage massique en azote de 0,80%.

Alliage 16NiCrMo13 :

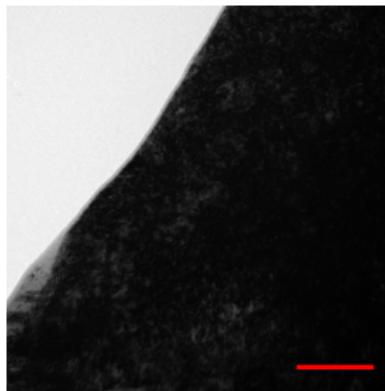
- ▶ juste des précipités de composition MN (CrN),
- ▶ fraction surfacique de l'ordre de 1,5-2,5% liée à un pourcentage massique en azote de 0,25%.

iii. J. of Alloys and Compounds 658 (2016) 832-838.

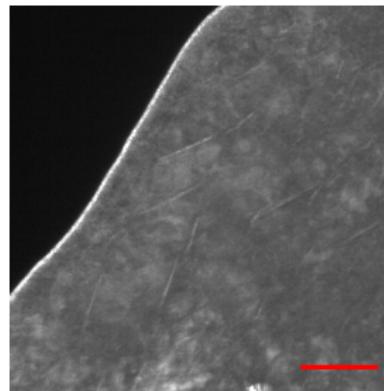
Nouveaux résultats

Nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

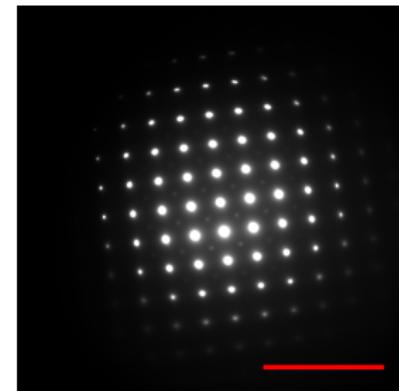
Après trempe : identification des précipités Fe_{16}N_2 .
Axe de zone [001].



BF. Échelle 100 nm



DF. Échelle 100 nm

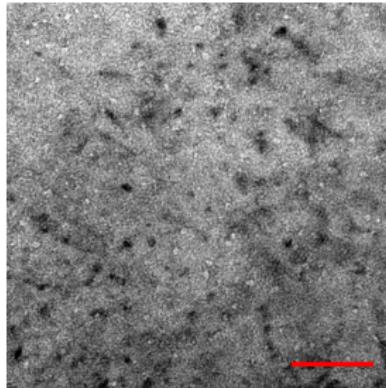


Diffraction. Échelle 20 1/nm

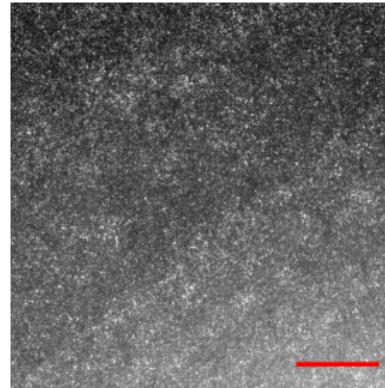
Nouveaux résultats

Nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

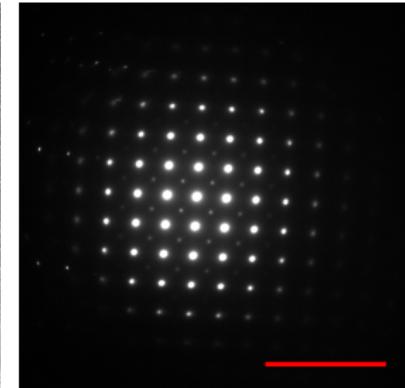
Après revenu à 573 K : identification des précipités Fe_{16}N_2 .
Axe de zone [001].



BF. Échelle 20 nm



DF. Échelle 20 nm



Diffraction. Échelle 20 1/nm

Nouveaux résultats Nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

Les précipités Fe_{16}N_2 sont déjà présents après trempe.

Deux types de morphologies ont été identifiés :

- ▶ des précipités aciculaires avec quelques nanomètres d'épaisseur et environ 100 nm selon l'axe principal et
- ▶ des précipités de moins de 5 nm observés à haute résolution (HRTEM) après revenu à 573 K.

Ces précipités sont connus dans la littérature pour des alliages Fe–N^{IV}.

La suite des investigations vise à confirmer l'absence de la deuxième morphologie observée dans les échantillons nitrurés et trempés – des lames supplémentaires sont en cours de préparation.

Simulation de la diffusion

Simulation de la diffusion

Concepts et application

Condition de Dirichlet

Concentration constante – phase d'enrichissement :

$$C_s = C_{s,0}$$

Condition de Neumann

Flux nul – phase de diffusion :

$$J_s = 0$$

Condition de Fourier

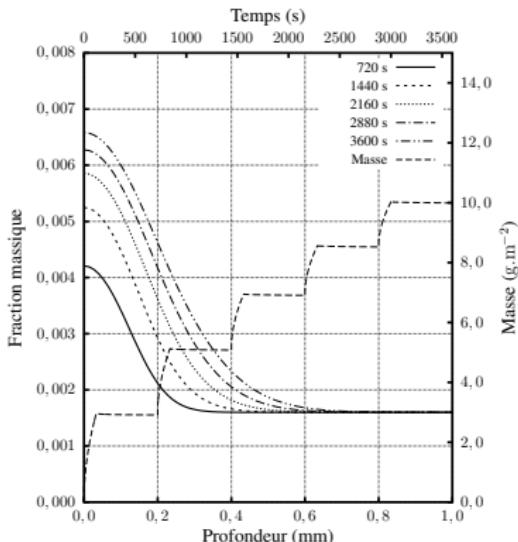
Flux variable – enrichissement en régime chimique :

$$J_s = h \times (C_\infty - C_s)$$

Simulation de la diffusion

Enrichissement pulsé

Cémentation pulsée



Exemple d'application : cémentation pulsée.

Cinq pulses d'enrichissement de 120 s chacun (Dirichlet) suivis d'une période de diffusion à flux nul de 600 s (Neumann).

Le calcul permet l'obtention des profils en carbone au cours du temps mais aussi la prise de masse nécessaire pour valider les analyses par thermogravimétrie.

Simulation de la diffusion

Code développé

Il s'agit d'une bibliothèque de fonctions dans la langage C++.

L'utilisateur doit d'abord définir le domaine 1-D (plaque ou cylindre) et ensuite fournir les conditions aux limites.

Les fractions massiques initiales peuvent être constantes (comme dans l'exemple à droite) ou des profils déjà développés.

Après initialisation on définit des étapes de traitement et finalement tourne le calcul.

```
reinitialize();  
  
real_t C = 0.0016;  
real_t N = 0.0000;  
  
// epaisseur [m]  
set_length(4.0e-03L);  
  
// temperature [K]  
set_temperature(1173.0L);  
  
// fractions massiques  
set_initial_carbon(C);  
set_initial_nitrogen(N);  
  
// initialiser  
initialize();
```

```
// Condition pour enrichissement en carbone
step_t carbon; // creer nouvelle condition
carbon.set_boundary(species_t::carbon,           // element
                     boundary_t::dirichlet, // type
                     0.01L);              // valeur
carbon.initialize();

// Creer solver et faire avancer 120.0 s
xdiffusion carburize; // creer solver
carburize.compute(species_t::carbon,           // element
                  carbon,                 // step_t
                  120.0,                  // avancer
                  "time_0.dat");          // enregistrer
```

Prochaines démarches

Activité	Durée Prévue
Analyse par microscopie électronique en transmission des précipités et indexation des résultats.	en cours - 01/2016
Finalisation de la publication Mat. Sci. Eng. A	en cours - 01/2016
Finalisation de la publication J. Anal. Appl. Pyrolysis	en cours - 02/2016
Mesure par spectroscopie infrarouge (processus de surface).	01/2016 - 03/2016
Modélisation des processus de surface.	01/2016 - 05/2016
Suivi de pyrolyse à basse pression par chromatographie (C_2H_2 et NH_3).	02/2016 - 04/2016
Essais de carbonitruration à basse pression.	02/2016 - 04/2016
Simplification des modèles cinétiques pour emploi en simulation CFD.	01/2016 - 05/2016
Rédaction de publications à partir des résultats obtenus.	en cours - 10/2016

Merci de votre attention!

Pour plus d'informations :

walter.dalmazsilva@irt-m2p.fr

www.irt-m2p.fr

Passarelle de l'innovation

