



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Rapport d'avancement de thèse pour la deuxième année

Institut Jean Lamour

Institut de Recherche Technologique : Matériaux, Métallurgie et Procédés

École Doctorale : Énergie Mécanique et Matériaux

par

Walter Dal'Maz Silva

**Mise au point de la carbonitruration
gazeuse des alliages 16NiCrMo13 et
23MnCrMo5 : modélisation et procédés**

Livré le 19 février 2016.

Jacky DULCY

Thierry BELMONTE

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Directeur de Thèse

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| I Introduction et fondements théoriques 4 | |
| 1 Aspects procédés | 5 |
| 1.1 Contrôle des procédés thermochimiques gazeux | 7 |
| 1.1.1 Contrôle de l'étape de cémentation | 8 |
| 1.1.2 Contrôle de l'étape de nitruration | 11 |
| 1.1.3 Transport de matière à l'état solide | 14 |
| 1.1.4 Diffusion dans le système Fe–C–N | 15 |
| 1.2 Dynamique des réacteurs réels | 17 |
| 1.3 Cinétique des processus chimiques | 19 |
| 1.3.1 Processus homogènes : phase gazeuse | 20 |
| 1.3.2 Simplification des modèles cinétiques élémentaires | 25 |
| 2 Approche thermodynamique | 28 |
| 2.1 Thermo-Calc | 29 |
| 2.2 Systèmes Fe–C, Fe–N et Fe–C–N | 29 |
| 2.3 Aciers faiblement alliés | 31 |
| 2.3.1 Résultats de la littérature | 31 |
| 2.3.2 Alliages étudiés | 32 |
| 2.4 Formation des couches carbonitrurées | 34 |

| | |
|---|-----------|
| II Résultats expérimentaux | 38 |
| 3 Dynamique des traitements | 39 |
| 3.1 Système expérimental | 39 |
| 3.2 Dynamique du réacteur utilisé | 41 |
| 3.3 Cémentation à partir des mélanges CO + H ₂ | 45 |
| 3.4 Procédés à partir de l'ammoniac | 46 |
| 3.5 Procédés à partir des hydrocarbures | 48 |
| 3.5.1 Pyrolyse à la pression atmosphérique | 48 |
| 3.5.2 Cémentation à partir des hydrocarbures | 53 |
| 3.6 Conclusion | 56 |
| 4 Réponses mécaniques et métallurgiques | 57 |
| 4.1 Méthodes expérimentales | 57 |
| 4.1.1 Paramètres de traitement employés | 57 |
| 4.1.2 Caractérisation des échantillons | 59 |
| 4.2 Profils de diffusion et prise de masse | 59 |
| 4.3 Réponses mécaniques | 63 |
| 4.3.1 Réponse à la trempe | 63 |
| 4.3.2 Réponse au revenu | 66 |
| 4.3.3 Réponse à la nitruration | 67 |
| 4.4 Identification des précipités | 69 |
| 4.4.1 Alliage 23MnCrMo5 carbonitruré | 69 |
| 4.4.2 Alliage 16NiCrMo13 nitruré | 70 |
| 4.5 Conclusion | 74 |
| Conclusion générale | 75 |

| | |
|--|----|
| Bibliographie | 78 |
| Annexes | 88 |
| A Équation de la diffusion : méthode d'intégration | 89 |
| B Caractérisation des atmosphères | 91 |

Table des figures

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Température du point de rosée en fonction de la fraction massique en carbone à l'équilibre avec l'atmosphère pour le système Fe–C à 1173 K. Atmosphère 0,2 CO + 0,4 H ₂ | 10 |
| 1.2 | Diagrammes de potentiel de nitruration en fonction de la fraction massique en azote en surface dans les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. | 13 |
| 1.3 | Distribution cumulative de temps de séjour en fonction du temps réduit pour différents types de réacteur. | 19 |
| 2.1 | Diagrammes binaires des systèmes Fe–Fe ₃ C et Fe–N. Thermo-Calc ¹ , base de données SSOL2. | 30 |
| 2.2 | Diagrammes pseudo-binaires des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. Thermo-Calc ¹ , base de données SSOL2. | 33 |
| 2.3 | Coupes isothermes à 1173 K simulées à l'aide de Thermo-Calc ¹ . Lignes pleines obtenues à partir de la base de données SSOL2 et pointillées à partir de TCFE7. | 34 |
| 2.4 | Simulation de la consommation des éléments en solution solide et formation de nitrures à 1173 K. Thermo-Calc ¹ , base de données SSOL2. | 35 |
| 3.1 | Diagramme schématique du réacteur employé pour les traitements thermochimiques. | 40 |
| 3.2 | Densité de probabilité des distributions du temps de séjour non-normalisées en fonction du temps. Les conditions de débit et de température identifient les courbes. | 42 |
| 3.3 | Distributions du temps de séjour intégrées et normalisées en fonction du temps réduit θ . Les conditions de débit et de température identifient les courbes. | 44 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.4 | Température du point de rosée en fonction de la fraction massique en carbone à 1173 K à l'équilibre avec l'atmosphère de traitement. | 46 |
| 3.5 | Ammoniac résiduel et taux de conversion en fonction de la température de la zone chaude du réacteur. | 47 |
| 3.6 | Suivi des produits de pyrolyse de l'acétylène en fonction de la température de la zone chaude du réacteur. Les produits mesurés résultent des interactions entre le gradient de température et la $E(t_s)$ pour chaque débit. | 49 |
| 3.7 | Bilan de matière des espèces détectées à la sortie du réacteur et rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les espèces non-détectées. | 51 |
| 3.8 | Comparaison des profils de diffusion en carbone pour un enrichissement à concentration constante en surface simulé à l'aide de Dictra ² (avec les noms des alliages étudiés) – bases de données SSOL2 et MOBFE2 – et pour la solution de l'équation de diffusion en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson ³ pour des alliages Fe–C contenant des fractions en carbone équivalentes à celles des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. | 54 |
| 3.9 | Comparaison des profils de diffusion en carbone à partir des hydrocarbures (C_2H_2) avec des simulations de l'équation de diffusion en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson ³ pour des alliages Fe–C contenant des fractions en carbone équivalentes à la nuance 16NiCrMo13. | 55 |
| 4.1 | Profils de diffusion du carbone et de l'azote après 1 - cémentation, 2 - nitruration et 3 - carbonitruration. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques. | 62 |
| 4.2 | Profils de diffusion simulés comparés aux profils en carbone et azote obtenus lors de la cémentation et de la nitruration des alliages étudiés. Dans la figure, 1 - résultats expérimentaux, 2 - diffusion en système monophasé, 3 - solution en employant la méthode de Crank-Nicholson et 4 - diffusion/homogénéisation en système dispersé. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques. | 63 |
| 4.3 | Dureté après cémentation et carbonitruration suivies d'une trempe à l'huile et traitement cryogénique. « Littérature » désigne la dureté estimée à partir des données de Grange et al. ⁴ | 64 |

| | |
|---|----|
| 4.4 Dureté après trempe à l'huile et traitement cryogénique en fonction de la racine carrée de la somme des fractions molaires en carbone et en azote en solution solide juste avant trempe. Les données d'entrée pour l'azote sont issues de simulations à l'aide de Thermo-Calc ¹ | 65 |
| 4.5 Microstructure de l'alliage 16NiCrMo13 enrichie avec une fraction massive en carbone de 0,009 en surface après trempe à l'huile (température ambiante) et après traitement cryogénique. L'échelle en bas à droite représente une longueur de 200 µm. Microscope optique – augmentation de 200×. | 66 |
| 4.6 Dureté après cémentation et carbonitruration suivis soit d'un traitement cryogénique soit d'un revenu à 453 K ou à 573 K. | 67 |
| 4.7 Dureté après nitruration suivie soit par un traitement cryogénique, soit par un revenu à 453 K, à 573 K ou à 673 K. | 68 |
| 4.8 Cartographie chimique des raies K_{α} de quelques éléments identifiés dans les précipités formés à haute température dans l'alliage 23MnCrMo5 carbonitruré. Chaque image correspond à une région d'environ 16 µm ² | 69 |
| 4.9 Cartographie chimique des raies K_{α} du chrome et de l'azote dans les précipités formés à haute température dans l'alliage 16NiCrMo13 nitruré. Chaque image correspond à une région d'environ 2,6 µm ² | 71 |
| 4.10 Identification des précipités aciculaires de α'' ($Fe_{16}N_2$) dans l'alliage 16Ni-CrMo13 après trempe et traitement cryogénique. Axe de zone [001]. | 72 |
| 4.11 Identification des précipités aciculaires de α'' ($Fe_{16}N_2$) dans l'alliage 16Ni-CrMo13 après trempe et traitement cryogénique suivie d'un revenu à 573 K. Axe de zone [001]. | 73 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Composition nominale des alliages étudiés en pourcentage massique. | 28 |
| 3.1 | Temps caractéristiques du réacteur en fonction du chargement, température et débit. | 42 |
| 3.2 | Atmosphères pour les étapes de cémentation et de nitruration des traitements. | 45 |
| 3.3 | Comparaison entre les fractions molaires de C ₂ H ₂ mesurées et prédictes à la sortie du réacteur selon le modèle de micro-mélange complet avec les données ajustées par Norinaga et al. ⁵ | 52 |
| 4.1 | Durées des étapes d'enrichissement des traitements de cémentation, de nitruration et de carbonitruration pour l'étude des réponses métallurgiques et mécaniques. | 58 |
| 4.2 | Comparaison des prises de masse pour la nuance 16NiCrMo13. Enrichissement selon les atmosphères du TABLEAU 3.2 à 1173 K. | 60 |
| 4.3 | Comparaison des prises de masse pour la nuance 23MnCrMo5. Enrichissement selon les atmosphères du TABLEAU 3.2 à 1173 K. | 61 |

Résumé

Le développement de matériaux d'ingénierie combinant ténacité et résistance à l'usure reste toujours un défi. Dans le but de contribuer dans ce domaine, cette thèse présente une étude de la carbonitruration des aciers 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. L'évolution cinétique des atmosphères à base des hydrocarbures et de l'ammoniac est étudié numériquement, ainsi que le comportement à l'équilibre des alliages traités et leurs cinétiques d'enrichissement. Les simulations sont confrontées avec des mesures par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier des produits de pyrolyse des gaz précurseurs, l'acétylène et l'ammoniac, et avec les réponses métallurgiques, soit par l'évaluation des profils de diffusion, filiations de dureté et identification précipités par microscopie électronique en transmission. Il a été montré un bon accord entre la dureté obtenue après trempe et traitement cryogénique avec le modèle de Norstrom⁶. Après revenu, les zones enrichies en azote montrent une tenue en dureté supérieure à celles avec même teneur totale en éléments interstitiels, ce qui a été attribué à une fine précipitation de nitrures de fer lors de cette dernière étape de traitement observée par microscopie électronique en transmission. Le bilan de matière des produits de pyrolyse du C₂H₂ montre qu'à 1173 K les principales espèces non-détectés sont des radicaux fortement carbonés qui peuvent aussi donner lieu à la formation des hydrocarbures polycycliques de haute poids moléculaire dans les zones froides du réacteur. Ces mesures sont en accord qualitatif avec les simulations de pyrolyse conduites selon le modèle de Norinaga⁷. Il a été montré à la pression atmosphérique l'établissement des conditions d'enrichissement en carbone à concentration constante en utilisant des faibles pressions partielles d'acétylène dilué dans l'azote, cependant que l'état d'avancement de la pyrolyse de ce précurseur soit avancé à la température de traitement avec le temps de séjour caractéristique du réacteur employé.

Introduction générale

Introduction Générale

Le développement de matériaux d'ingénierie qui combinent ténacité et résistance à l'usure et à la fatigue reste aujourd'hui encore un défi. Parmi les facteurs qui limitent la production de ce type de matériaux, on peut citer l'incompatibilité intrinsèque qui existe entre ténacité et dureté. Les facteurs économiques limitant la production de matières premières avec un niveau d'inclusions très réduit, la difficulté de maîtriser les procédés existants au niveau industriel, entre autres, imposent des contraintes à ce type de développement.

Cette thèse a pour but de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonitruration à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac – NH_3 – d'acières faiblement alliés, en particulier les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5, et leurs réponses métallurgiques ainsi produites. Le procédé de carbonitruration à basse pression fait l'objet central de la présente étude qui traite en particulier du couplage entre cinétique chimique, hydrodynamique et transformations métallurgiques en phase solide. L'approche utilisée vise à améliorer la maîtrise à l'échelle industrielle de ce traitement basé plus spécifiquement sur l'utilisation à basse pression d'acétylène – C_2H_2 – comme source première de carbone. Cela intègre des aspects à la fois expérimentaux mais aussi de modélisation, permettant à terme d'assurer le transfert des résultats de l'échelle laboratoire à l'industrie.

La carbonitruration est un traitement thermochimique de diffusion du carbone et de l'azote en phase austénitique. Elle confère un durcissement important à la surface de la pièce traitée, ce qui est lié principalement au développement d'une microstructure martensitique. Compte tenu du mécanisme de durcissement, le procédé doit toujours être suivi d'une trempe. La dureté maximale atteignable en surface est fonction des potentiels chimiques du carbone et de l'azote dans l'atmosphère employée et des processus métallurgiques dans l'alliage ainsi modifié. La profondeur de durcissement, pour une condition visée de concentration en surface des pièces traitées, est fortement liée à la température et à la durée du traitement. L'ensemble des conditions employées pour un traitement doit aussi être déterminé de façon à minimiser les défauts de surface liés à la formation de porosités ou au mécanisme d'oxydation interne.

À l'échelle du laboratoire, le procédé de carbonitruration a fait l'objet d'études à la fois à la pression atmosphérique et sous vide. En effet, en raison de la maîtrise acquise à l'Institut Jean Lamour sur les processus interfaciaux se déroulant dans un procédé de thermogravimétrie fonctionnant à pression atmosphérique, il a été décidé de bénéficier de cette expérience pour comprendre le comportement métallurgique des nuances traitées, avant de procéder dans une deuxième étape à venir, à un transfert des résultats obtenus dans ces conditions à des réacteurs opérant sous vide.

Au terme de cette deuxième année d'étude, la caractérisation chimique et microstructurale des aciers traités a permis de mieux comprendre le comportement en diffusion-précipitation du carbone et de l'azote dans les deux alliages étudiés. Le procédé à pression atmosphérique a également fait l'objet de diagnostics *in situ* par chromatographie en phase gazeuse et par thermogravimétrie, devant permettre de déterminer l'influence des processus de volume par rapport aux processus de surface lors de la décomposition des précurseurs et de l'enrichissement des nuances en carbone et en azote.

Pour la modélisation, les logiciels Ansys Fluent^{8,9}, Thermo-Calc¹ et Dictra^{1,2} ont été employés. Fluent^{8,9} permet le couplage des phénomènes hydrodynamiques et chimiques, décrivant les atmosphères de traitement. Les logiciels Thermo-Calc¹ et Dictra^{1,2} permettent de traiter la modélisation de la diffusion des éléments interstitiels et de la précipitation de nitrures et de carbures qui décrivent les transformations à l'état solide. Les profils de diffusion ainsi obtenus sont comparés à des simulations en utilisant les interdépendances des diffusivités du carbone et de l'azote proposées par Slycke et Ericsson³. L'étude du comportement cinétique des atmosphères a été réalisée en utilisant un code développé dans le langage de programmation C++ en utilisant les librairies TChem¹⁰ et Cantera¹¹ pour le calcul des vitesses de réaction et CVode¹² pour l'intégration du système d'équations ainsi généré. La librairie Boost¹³ a été employée dans l'analyse des graphes chimiques permettant l'implémentation de la méthode de Lu et Law¹⁴ pour la réduction des systèmes cinétiques.

Ce mémoire commence par une revue bibliographique et théorique des différentes avancées récentes sur le traitement thermochimique des aciers faiblement alliés puis présente l'étude expérimentale et la modélisation de la carbonitruration qui ont été réalisées. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat de recherche entre différentes entités académiques et industrielles, réunies dans l'IRT M2P sous le projet Traitements Thermochimiques Avancées (TTA), Work Package 2. Les travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour à l'Université de Lorraine.

PREMIÈRE PARTIE

Introduction et fondements théoriques

CHAPITRE 1

Aspects procédés des traitements thermochimiques

Les traitements thermochimiques des matériaux métalliques sont réalisés dans des milieux réactifs grâce à une activation le plus souvent thermique et à l'apport des gaz réactifs permettant la modification partielle de la composition chimique du matériau en surface. Ils peuvent également être réalisés par immersion dans sels fondus, ou être assistés par des décharges électriques^{15,16}. Ce mémoire est dédié uniquement aux traitements thermochimiques activés thermiquement, pour lesquels la modification partielle de la composition de surface est assurée par transfert de matière entre le gaz et le métal. Ce n'est possible qu'en fixant une différence de potentiel chimique entre les constituants de l'atmosphère et ceux du matériau traité^{15,17}. Ces traitements sont largement employés dans l'industrie pour modifier les propriétés de surface des matériaux métalliques, notamment des aciers. La nitruration, la cémentation, la nitrocarburation, la carbonitruration, la boruration, entre autres, permettent d'assurer des enrichissements de surface en azote, carbone, bore, etc.

Le traitement de carbonitruration est un procédé thermochimique de traitement des matériaux qui, par l'introduction de carbone et d'azote à la surface des aciers, améliore les résistances à la fatigue et à l'usure de la pièce traitée. Typiquement, la thermochimie du procédé peut être considérée comme la combinaison d'une cémentation et d'une nitruration dans le domaine austénitique, généralement dans la plage allant de 1093 K à 1173 K^{3,17}. Bien que la pratique industrielle consiste le plus souvent en l'enrichissement simultané de l'alliage par les deux éléments interstitiels, les résultats présentés ici sont relatifs à un traitement de carbonitruration réalisé comme une séquence d'étapes de cémentation et de nitruration. Cette approche vise à explorer les réponses métallurgiques et mécaniques des alliages étudiés plutôt que les paramètres du procédé^{17,18} et minimise la formation de composants toxiques comme les cyanures pendant le traitement.

Le plus souvent, la carbonitruration est effectuée sur du fer pur, des aciers faiblement alliés à faible teneur en carbone et des pièces issues de la métallurgie des poudres. Le présent travail traite uniquement du comportement des aciers faiblement alliés. La faible teneur en carbone a pour rôle d'augmenter la cinétique du procédé — augmentation du gradient de potentiel chimique entre la surface et le cœur du matériau — tout en maintenant la ténacité au cœur des pièces. Les éléments d'alliage sont destinés à optimiser la trempabilité en surface, promouvoir le durcissement par solution solide à cœur et favoriser la précipitation des carbures et nitrures lors du revenu. Comme les fractions d'interstitiels typiquement introduites en surface par le traitement thermochimique sont dans la gamme de fractions massiques de 0,005-0,007 (en considérant le carbone et/ou l'azote), typiquement une microstructure de martensite en lattes est obtenue dans le gradient de composition¹⁵. La présence d'éléments d'alliage, comme le chrome et le manganèse, implique un comportement différent de celui observé dans le système fer-carbone-azote^{19,20} en raison de leurs effets sur la transformation martensitique, la résistance au revenu et la précipitation des nitrures à la température de traitement²¹, réduisant de façon drastique la solubilité de l'azote dans l'austénite.

Le procédé exploite principalement la transformation martensitique pour obtenir les propriétés désirées dans les pièces traitées. Le traitement doit toujours être suivi d'une trempe afin de produire les résultats souhaités. Les contraintes introduites par la trempe dépassent l'énergie de déformation requise par la transformation martensitique²² ce qui conduit à une phase fragile avec des contraintes internes élevées. Une dernière étape de revenu — typiquement à une température de l'ordre de 473 K — est nécessaire pour augmenter la ténacité de la martensite pour les applications visées. Bien que le modèle de Norstrom⁶ traduise assez bien le comportement en dureté de la martensite après trempe, les propriétés mécaniques des pièces traitées et revenues dépendent d'une série de mécanismes complexes qui seront abordés tout au long du texte. En outre, la nature des phases à l'équilibre à la température de revenu et leur cinétique de formation jouent un rôle important sur les propriétés finales des alliages.

Ce chapitre vise introduire le sujet et présenter un état de l'art des traitements thermochimiques par transfert de carbone et d'azote dans les aciers faiblement alliés. Une attention spéciale sera accordée à la carbonitruration, procédé utilisé il y a plusieurs décennies avec la cémentation et d'autres procédés de durcissement de surface pour améliorer le comportement mécanique de pièces d'ingénierie¹⁷. Pour cela, la Section 1.1 décrira les principes sous-jacents au contrôle des procédés thermochimiques permettant l'enrichisse-

ment en éléments interstitiels comme le carbone et l'azote. Ensuite, les lois de la diffusion à l'état solide et le logiciel Dictra^{1,2}, qui est utilisé pour la simulation des profils de diffusion et précipitation dans les alliages étudiés, seront présentés. Les bases de données des logiciels Thermo-Calc¹ et Dictra^{1,2} contiennent les informations nécessaires aux simulations. La Section 1.2 présente les fondements théoriques requis pour comprendre le couplage hydrodynamique-cinétique qui a lieu au sein des réacteurs réels employés pour des traitements thermochimiques, sujet du Chapitre 3. Finalement, la Section 1.3 contiendra les fondements du modèle cinétique que nous avons proposé et qui est régi par la loi d'action de masse, ainsi que la méthode de simplification du modèle établi à un nombre réduit d'espèces pour obtenir un modèle moins exhaustif mais plus rapide

1.1 Contrôle des procédés thermochimiques gazeux

L'objectif des traitements thermochimiques des matériaux métalliques est de transférer des atomes provenant du milieu extérieur à la surface du matériau à partir de réactions hétérogènes²³ et de modifier, dans le cas de la carbonitruration, les caractéristiques mécaniques de la pièce traitée. De cette façon, la maîtrise d'un procédé thermochimique comprend l'étude de la cinétique et de la thermodynamique (i) du milieu permettant l'enrichissement, (ii) de son interface avec le matériau traité et (iii) du solide où ont lieu diffusion et transformations métallurgiques. Cela revient à devoir traiter²⁴ par (i) le transport des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier, ce qui inclut la cinétique chimique, la diffusion dans le gaz et l'hydrodynamique du système, (ii) les réactions physico-chimiques et chimiques à la surface de l'acier et (iii) le transport à l'état solide — diffusion-précipitation — des atomes produits par réaction hétérogène. Cet ensemble de phénomènes doit être pris en compte pour simuler le procédé thermochimique au moyen des équations :

- (a) de bilan matière dans le gaz,
- (b) de bilan matière à l'interface et dans le solide,
- (c) de conservation de la quantité de mouvement,
- (d) de conservation des espèces dans le gaz,
- (e) de l'équation de la chaleur et
- (f) de la diffusion dans les différents milieux.

Plusieurs simplifications sont possibles selon le comportement cinétique de l'atmosphère employée dans le traitement, simplifications qui peuvent être mises à profit pour la mise au point des procédés. Cela peut être illustré, par exemple, dans le cas où l'atmosphère atteint rapidement l'équilibre, cas pour lequel il n'y a pas de couplage entre cinétique et hydrodynamique : l'enrichissement des surfaces peut alors être simplement contrôlé en connaissant l'équilibre gaz-solide. Une autre simplification est possible si l'établissement d'un état stationnaire en phase gazeuse pour un débit donné a lieu. On peut alors considérer un pseudo-équilibre à l'interface gaz-solide. Comme ce travail aborde la carbonitruration comme une série d'étapes successives de cémentation et nitruration, les discussions sur le contrôle des atmosphères carburantes et nitrurantes se feront séparément. Pour l'enrichissement simultané en carbone et en azote, le lecteur est invité à consulter le travail de Slycke et Ericsson¹⁷.

1.1.1 Contrôle de l'étape de cémentation

Le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre des atmosphères du type CO + H₂ dans la plage de température typiquement employée pour la carbonitruration — 1093 K à 1173 K¹⁷ — est court par rapport à la durée de traitement^{24,25}. Dans ce cas, l'enrichissement en carbone est indépendant de l'écoulement si le débit total des gaz précurseurs est suffisant pour permettre un enrichissement avec une condition aux limites à concentration constante à l'état stationnaireⁱ. Si ces conditions ne sont pas atteintes, la consommation du carbone disponible dans l'atmosphère est plus rapide que l'arrivée du gaz et une condition à flux variable s'établit. Les paramètres pour établir ce type de contrôle dépendent du volume du four, de la surface totale des pièces traitées, du système de circulation de gaz, etc²⁴.

Cette hypothèse d'équilibre permet d'utiliser le « potentiel carbone » comme paramètre de contrôle du procédé, paramètre dont la définition la plus simple et générale est²⁴ « *le potentiel carbone d'une atmosphère est la fraction massique en carbone d'un acier en équilibre thermodynamique avec cette atmosphère* ». Cette grandeur est caractéristique de l'atmosphère et n'a de sens que si le système est en équilibre thermodynamique²⁴. On la note P_C dans sa représentation en pourcentage. À partir des expressions de l'équilibre

ⁱSoit du type Dirichlet, si la saturation en surface est atteinte, soit du type Fourier si la concentration dans le gaz est constante mais qu'une résistance à l'interface s'établit. L'introduction d'un coefficient de transport dans la phase gazeuse est alors nécessaire pour décrire le flux dans la couche limite chimique formée près de la surface des pièces traitées.

gaz-solide, on calcule l'activité du carbone dans le matériau. Pour cela, on prend comme état de référence le graphite, comme cela est fait dans l'**ÉQUATION E 1.1** d'Ellis.

$$a_C^m = 1,07 \cdot Q \cdot \left(\frac{\%P_C}{100 - 19,6\%P_C} \right) \cdot \exp \left(\frac{4798,6}{T} \right) \quad (\text{E 1.1})$$

Le paramètre Q — **ÉQUATION E 1.2** — est une fonction de la composition de l'acier et sert à calculer l'équilibre entre la fraction massique en carbone dans le matériau et l'activité correspondante dans le gaz. Une des expressions disponibles dans la littérature pour son calcul est fournie par Gunnarson²⁶. La température de point de rosée requise pour atteindre une fraction massique en carbone visée en surface décroît avec l'augmentation du paramètre Q . Pour des alliages différents, la teneur en carbone sera constante pour une activité d'autant plus haute que la valeur de Q sera élevée et donc que celle de $P(\text{H}_2\text{O})$ en équilibre avec la surface sera faible, voir **ÉQUATION E 1.3**.

$$\begin{aligned} Q = & 1 + \% \text{Si}(0,15 + 0,033\% \text{Si}) - 0,0365\% \text{Mn} \\ & - \% \text{Cr}(0,13 - 0,0055\% \text{Cr}) \\ & + \% \text{Ni}(0,03 + 0,00365\% \text{Ni}) \\ & - \% \text{Mo}(0,025 + 0,01\% \text{Mo}) \end{aligned} \quad (\text{E 1.2})$$

Plusieurs expressions d'équilibre peuvent être écrites pour les atmosphères CO + H₂. Le choix de l'équilibre considéré pour le réglage du procédé implique la mesure d'une grandeur physique spécifique, ce qui demandera une méthode différente de détection. En général, la mesure de la température du point de rosée, la mesure de la pression partielle d'oxygène ou la mesure par absorption infrarouge de la pression partielle de CO₂ sont réalisées dans ce but²⁴. Par exemple, pour un contrôle basé sur la température de point de rosée, l'équilibre en phase gazeuse de la réaction du gaz à l'eau donné par CO + H₂ ⇌ H₂O + C^m et sa constante d'équilibre — en terme de pression — K_p permet d'établir l'expression de l'activité a_C^m du carbone dans le matériau comme étant :

$$a_C^m = \frac{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O})} \cdot \exp \left(\frac{16763}{T} - 17,5842 \right) \quad (\text{E 1.3})$$

Les ÉQUATIONS E 1.1 et E 1.3 permettent le calcul de la pression partielle de vapeur d'eau $P(\text{H}_2\text{O})$ à l'équilibre dans le système. Cette grandeur est utilisée (ÉQUATION E 1.4) dans le calcul de la température de point de rosée T_r du gaz — en Kelvin — qui peut être mesurée par des techniques analytiques et permet la mise au point et le suivi du procédé. Une valeur de T_r inférieure à celle calculée assure une condition à concentration constante pour l'enrichissement en carbone. La pression de travail du système est notée P_{ref} .

$$T_r = \frac{5422,13}{14,7316 + \ln\left(\frac{P_{ref}}{P(\text{H}_2\text{O})}\right)} \quad (\text{E } 1.4)$$

Cette procédure permet de tracer des diagrammes donnant la température du point de rosée T_r en fonction de la fraction massique en carbone pour un alliage spécifique, comme celui de la FIGURE 1.1. Les données présentées ont été calculées comme cela est décrit dans cette section et comparées à celles calculées par le logiciel Thermo-Calc¹, au moyen des bases de données SSUB3 pour l'équilibre en phase gazeuse et TCFE7 pour lier l'activité en carbone à sa fraction massique dans le système Fe–C. Plus la fraction en carbone visée en surface est élevée, plus la température du point de rosée est faible. La méthode analytique proposée n'est valable que jusqu'à la limite de solubilité en carbone, activité $a_C^m = 1,0$, pour une température de traitement donnée.

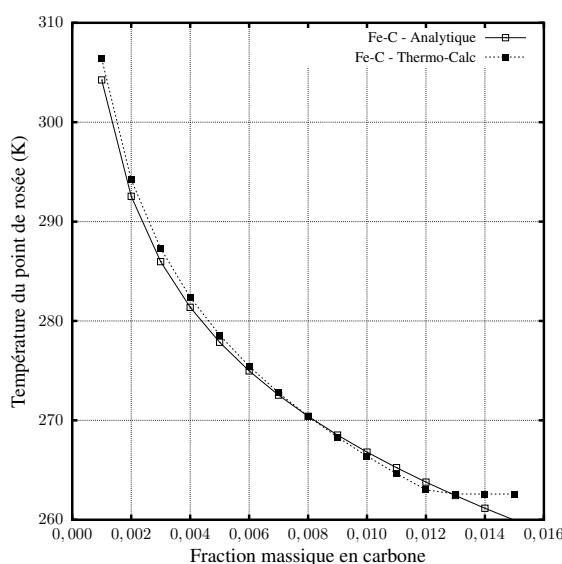


FIGURE 1.1 – Température du point de rosée en fonction de la fraction massique en carbone à l'équilibre avec l'atmosphère pour le système Fe–C à 1173 K. Atmosphère 0,2 CO + 0,4 H₂.

Dans le cas du système binaire Fe–C, la fraction massique en carbone dans le matériau devient indépendante de la température du point de rosée T_r , étant donné qu'il est impossible d'avoir de la diffusion en domaines biphasés dans des systèmes binaires. Cela implique le besoin d'un contrôle précis de T_r au voisinage de la limite de solubilité pour limiter la précipitation de cémentite. Ce n'est pas le cas pour des alliages de fer et des considérations supplémentaires sont nécessaires — Section 4.1.1.

Le contrôle des atmosphères d'hydrocarbures est rapportée par Yada et Watanabe²⁷ qui montrent que pour de faibles pressions partielles de C_2H_2 (de l'ordre de 50 Pa), il est possible d'atteindre la condition de saturation en surface pour des aciers faiblement alliés. Cela fait l'objet du Chapitre 3 qui traitera des mécanismes de décomposition des hydrocarbures disponibles dans la littérature^{5,28–31} et de leur cinétique.

1.1.2 Contrôle de l'étape de nitruration

La nitruration gazeuse est conduite typiquement avec des atmosphères à base d'ammoniac et de ses produits de décomposition homogène^{17,32}, comme cela est présenté par la RÉACTION R 1.1, sa constante d'équilibre étant donnée par l'ÉQUATION E 1.5. L'évaluation de cette constante homogène fournit $K_{hom} = 1,0 \times 10^5$ à 800 K, température typique pour la nitruration des aciers, ce qui montre qu'à cette température l'ammoniac devrait être déjà presque complètement dissocié²³ⁱⁱ. Si l'on monte à 1173 K, l'ÉQUATION E 1.5 conduit à $K_{hom} = 2,4 \times 10^7$, soit une valeur deux ordres de grandeur plus faible que la quantité d'ammoniac disponible dans la région des températures employées pour la carbonitruration en général. Selon Slycke et Ericsson¹⁷, cette température impose une limite pratique pour l'enrichissement en azote des aciers faiblement alliés et on ne devrait avoir que du H₂ et du N₂ dans l'enceinte du réacteur.



$$K_{hom}(T) = \frac{P(\text{N}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{NH}_3)} = \exp \left[2,3 \cdot \left(12,392 - \frac{5886}{T} \right) \right] \quad (\text{E } 1.5)$$

L'ÉQUATION E 1.5 permet donc de calculer la fraction molaire résiduelle d'ammoniac disponible dans le four pour permettre le transfert de matière vers le solide, et

ⁱⁱLes notions d'équilibre thermodynamique peuvent être trouvées dans les ouvrages de Stolen et Grande³³ et Landau et Lifshitz³⁴.

donc des quantités résiduelles peuvent être estimées pour la carbonitruration. Slycke et Ericsson¹⁷ remarque que même si l'enrichissement en carbone a lieu en même temps que celui en azote, la fraction résiduelle d'ammoniac ne change pas de façon mesurable, ce qui est aussi vrai en faisant varier le chargement du four. Selon Gantois et Dulcy²³ *la faible vitesse de dissociation thermique de la molécule de NH₃ en phase gazeuse implique que celle-ci se trouve dans un état de pseudo-équilibre thermodynamique vis-à-vis du temps de séjour relativement court des molécules dans le réacteur, généralement de l'ordre de quelques minutesⁱⁱⁱ*. Cela implique que le contrôle du procédé dépend de l'hydrodynamique du réacteur^{17,32}, qui impose un temps de séjour moyen des molécules en phase gazeuse dépendant principalement du débit volumique du gaz vecteur²³.

Le contrôle du débit des précurseurs permet l'établissement d'une fraction résiduelle constante d'ammoniac dans le gaz. C'est donc cette fraction de NH₃ résiduelle qui doit être à l'équilibre avec l'azote dans l'acier, comme cela est imposé par la RÉACTION R 1.2 et sa constante d'équilibre ÉQUATION E 1.6^{17,25}. C'est cette réaction globale avec le solide qui constitue l'étape limitante du procédé dans le cas du fer¹⁷ et de ses alliages. D'un point de vue élémentaire, l'équilibre précédent est géré par des déshydrogénations successives de l'ammoniac, si bien que l'étape élémentaire limitante dépend des caractéristiques de la surface traitée et bien sûr de la température. L'augmentation de la température favorise la formation des produits dans les RÉACTIONS R 1.1 et R 1.2, ce qui est mis en évidence par les ÉQUATIONS E 1.5 et E 1.6, qui présentent des dérivées positives par rapport à la température. Il y a donc une compétition entre l'apport d'azote dans l'austénite et sa décomposition homogène. On doit aussi remarquer que l'équilibre N₂ ⇌ N_m introduit des contraintes additionnelles et peut conduire à la formation de défauts dans la couche (porosité)^{iv}.

ⁱⁱⁱIl faut remarquer que cela est valable à la pression atmosphérique. Comme on verra par la suite, les temps de séjour dans les traitements thermochimiques à basse pression sont environ de deux ordres de grandeur plus courts.

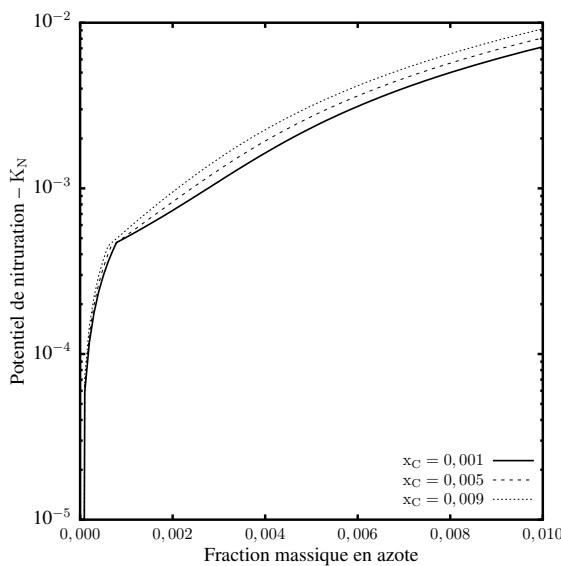
^{iv}Lors de l'interruption de l'apport en NH₃, le mécanisme de rétro-diffusion d'azote est régi par la réaction indirecte, ce qui peut provoquer une perte importante de masse. Le procédé peut encore conduire à la formation de gaz N₂ aux joints de grains et autres défauts cristallins où peuvent alors se concentrer ces molécules et promouvoir la formation de porosités. Lorsque des pressions de l'ordre de quelques centaines d'atmosphères s'exercent dans les pores et que les températures sont élevées, la déformation plastique du matériau, associée à la coalescence des pores, conduit à l'apparition de défauts de surface macroscopiques. Les paramètres importants pour la compréhension de la formation de porosité sont donc la température, la durée du traitement et l'activité de l'azote dans l'austénite²⁵. Yahia²⁵ observe la formation de porosités dans les échantillons de nuance XC10 avec une fraction massique en azote de 0,006 en surface. Pour les nuances traitées ici, cette teneur doit être plus élevée, dans la mesure où la présence d'éléments d'alliage (principalement le Cr) diminue l'activité de l'azote par formation de précipités. Comme cette limite (une fraction massique w_N = 0,006) se situe au-delà de celle définie dans cette étude (w_N = 0,004), la formation importante de porosités n'est pas prévue dans les conditions étudiées.

1.1. CONTRÔLE DES PROCÉDÉS THERMOCHIMIQUES GAZEUX

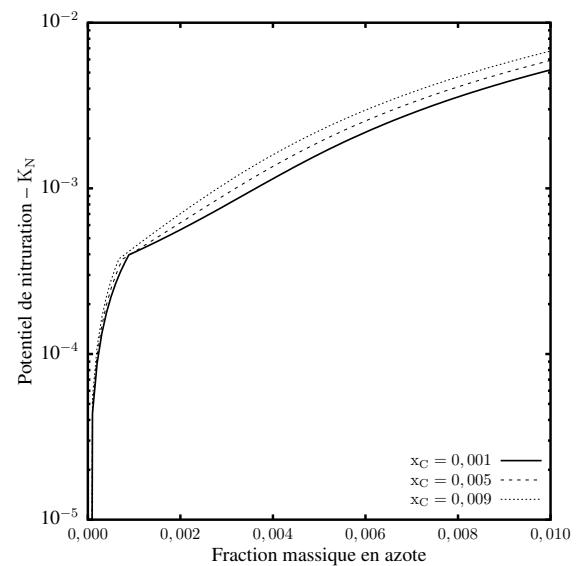


$$K_{\text{het}}(T) = \frac{a_N^m \cdot P(\text{H}_2)^{3/2}}{P(\text{NH}_3)} = \exp \left[2,3 \cdot \left(6,196 - \frac{2943}{T} \right) \right] \quad (\text{E } 1.6)$$

C'est à partir de ce pseudo-équilibre que Leher³⁵ dans les années 1930 a établi pour le fer pur un diagramme de phases en fonction d'une grandeur appelée « potentiel de nitruration K_N », défini par $K_N = P(\text{NH}_3)/P(\text{H}_2)^{3/2} = a_N^m/K_{\text{het}}(T)$. Dans cette équation a_N^m , l'activité de l'azote dans l'alliage est une fonction de la teneur en azote $\%N_m$ dans le métal. L'équation donnant le K_N peut être résolue pour des alliages industriels à l'aide du logiciel Thermo-Calc¹. Cela permet d'obtenir des diagrammes K_N vs $\%N_m$ et donc, de déterminer la composition de l'atmosphère permettant d'atteindre la concentration en azote désirée en surface des pièces traitées. La FIGURE 1.2 présente ces diagrammes pour les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 en considérant plusieurs teneurs en carbone et le N_2 à la pression atmosphérique comme état de référence de l'azote. Il faut prendre en compte le fait que c'est la teneur résiduelle de NH_3 dans l'atmosphère qui permet ce calcul de pseudo-équilibre. D'autres expressions pour décrire l'équilibre gaz-matériau, en sus des développements de Lehrer³⁵, sont fournies par Gantois et Dulcy²³.



(a) Alliage 16NiCrMo13.



(b) Alliage 23MnCrMo5.

FIGURE 1.2 – Diagrammes de potentiel de nitruration en fonction de la fraction massique en azote en surface dans les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5.

1.1.3 Transport de matière à l'état solide

Le transport de matière à l'état solide est à la base de la majorité des traitements thermochimiques. L'introduction des éléments carbone et azote lors de la carbonitruration se fait à partir d'une réaction de surface entre la pièce et le milieu du traitement et ensuite par diffusion de ces éléments vers le cœur des pièces traitées¹⁷. Cette migration des atomes se produit par sauts successifs entre les défauts ou espaces vides du cristal sous l'effet de l'agitation thermique. Si l'on traite la migration des atomes par une méthode statistique, il faut introduire les notions de probabilité de saut, de distance de saut, de directions possibles et de fréquence de vibration atomique³⁶. Compte tenu de la grande difficulté ou même de l'impossibilité de mesurer ces grandeurs, la définition du coefficient phénoménologique de diffusion D permet, à une échelle beaucoup plus grande que celle du cristal, de quantifier le flux « moyen » de transport de matière.

D'un point de vue physique, c'est le gradient de potentiel chimique μ_i qui est responsable du mouvement atomique conduisant à une augmentation de l'entropie du système^{36,37}. En supposant qu'il y a proportionnalité entre μ_i et la concentration c_i de l'espèce i on écrit dans le cas 1-D le flux J_i :

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{E 1.7})$$

ce qui constitue la première Loi de Fick. Le bilan de matière sur l'ÉQUATION E 1.7 conduit à la deuxième Loi de Fick exprimée par l'ÉQUATION E 1.8².

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{E 1.8})$$

Cette formulation n'est valable que pour des systèmes où le gradient de potentiel chimique d'une espèce n'est dépendant que d'elle-même. Dans le cas le plus général, on doit écrire les gradients des potentiels chimiques comme étant une fonction des flux de toutes les espèces, ce qui sous forme matricielle est donnée par :

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{J} \quad (\text{E 1.9})$$

d'où on obtient la matrice des coefficients phénoménologiques d'Onsager³⁸ représentée par $\mathbf{L} = \mathbf{R}^{-1}$. Cette forme permet de prendre en compte l'influence du gradient de concen-

tration d'un élément sur la migration des autres éléments. Elle devient nécessaire lorsque l'activité d'un élément intervient significativement sur celle d'un autre. Un exemple classique de ce genre d'interaction a été établi par Darken³⁹ dans le système Fe–Si–C. Dans son expérience, Darken³⁹ couple deux alliages contenant des teneurs proches en carbone mais différentes en silicium. Il a ainsi montré que le carbone diffusait de l'alliage le moins concentré en carbone vers celui le plus concentré en carbone, c'est-à-dire de la zone la plus riche en Si vers celle la plus pauvre en Si, contrairement à ce que prédit l'**ÉQUATION E 1.7** prenant en compte seulement des concentrations. Cela est lié au fait que le Si augmente l'activité du carbone dans l'austénite, impliquant le besoin d'un traitement de la diffusion selon l'approche thermodynamique proposé par Onsager³⁸ pour décrire les interactions élémentaires sur les forces motrices pour la diffusion. Dans le cas où on peut avoir précipitation dans le solide, l'équation de la diffusion à l'état solide doit être modifiée pour prendre en compte cet effet via l'introduction d'un terme source, et être résolue en alternant des étapes de diffusion et d'équilibre local².

Dans le présent travail, le logiciel Dictra^{1,2} qui considère cet approche d'Onsager³⁸ est utilisé pour les simulations de la diffusion en systèmes multi-composants. Le code commercial est employé dans un grand nombre de problèmes différents et notamment pour simuler des traitements thermochimiques^{1,2}. Le traitement de la diffusion en système multi-composants se fait en 1-D transitoire et le logiciel est couplé aux bases de données de Thermo-Calc¹ pour le calcul des facteurs thermodynamiques requis pour la détermination des coefficients de diffusion¹. Les résultats obtenus pour les nuances industrielles sont comparés à ceux du système Fe–C–N tels qu'ils ont été obtenus par Slycke et Ericsson³ (voir Section 1.1.4).

1.1.4 Diffusion dans le système Fe–C–N

Selon Yahia²⁵, plusieurs sources affirment que le comportement de l'interaction entre le carbone et l'azote en solution interstitielle dans des matrices de fer implique une réduction mutuelle de leur solubilité lors de l'absence d'autres éléments. En adoptant une approche géométrique du réseau cristallin^{3,25}, soit CFC ou CC, le résultat semble intuitif : les rayons atomiques de ces deux atomes sont relativement grands comparés aux interstices de ces structures ; l'augmentation de la concentration en l'un des deux atomes implique une réduction du nombre d'interstices disponibles pour l'autre. L'auteur²⁵ montre à partir de résultats expérimentaux et de simulation que la diffusion du carbone n'est pas améliorée de manière significative par la présence de l'azote. D'autre part, l'influence du carbone sur la

diffusion de l'azote est tout-à- fait remarquable. Cela implique le besoin de prendre compte des effets d'interaction thermodynamique entre les espèces diffusant dans la simulation des profils d'enrichissement, comme cela sera présenté dans ce paragraphe.

Dans le cas des aciers faiblement alliés, les profils de diffusion peuvent être approximés en imposant des dépendances des coefficients D_i avec la composition des éléments diffusionnels. Cette approche a été employée par Slycke et Ericsson³ et offre une méthode simple pour réaliser la mise au point de traitement de carbonitruration d'aciers faiblement alliés. Lorsque dans ce cas la dépendance avec la composition est introduite à l'intérieur de la dérivé partielle du terme de droite de l'ÉQUATION E 1.8, des non-linéarités sont introduites dans le système qui maintenant adopte la forme de l'ÉQUATION E 1.10 pour un milieu semi-infini plat⁴⁰.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{dD_i}{dx} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{E 1.10})$$

où la dérivée totale de la diffusivité par rapport à la coordonnée x est donnée par :

$$\frac{dD_i}{dx} = \frac{\partial D_i}{\partial c_C} \frac{\partial c_C}{\partial x} + \frac{\partial D_i}{\partial c_N} \frac{\partial c_N}{\partial x} \quad (\text{E 1.11})$$

Dans le cas de la carbonitruration la solution du problème doit être établie simultanément pour le carbone et l'azote. Les ÉQUATIONS E 1.12 et E 1.13 fournissent les coefficients de diffusion (données en unités $m^2.s^{-1}$) du carbone et de l'azote, respectivement, dans l'austénite pour le système Fe–C–N. Ces coefficients sont des données d'entrée du modèle développé par Slycke et Ericsson³.

$$D_C^\gamma = 4.84 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{155000}{RT}\right) \cdot \frac{F_1}{F_2} \cdot (1 - 5x_N) \quad (\text{E 1.12})$$

$$D_N^\gamma = 9.10 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{168600}{RT}\right) \cdot \frac{F_1}{F_2} \cdot (1 - 5x_C) \quad (\text{E 1.13})$$

où les facteurs F_1 et F_2 présents dans ces équations sont donnés par :

$$F_1(x_C, x_N) = \exp\left(\frac{570000 - 320T}{RT} \cdot (x_C + 0.72x_N)\right) \quad (\text{E 1.14})$$

$$F_2(x_C, x_N) = 1 - 5(x_C + x_N) \quad (\text{E 1.15})$$

Il faut noter que ces équations font intervenir les fractions molaires en carbone (x_C) et en azote (x_N) au lieu de leurs fractions massiques, plus communément utilisées par les métallurgistes. Cela est lié à la physique du problème et le lecteur trouvera les détails de leur dérivation dans Slycke et Ericsson³. L'Annexe A présente la méthode numérique pour l'intégration de l'ensemble des équations requises pour la modélisation de la diffusion couplée du carbone et de l'azote dans le système Fe–C–N.

1.2 Dynamique des réacteurs réels

La Section 1.1 a traité du contrôle des procédés thermochimiques en supposant des comportements proches de l'équilibre. La validité de ces approches dépend du volume du réacteur employé – ce qui est couplée au débit pour obtenir ce type de comportement – ainsi que du chargement du four. En fait, même des mélanges CO + H₂ peuvent conduire à des régimes transitoires considérablement longs par rapport à la durée de traitement si la vitesse de consommation du carbone de l'atmosphère par les pièces traitées est de l'ordre de la vitesse d'alimentation en précurseur du réacteur. Dans de telles situations, la connaissance du couplage hydrodynamique-cinétique chimique est essentielle et la présente section vise à introduire les concepts de base pour identifier les différents régimes possibles. Les méthodes de suivi de l'atmosphère sont résumées dans l'Annexe B.

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 la transformation de ce gaz. Pour la cémentation à partir d'hydrocarbures, cela implique localement de devoir connaître les espèces existant dans une région donnée du réacteur qui vont permettre l'enrichissement en carbone du matériau. Le temps de séjour d'un élément de volume de gaz est défini par l'intervalle de temps passé dans l'enceinte du réacteur à partir de son injection. Comme les différents volumes élémentaires de gaz restent pendant des durées différentes à l'intérieur du réacteur, on définit la distribution de temps de séjour ($E(t_s)$) comme « la densité de probabilité qu'un volume de gaz reste dans le réacteur dans un intervalle de temps compris entre les temps de séjour t et $t + dt$ ».

Si l'on considère la distribution de temps de séjour ^v dans le cas d'un réacteur particulier servant à une réaction de pyrolyse, on peut dans une première approche, déterminer le type d'écoulement qui caractérise ce réacteur et expliciter comment se produit en

^vVoir Fogler⁴¹ pour l'approche théorique.

moyenne l'avancement de la pyrolyse. Le comportement macroscopique du réacteur peut être mesuré, par exemple, par chromatographie en phase gazeuse (Annexe B) à la sortie du réacteur.

En mesurant – selon une méthode dont on parlera par la suite^{vi} – l'évolution temporelle, à la sortie du réacteur, d'un traceur injecté à l'entrée à un instant précis – dans un intervalle de temps très court par rapport au temps de résidence dans l'enceinte du réacteur – la $E(t_s)$ peut être estimée au moyen de l'ÉQUATION E 1.16, où $I(t_s)$ est l'intensité du signal donné par l'instrument de mesure à l'instant t_s d'acquisition. La condition de normalisation S , où t_∞ représente le temps auquel la concentration est devenue trop faible pour être mesurée, est requise pour assurer la normalisation de la fonction $E(t_s)$.

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad S = \int_0^{t_\infty} I(t_s) dt_s \quad (\text{E 1.16})$$

Le temps de séjour moyen est défini par le premier moment de $E(t_s)$, ce qui correspond à l'ÉQUATION E 1.17. D'autres grandeurs statistiques peuvent aussi être obtenues grâce aux moments d'ordres supérieurs, comme la variance (ordre 2).

$$t_m = \int_0^{t_\infty} t_s E(t_s) dt_s \quad (\text{E 1.17})$$

Ces grandeurs ne permettent pas une comparaison directe des performances respectives de réacteurs différents. Cela se fait en définissant une grandeur sans dimension que l'on appelle « temps réduit », défini par $\theta = t_s/\tau$, où τ est le temps moyen théorique nécessaire à la traversée du volume du réacteur considéré. Le calcul de τ requiert donc la connaissance du volume accessible à l'atmosphère du réacteur, ce qui n'est pas toujours trivial à déterminer, *e.g.* pour des géométries complexes avec des zones mortes, par exemple. Le choix d'exprimer le temps réduit en fonction du temps de séjour moyen expérimental permet la comparaison des distributions d'un réacteur à l'autre à partir de la transformée suivante :

$$E(\theta) = t_s E(t_s) \quad (\text{E 1.18})$$

L'intégration de cette expression dans tout l'intervalle de temps permet la caractérisation du comportement hydrodynamique moyen du réacteur. Dans deux cas extrêmes,

^{vi}On verra qu'un tel équipement doit avoir soit une réponse quantitative, soit une réponse non-quantitative – signal électrique, par exemple – mais linéaire avec la quantité du traceur détecté.

on trouve le réacteur dit parfaitement agité (*RPA*) et le réacteur dit piston. La FIGURE 1.3 présente ces comportements limites avec le réacteur tubulaire à écoulement laminaire. On trouvera au Chapitre 3 la présentation des résultats expérimentaux, la discussion sur les effets du débit, de la température et du changement du volume molaire du mélange sur la composition du gaz. La distribution cumulative de temps de séjour $F(\theta)$ est alors définie par l'intégrale de $E(\theta)$ par rapport à θ représente la probabilité qu'un certain volume de gaz qui est entré dans l'enceinte du réacteur sorte au bout d'un temps de séjour réduit θ .

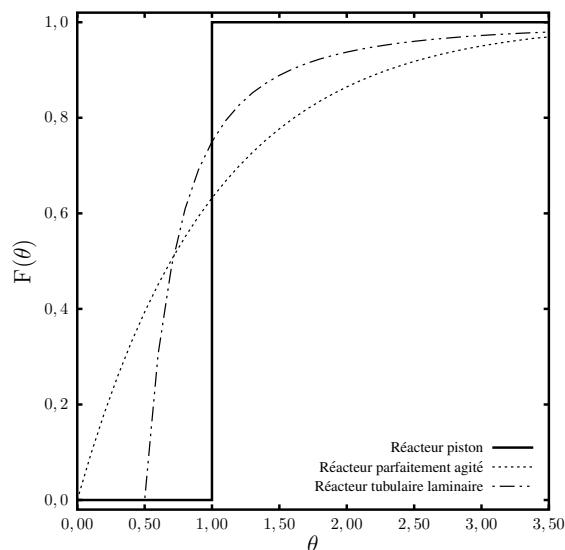


FIGURE 1.3 – Distribution cumulative de temps de séjour en fonction du temps réduit pour différents types de réacteur.

1.3 Cinétique des processus chimiques

La connaissance précise du comportement de l'atmosphère carburante/nitrurante est fondamentale pour la maîtrise industrielle des procédés thermochimiques. Selon Dulcy et Gantois²⁴ « *la compréhension des mécanismes de transfert de matière, des mécanismes physico-chimiques associés à la réaction gaz-solide et des caractéristiques hydrodynamiques et thermiques des réacteurs a permis de concevoir des procédés permettant d'accroître la productivité par réduction des temps de traitement et corrélativement de réduire la consommation d'énergie* ». L'optimisation des procédés thermochimiques est liée à la minimisation des résistances de transport de matière en phase gazeuse, au transfert de matière à l'interface gaz-solide et à l'intérieur du solide. Lorsque l'optimisation

hydrodynamique est établie, dans le cas de la carbonitruration par exemple, il reste encore à diminuer la résistance à l'interface pour permettre la saturation de l'austénite en surface²⁴, ce qui pour un matériau donné représente l'optimum possible du transport à l'état solide.

Cela implique le besoin de traiter les réactions en phase gazeuse et aux interfaces gaz-solide – parois du four et matériau traité – afin d'améliorer la compréhension et donc le contrôle des mécanismes qui définissent la composition de l'atmosphère. Un tel contrôle permettrait de prédire l'apport en carbone en fonction des paramètres du réacteur. Cette section présente les fondements théoriques de la cinétique chimique.

Il faut remarquer que cette approche est valable lorsque le nombre de Knudsen⁴² $\varkappa = \lambda/L$, où λ est le libre parcours moyen et L une dimension représentative de l'enceinte contenant le gaz, est inférieur à 0,01 – donc dans un régime dit visqueux. À partir du moment où λ est du même ordre de grandeur que les dimensions L de l'enceinte contenant le gaz, les collisions moléculaires en phase homogène deviennent assez rares et les particules sont soumises principalement à des échanges de quantité de mouvement avec les parois du réacteur. Cette limite de régime possède deux implications fondamentales qui affectent fortement les traitements thermochimiques : (i) comme le transport de masse et la cinétique chimique en domaine homogène dépendent des collisions entre les molécules, leur absence implique l'impossibilité de recourir aux équations des milieux continus pour modéliser le transport (ii) et toute modification de l'atmosphère résulte des interactions avec les surfaces catalytiques du réacteur. Pour les conditions que nous avons retenues pour la carbonitruration à basse pression (température de l'ordre de 1173 K et pression de 10 hPa^{vii}, dans des réacteurs ayant dimensions de l'ordre de quelques dizaines de centimètres), on estime⁴³ $\lambda \approx 10^{-5} \ll L$ et donc le comportement de milieu peut être considéré comme continu, la description des mécanismes chimiques en phase homogène étant alors nécessaires.

1.3.1 Processus homogènes : phase gazeuse

La grande majorité des réactions chimiques ne donne pas lieu à une transformation directe des réactifs en produits finaux stables. Ces transitions s'opèrent par une série d'étapes intermédiaires faisant intervenir des états transitoires. Chacune de ces interactions est une réaction élémentaire^{44,45}. Un traitement détaillé des fondements physiques

^{vii}1 hPa = 1 mbar

de ce sujet est disponible dans l'ouvrage de Henriksen et Hansen⁴⁵. Les réactions élémentaires conduisent en général à l'expression de lois de vitesse ayant des ordres entiers et identiques aux coefficients stœchiométriques des espèces participant à la réaction. Pour ce type de lois de vitesse dites élémentaires⁴¹, les coefficients cinétiques possèdent un sens physique^{viii}, comme cela sera décrit par la suite.

Plusieurs logiciels et codes de simulation numérique existent pour fournir la solution de l'évolution de systèmes cinétiques chimiques. On traitera la modélisation des réactions chimiques en phase gazeuse selon l'approche typique employée par la plupart des logiciels existant^{10,46–50}. Le problème se résume typiquement à résoudre un ensemble d'équations différentielles non-linéaires couplées, comprenant une équation pour chaque espèce chimique et une équation pour chaque variable thermodynamique indépendante. Étant donnés les écarts importants qu'il peut y avoir entre les échelles de temps pour les différents processus qui se déroulent simultanément, la solution numérique d'un tel système d'équations demande souvent l'emploi d'une méthode implicite⁵¹ ou utilisant des intégrateurs à pas multiples, comme cela est proposé par les librairies TChem¹⁰ et Cantera¹¹.

La description des vitesses de réaction adoptée dans le présent travail trouve ses fondements dans la loi d'action de masse³⁴. Cette formulation décrit l'équilibre chimique à travers des vitesses de processus directs et indirects qui doivent être les mêmes, permettant ainsi le calcul de la constante d'équilibre. Etant donnée la nature statistique de cette loi, les transformations sont dépendantes des pressions partielles – i.e. des quantités de matière – des espèces participant à la réaction considérée. Pour introduire cette formulation, supposons une réaction du type $\nu_A A + \nu_B B \longleftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$.

La constante d'équilibre K_p à une température donnée de cette réaction en termes de pressions partielles des espèces est fournie par l'**ÉQUATION E 1.19**. Le produit à droite dans cette expression, qui généralise la définition de K_p , laisse entendre implicitement que les coefficients stœchiométriques ν_i des réactifs sont de signe négatif – ils sont consommés – et ceux des produits positifs. Cela sera important plus tard quand on réalisera le bilan matière pour obtenir le taux d'avancement d'une réaction.

$$K_p(T) = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} = \prod_i P_i^{\nu_i} \quad (\text{E 1.19})$$

^{viii}Voir par exemple Henriksen et Hansen⁴⁵ – Part 1.

Cette constante peut aussi être écrite en termes de concentrations des espèces à une pression totale P donnée, ce que l'on note K_c . Il faut remarquer que la dépendance de la constante d'équilibre avec la pression est liée au facteur $P^{-\sum \nu_i}$. Considérons par exemple la RÉACTION R 1.1 de décomposition de l'ammoniac, où $K_c \propto P^{-2}$, ce qui implique une augmentation de K_c lorsque la pression est réduite. De l'équilibre des processus directs et indirects, une telle relation montre que la réduction de pression de 100 000 Pa (approximativement la pression atmosphérique) à 10 hPa, typique des traitements thermochimiques à basse pression, mène à une réduction de quatre ordres de grandeur dans la quantité d'ammoniac disponible pour le traitement et donc à de possibles difficultés d'enrichissement en azote.

$$K_c(T) = \left(P^{-\sum \nu_i} \right) K_p(T) = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (\text{E 1.20})$$

On peut donc, à partir de la loi d'action de masse, introduire les taux d'avancement de réaction $\dot{\omega}$ dans chaque sens comme étant de la forme $\dot{\omega} = k \prod c_i^{\nu_i}$. La constante des processus directs sera notée k_f , celle des processus indirects k_b . Pour que la relation d'équilibre selon l'action de masse soit préservée, il faut que $K_c = k_f/k_b$ ^{33,34}. Une fois connue la constante cinétique d'un processus chimique, la thermodynamique fournit celle de la réaction indirecte^{ix} Ces constantes présentent, en général, une dépendance exponentielle avec la température qui peut être exprimée par une loi d'Arrhenius. Les données disponibles dans la littérature se trouvent le plus souvent exprimées sous forme de coefficients pour l'ÉQUATION E 1.21, où A_i est le facteur pré-exponentiel lié au temps de vie moyen d'une espèce activée et à la fréquence de collision, n_i est l'exposant de température^x et $E_{a,i}$ l'énergie d'activation, qui représente un seuil énergétique à dépasser pour activer la réaction.

$$k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp \left(-\frac{E_{a,i}}{RT} \right) = A_i \exp \left(-\frac{E_{a,i} + n_i RT \ln(T)}{RT} \right) \quad (\text{E 1.21})$$

À partir de ces notions de processus directs et indirects et de la formulation de la loi d'action de masse en termes de concentrations, on peut écrire l'ÉQUATION E 1.22 pour le calcul des taux d'avancement de réaction. Cette équation est simplement le bilan entre les vitesses directes et indirectes des réactions.

^{ix}Pour les réactions réversibles.

^xIl faut remarquer que l'on pourrait ne pas utiliser cet exposant, ce qui reviendrait à modifier la valeur de l'énergie d'activation avec la température, mais pour des raisons de commodité, on conservera cet exposant dans le terme T_i^n .

$$R_i = k_{f,i} \prod_{l=1}^{N_s} c_l^{\nu'_{l,i}} - k_{b,i} \prod_{l=1}^{N_s} c_l^{\nu''_{l,i}} \quad (\text{E 1.22})$$

Finalement, en faisant le bilan molaire pour l'espèce l en fonction de ses coefficients stœchiométriques dans toutes les réactions où elle intervient comme produit ($\nu''_{l,i}$) et réactif ($\nu'_{l,i}$), on obtient sa vitesse molaire de formation. Cela est présenté dans l'**ÉQUATION E 1.23** qui introduit aussi le facteur C_i .

$$\dot{\omega}_l = \sum_{i=1}^{N_r} (\nu''_{l,i} - \nu'_{l,i}) C_i R_i \quad (\text{E 1.23})$$

Le facteur C_i qui intervient dans l'**ÉQUATION E 1.23** introduit la dépendance avec la pression de certains processus chimiques. En général sa valeur est unitaire dans le cas des réactions simples. D'autres formulations sont présentées ci-dessous pour les réactions à trois corps, unimoléculaires, de récombinaison et bimoléculaires activées.

$$C_i = \begin{cases} 1 & \text{réaction simple} \\ \sum_{l=1}^{N_s} \alpha_{l,i} c_l & \text{réaction à trois corps} \\ \frac{P_{r,i}}{1 + P_{r,i}} F_i & \text{réaction « fall-off » unimoléculaire/recombinaison} \\ \frac{1}{1 + P_{r,i}} F_i & \text{réaction bimoléculaire activée chimiquement} \end{cases}$$

Dans le cas d'une réaction simple, C_i est unitaire. Pour les réactions à trois corps, sa valeur représente la concentration effective du troisième corps, où $\alpha_{l,i}$ est l'efficacité du troisième corps pour l'espèce l dans la réaction i et c_l sa concentration. Si toutes les espèces interviennent de manière équivalente en tant que troisième corps, les facteurs $\alpha_{l,i}$ sont tous unitaires et la concentration effective est la concentration du mélange. Les processus de dissociation unimoléculaire et de récombinaison dépendent de la présence d'un troisième corps pour que le bilan énergétique soit possible. Selon la théorie de Lindemann, les vitesses de réaction sont proportionnelles à la concentration de ce troisième corps dans les systèmes dilués et arrivent à une valeur limite lorsque la concentration de ces espèces atteint un seuil. Dans ce modèle, la pression réduite $P_{r,i}$ est définie par l'**ÉQUATION E 1.24**^{xi}. Les constantes $k_{\infty,m}$ dans la limite des pressions élevées et $k_{0,m}$ dans la limite

^{xi}Par définition, l'efficacité du troisième corps $\alpha_{l,i}$ d'une espèce est unitaire. Si certaines espèces jouent

des pressions basses nécessaires à la description des réactions de types « fall-off » et bimoléculaires activées chimiquement sont données comme des fonctions de la température selon l'**ÉQUATION E 1.21^{xii}**.

$$P_{r,i} = \frac{k_{0,i}}{k_{\infty,i}} \sum_{k=1}^{N_s} \alpha_{l,i} c_l \quad (\text{E 1.24})$$

La transition entre les régimes de haute et basse pressions est modélisée par l'**ÉQUATION E 1.25**, où les a_i , T_i^{***} , T_i^* et T_i^{**} sont des paramètres du modèle. Il existe d'autres formulations pour la modélisation de cette transition. Cependant, les mécanismes cinétiques employés dans le présent rapport utilisent les paramètres issus du « modèle de Troe ».

$$\log_{10} F_i = \left[1 + \left(\frac{A}{B} \right)^2 \right]^{-1} \log_{10} F_{cent,i} \quad (\text{E 1.25})$$

où les facteurs $F_{cent,i}$, A et B sont donnés par :

$$F_{cent,i} = (1 - a_i) \exp\left(-\frac{T}{T_i^{***}}\right) + a_i \exp\left(-\frac{T}{T_i^*}\right) + \exp\left(\frac{T_i^{**}}{T}\right)$$

$$A = \log_{10} P_{r,i} - 0,67 \log_{10} F_{cent,i} - 0,4$$

$$B = 0,806 - 1,1792 \log_{10} F_{cent,i} - 0,141 \log_{10} P_{r,i}$$

Étant donné le fait que les réactions s'accompagnent d'un changement de l'enthalpie libre du gaz ainsi que de sa masse molaire moyenne, laquelle intervient dans la concentration des espèces^{xiii}, l'ensemble des équations cinétiques ainsi écrites doit être couplé par une équation d'état. Cela se fait le plus souvent à l'aide de l'équation des gaz parfaits (**ÉQUATION E 1.26**).

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad \text{où} \quad M = \sum_{i=1}^{N_s} X_i M_i = \left(\sum_{i=1}^{N_s} \frac{Y_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (\text{E 1.26})$$

un rôle sur la vitesse de réaction, seules les concentrations de ces espèces sont prises en compte par cette expression.

^{xii}Dans le cas des réactions unimoléculaires et/ou de récombinaison, les paramètres d'Arrhenius de $k_{\infty,m}$ doivent être pris en compte pour le calcul de $k_{f,m}$. Pour les réactions bimoléculaires activées chimiquement, ce sont les valeurs de $k_{0,m}$ qui doivent être utilisées.

^{xiii}Les concentrations c_l étant définies par le rapport entre le nombre de moles N_l d'une espèce et le volume V occupé par le système, $c_l = N_l/V = \rho Y_l / M_l$ – où ρ désigne la masse volumique et Y_l la fraction massique relative à l'espèce de masse molaire M_l .

Le changement de température dans le système est donné par l'**ÉQUATION E 1.27**, où l'enthalpie molaire de l'espèce i est calculée à partir d'un polynôme¹⁰. Comme les procédés dont on traite ici sont réalisés à pression constante, la dérivée de la pression au cours du temps est égale à zéro. Dans ce cas, si l'on simule un système fermé à volume variable, l'équation de la densité (ou du volume) doit être ajoutée au système d'équations différentielles à intégrer.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^{N_s} h_i \dot{\omega}_i \quad (\text{E 1.27})$$

1.3.2 Simplification des modèles cinétiques élémentaires

Comme défini tout au début de cette section, les processus chimiques élémentaires portent des informations relatives à la physique du système, tout en gardant aussi les relations d'interdépendance entre les espèces. En général, les mécanismes élémentaires comprennent des centaines ou même des milliers d'espèces chimiques, ce qui conduit à des ensembles de tailles similaires de réactions. Quelques exemples sont donnés par Coles⁵¹. Comme chaque espèce évolue au cours du temps, la modélisation en régime transitoire des écoulements réactifs – comme c'est le cas des traitements thermochimiques à basse pression pendant toute la durée du traitement – requiert d'ajouter une équation par espèce au système à résoudre. Cela conduit à un nombre prohibitif d'équations pour les simulations de dynamique des fluides (CFD, de l'anglais *Computational Fluid Dynamics*) avec les ordinateurs disponibles aujourd'hui.

La chimie du carbone – dite organique – comprenne une quantité indénombrable d'espèces chimiques. La modélisation de la pyrolyse et combustion des hydrocarbures atteint facilement des centaines ou milliers de réactions. Un mécanisme offrant une grande précision pour des courts temps de séjour et relatif à la pyrolyse – décomposition homogène – de l'acétylène a été proposé dans la littérature par Norinaga et O.Deutchmann⁵², Norinaga et al.⁵³. Il a été validé expérimentalement par⁵ puis amélioré pour inclure des espèces de haut poids moléculaire⁷ pour arriver finalement à plus de 240 espèces et 900 réactions. La simulation directe d'écoulements réactifs qui inclurait un modèle aussi complet de la phase gazeuse n'est pas possible. Il faut tout d'abord obtenir une version simplifiée du schéma cinétique en ne gardant que les espèces du système présentant un intérêt pour l'application recherchée. Aucune méthode existante ne permet l'obtention d'un tel « squelette » de mécanismes pour n'importe quel ensemble de conditions initiales. La chimie de

l'azote étant beaucoup plus simple que celle du carbone, le mécanisme^{54,55} adopté pour la simulation de l'étape de nitruration est suffisamment simple pour être utilisé directement dans les calculs de CFD.

Avant de décrire la méthode de simplification adoptée pour inclure un modèle cinétique simplifier dans une simulation d'écoulement réactif, il convient de comprendre la différence entre « réduction » et « simplification » des modèles cinétiques. La réduction consiste en une procédure mathématique de diminution de la rigidité du système d'équations des espèces et des variables thermodynamiques considérées, rendant la solution du problème plus stable et convergente. Pour l'obtention des mécanismes squelettes, on parle de simplification : cela consiste à diminuer le nombre d'espèces et de réactions du système, en gardant les espèces majoritaires – dont la connaissance préalable du comportement empirique lors de la pyrolyse est requise – et aussi celles qui sont en forte interaction avec les espèces majoritaires⁵¹.

Plusieurs méthodes de simplification existent, comme l'analyse de sensibilité de Turányi et Bérçés⁵⁶ et les hypothèses classiques des états quasi-stationnaires et d'équilibre partiel. Une comparaison entre plusieurs méthodes existantes a été effectuée fait par Coles⁵¹. Dans le présent travail, on se limitera aux développements conduits par Lu et Law⁵⁷ et aux applications et/ou améliorations proposées^{14,58,59}. Ces méthodes ont comme caractéristique commune le besoin d'une connaissance préalable du comportement chimique du système. Plus récemment Curtis et al.⁶⁰ proposent une implémentation à partir de la méthode de Pepiot-Desjardins et Pitsch⁵⁹ avec une sélection automatique des espèces.

La méthode⁵⁷ consiste en la construction d'un graphe orienté^{xiv} avec les espèces placées aux noeuds et les arêtes affectées d'un coefficient d'interaction r_{ij} orienté entre les espèces connectées ($i \rightarrow j$). Du fait que l'on considère le graphe orienté $r_{ij} \neq r_{ji}$, *i.e.* l'espèce i intervient sur la vitesse de formation de j d'une manière différente de sa réciproque. Ce coefficient r_{ij} représente l'erreur sur le taux de formation de j si l'on supprime i du mécanisme et est défini par l'ÉQUATION E 1.28, où les paramètres ont les définitions fournies à la section précédente. Le symbole de Kronecker δ_{jk} vaut l'unité si l'espèce j est présente dans la réaction k et zéro autrement.

$$r_{ij} \equiv \frac{\sum_k^{N_s} |\nu_{i,k} \omega_i \delta_{jk}|}{\sum_k^{N_s} |\nu_{i,k} \omega_i|} \quad (\text{E 1.28})$$

^{xiv}Pour des concepts de théorie des graphes, consulter les ouvrages de Bondy et U.S.R.Murty⁶¹ et Diestel⁶².

Si la valeur du coefficient est plus grande qu'un certain ε défini avant la réduction, la suppression de j du mécanisme produit un effet non-négligeable sur i . Donc, si i doit être conservé dans le mécanisme, j doit l'être aussi . En suivant cette logique, un graphe du système est construit de telle façon que l'arête $i \rightarrow j$ n'existe que si $r_{ij} \geq \varepsilon$. Une fois le graphe établi, on s'en sert d'algorithme de parcours en profondeur en partant des noeuds qui représentent les espèces choisies préalablement. Toutes les espèces « retrouvées » au cours de ce parcours sur le graphe sont retenues dans le mécanisme simplifié. Après l'identification de cet ensemble d'espèces, les réactions auxquelles les espèces éliminées participent sont ensuite supprimées du mécanisme et on obtient ainsi un mécanisme squelette. Il faut remarquer que le choix de ε joue un rôle important dans le précision du mécanisme squelette. L'intersection de plusieurs réductions suivant l'espace d'états « connu » empiriquement produit des mécanismes avec une précision supérieure mais présentant l'inconvénient d'agréger plus espèces.

CHAPITRE 2

Approche thermodynamique

Ce chapitre vise à présenter le comportement métallurgique des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 dans différentes conditions de traitement. La Section 2.1 permet de présenter le logiciel Thermo-Calc¹ qui sera ensuite employé dans l'étude des systèmes binaires et ternaires Fe–C, Fe–N et Fe–C–N à la Section 2.2. Quelques résultats concernant le calcul de diagrammes de phase pour des aciers faiblement alliés sont résumés dans la Section 2.3 avant de procéder aux simulations des diagrammes utiles à l'étude des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5ⁱ présentés dans le TABLEAU 2.1 (Section 2.3.2).

La définition des conditions aux limites pour ces simulations demande la connaissance de la thermodynamique des systèmes contenant non seulement fer, carbone et azote mais aussi nickel, chrome, manganèse et molybdène. Ces fondements seront utilisés au cours des discussions réalisées au Chapitre 4. Finalement la Section 2.4 présente des résultats relatifs à la réponse métallurgique des aciers faiblement alliés aux traitements thermochimiques.

TABLEAU 2.1 – Composition nominale des alliages étudiés en pourcentage massique.

| Alliage | Fe | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 16NiCrMo13 | bal. | 0,16 | 0,25 | 0,45 | 1,00 | 3,20 | 0,25 |
| 23MnCrMo5 | bal. | 0,23 | 0,25 | 1,20 | 1,20 | - | 0,25 |

Les premiers travaux sur les transformations de phase des aciers faiblement alliés remontent aux années 1930. À partir de ces résultats pionniers, d'énormes progrès ont été réalisés. Ce n'est qu'avec les initiatives de Kaufmann et Ansara, qui sont à l'origine de l'approche CALPHAD, dans les années 1970 le calcul des diagrammes de phase avec l'aide d'ordinateurs est devenu populaire⁶⁴. Dans cette méthode, l'énergie de Gibbs de

ⁱLorsque les simulations prennent en compte plus de trois éléments d'alliage, les conodes des diagrammes ne se trouvent plus dans le plan des coupes ternaires et seules les limites de solubilité peuvent être déterminées graphiquement. Des informations additionnelles, comme la répartition des phases en domaines multi-phasés, demandent des calculs spécifiques pour la composition requise. Voir Hillert⁶³.

chaque phase est exprimée en fonction de la température, de la composition et, parfois de la pression. À partir de ces données, l'équilibre est calculé en minimisant numériquement l'énergie libre. Cette section présente rapidement le logiciel Thermo-Calc¹ pour ensuite discuter les diagrammes d'équilibre issus des mélanges contenant du fer, du carbone et de l'azote.

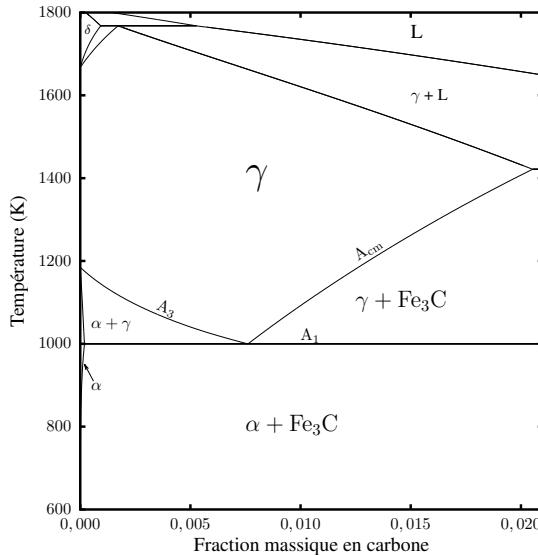
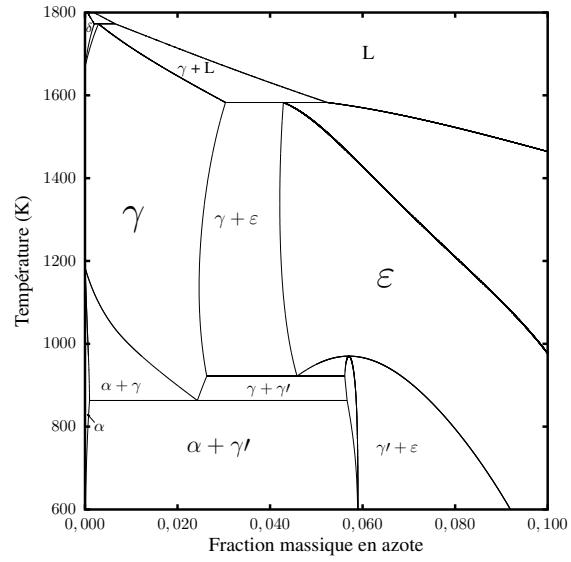
2.1 Thermo-Calc

Thermo-Calc¹ est un logiciel fondé sur l'approche CALPHAD pour décrire les systèmes thermodynamiques formés par plusieurs groupes de matériaux. La description détaillée du logiciel Thermo-Calc¹, comprenant les modèles employés et ses utilisations sont décrites par Sundman et al.⁶⁵ et Andersson et al.¹. Les fondements théoriques se trouvent dans les travaux de Hillert⁶³, qui incluent notamment la publication classique sur les modèles de solutions régulières⁶⁶. Les différents intérêts d'utiliser un tel logiciel pour l'étude et la mise au point de traitements thermochimiques sont : (i) prédire la formation des précipités lors du traitement, ce qui s'accompagne d'une consommation des éléments d'alliage de la matrice austénitique et peut être mis en évidence par microscopie électronique en transmission (Section 4.4), (ii) simuler les limites de solubilité des phases dans les alliages en fonction des teneurs en éléments interstitiels et estimer les fractions de phases à une température donnée (Section 2.3.2) et (iii) permettre le calcul des facteurs thermodynamiques dans Dictra^{1,2} (Section 4.2).

2.2 Systèmes Fe–C, Fe–N et Fe–C–N

La description des alliages à base de fer commence avec celles des systèmes connus les plus simples : les diagrammes Fe–C, Fe–N et Fe–C–N. En fait, pour des raisons cinétiques, l'équilibre Fe–C n'est normalement pas atteint et le système représentatif pour les aciers est en fait celui du diagramme binaire Fe–Fe₃C(Cémentite). Ce diagramme présente les domaines monophasés de la ferrite « CC » (phase α), de l'austénite « CFC » (phase γ), de la cémentite Fe₃C et de la phase δ « CC » près de la température de fusion. Pour la cémentation, les frontières entre les domaines $\alpha + \gamma$ (A₃) et $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ (A_{cm}) avec le domaine monophasé de l'austénite sont d'une importance cruciale : la première frontière détermine la température minimale pour conduire le traitement tandis que la

seconde fixe la fraction massique en carbone pour atteindre la saturation de l'austénite. On observe (FIGURE 2.1a) une limite de solubilité du carbone dans l'austénite (ligne A_{cm}) de l'ordre de $w_{s,C} \approx 0,013$ dans la plage de température typique de la carbonitruration. Cette saturation de l'austénite conduit à la formation des carbures du type Fe_3C .

(a) Diagramme binaire Fe- Fe_3C .

(b) Diagramme binaire Fe-N.

FIGURE 2.1 – Diagrammes binaires des systèmes Fe- Fe_3C et Fe-N. Thermo-Calc¹, base de données SSOL2.

Dans le cas du système Fe-N à basse température, trois domaines monophasés sont présents : les phases α , une solution solide d'azote dans la ferrite « CC », γ' , phase intermétallique $\text{Fe}_4\text{N}_{(1-x)}$ non-stoichiométrique de structure cubique face centre « CFC », et ε , phase intermétallique $\text{Fe}_2\text{N}_{(1-x)}$ non-stoichiométrique de structure hexagonale compacte « HC »^{23,67}. La FIGURE 2.1b présente les phases en équilibre de 600 K à 1800 K. Dans la plage de températures employées pour la carbonitruration, l'allure de ce diagramme est semblable à celle observée dans le système Fe- Fe_3C . La limite $\alpha + \gamma/\gamma$ détermine la température minimale pour le procédé tandis que la frontière $\gamma/\gamma + \varepsilon$ donne la saturation en azote, qui est située au-delà de la saturation en carbone dans ce cas (une fraction massique de l'ordre de 0,025). Pour le système ternaire Fe-C-N, les mêmes configurations que dans celles trouvées dans le binaire Fe-N sont possibles, auxquelles il faut ajouter la présence des domaines biphasés $\text{Fe}_3\text{C} + \varepsilon$ et $\alpha + \varepsilon$, comme on peut le retrouver dans Gantois et Dulcy²³.

2.3 Aciers faiblement alliés

2.3.1 Résultats de la littérature

Ce paragraphe fournit quelques résultats de la littérature concernant les diagrammes binaires et ternaires des alliages de fer contenant des atomes de Cr, Ni, Mo, Mn, C et N, tel que les alliages du TABLEAU 2.1. Ces résultats s'avèrent utiles pour le choix des phases à considérer dans les simulations à l'aide du logiciel Thermo-Calc¹ qui donne les états d'équilibre pour les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. On cherchera à déterminer quels sont les carbures et nitrures stables à haute température (condition d'enrichissement) lors de la saturation des surfaces traités. Ensuite, on s'intéressera non seulement à la séquence de précipitation, mais aussi à la distribution des éléments d'alliage dans les carbures et nitrures formés à basse température (condition de revenu).

L'introduction d'éléments d'alliage ayant une affinité supérieure à celle du fer pour le carbone et l'azote implique la formation de différents types de carbures et de nitrures, en lieu et place de ceux formés à partir du fer uniquement¹⁵. À partir des coupes isothermes pour les systèmes Fe–Mo–C⁶⁸ et Fe–Mn–C⁶⁹ on vérifiera que pour les teneurs en éléments d'alliage du TABLEAU 2.1, le carbure (méta-)stable lors du traitement est certainement du type M₃C pour l'alliage 16NiCrMo13 et du type M₂₃C₆ pour l'alliage 23MnCrMo5. En considérant l'analyse des systèmes ternaire Fe–Cr–C et quaternaire Fe–Cr–Ni–C⁷⁰, on observe que pour les teneurs considérées (TABLEAU 2.1), le carbure stable devrait aussi être du type M₃C.

Le nickel, en tant qu'élément non-carburigène, ouvre le domaine de phase austénitique à des températures moins élevées. Le système Fe–Cr–Mn–C⁷¹ suggère aussi que des carbures du type M₇C₃ devraient faire partie des phases à considérer pour les simulations d'équilibre des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. Dans le coin riche en fer des systèmes contenant Cr, Mo et Mn, ces atomes de substitution ont pour effet principal de stabiliser le carbure M₂₃C₆ et déplacent la composition eutectoïde vers des valeurs plus faibles en carbone. Le chrome favorise quant à lui la formation de nitrures du type MN, pour lesquels le chrome est toujours l'élément prépondérant¹⁵. La limite de solubilité en carbone doit être réduite en raison de la présence d'éléments carburigènes. Ces éléments jouent aussi un rôle dans leur répartition entre la matrice et les précipités. Dans le cas de l'azote, cette réduction doit être beaucoup plus prononcée, comme dans le cas de l'équilibre pour le système Fe–Cr–N⁷².

2.3.2 Alliages étudiés

Avant de procéder à l'analyse des profils de diffusion et des réponses mécaniques induites, il est utile de connaître l'équilibre local des phases à la fin d'un cycle de traitement – juste avant la trempe – le long des profils en carbone et en azote. Pour cela, le logiciel Thermo-Calc¹ a été utilisé pour simuler les coupes pseudo-binaires et isothermes à la température de traitement des alliages présentés dans le TABLEAU 2.1. Ces simulations considèrent comme états de référence pour le carbone et l'azote, le graphite et N₂ à la pression atmosphérique, respectivement.

Diagrammes pseudo-binaires : En tenant compte des résultats de la littérature présentés précédemment, des coupes pseudo-binaires des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 ont été simulées à l'aide de Thermo-Calc¹. Cela permet d'identifier la limite de solubilité en carbone lorsque les autres éléments sont fixés pour la condition de traitement, mais aussi de prédire les différents précipités attendus lors du revenu. On observe (FIGURE 2.2) que les deux nuances présentent de grandes similitudes entre elles en ce qui concerne le domaine austénitique γ . Par rapport au diagramme classique Fe–C, les coupes ont la même allure à haute température avec l'apparition des domaines multi-phasés pour les équilibres des carbures que l'on ne retrouve pas dans le fer pur (de type M₂₃C₆). Pour les deux nuances, la fraction massique en carbone permettant d'atteindre la saturation en surface dans la plage allant de 1143 K à 1213 K se situe entre les fractions massiques de 0,009 et 0,011 et varie linéairement. La présence de nickel dans l'alliage 16NiCrMo13 garde une température de transformation eutectoïde (FIGURE 2.2a) proche de celle du fer pur (FIGURE 2.1a). Cependant, cette température augmente légèrement pour la nuance 23MnCrMo5. Les deux diagrammes de la FIGURE 2.2 montrent une réduction de la fraction massique en carbone pour la transformation eutectoïde. Dans tous cas, en ce qui concerne l'enrichissement en carbone, les diagrammes montrent une limite de solubilité en carbone assez proche et les réponses aux conditions de cémentation et de carbonitruration au-delà de 1150 K doivent rester similaires.

Coupes isothermes : Les coupes isothermes à 1173 K montrent (FIGURE 2.3) une limite de solubilité de l'ordre de $w_{s,C} \approx 0,01^{ii}$ pour le carbone dans l'austénite pour les deux nuances, à partir de laquelle le carbure stable est la cémentite alliée (M₃C, M représente

ⁱⁱLa limite de solubilité en fraction massique de l'élément *i* sera notée $w_{s,i}$ tout au long de ce rapport.

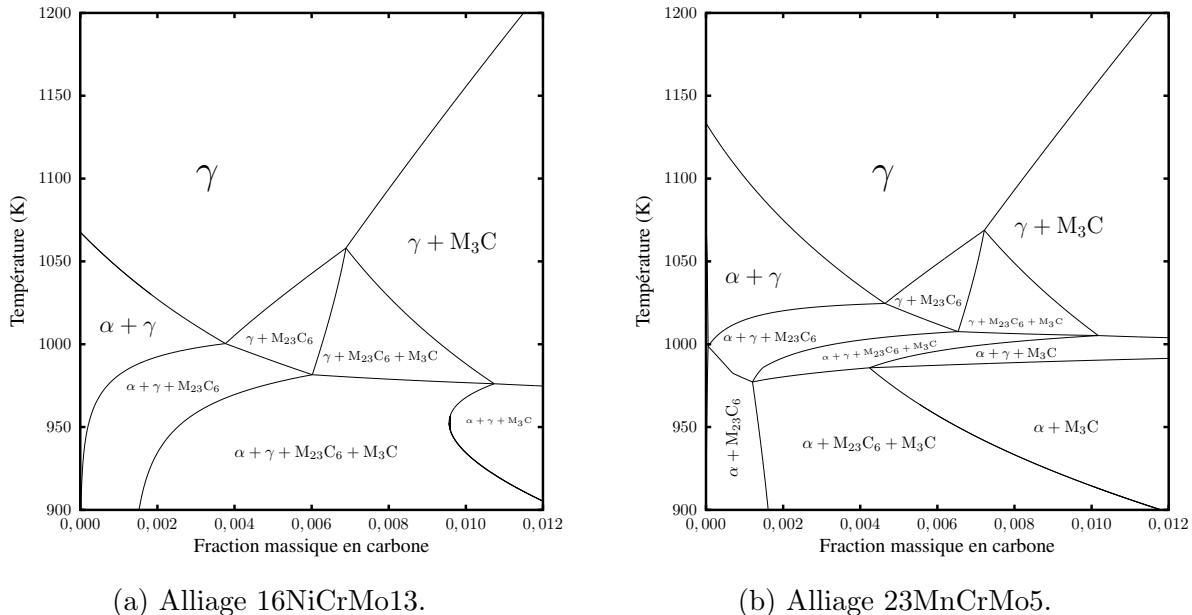


FIGURE 2.2 – Diagrammes pseudo-binaires des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. Thermo-Calc¹, base de données SSOL2.

Fe, Mn, Cr et Mo) dans la région 1 (comme cela se voit également dans la FIGURE 2.2). Pour l'azote, une limite inférieure à $w_{s,N} \approx 0,001$ est calculée avant la précipitation des nitrures substitués de stoechiométrie MN (M représente Cr et Mo). Cette limite reste presque indépendante de la teneur en carbone. En augmentant la fraction d'azote, la phase Si_3N_4 devient stable si l'on considère la base de données TCFE7 de Thermo-Calc¹. La précipitation de Si_3N_4 n'est pas prédite par la base de données SSOL2. Cette phase ne sera pas considérée dans ce rapport, en raison de sa lente cinétique de précipitation à faible teneur en Si dans les alliages – cette phase est typiquement observée dans les aciers au silicium où la fraction en Si dépasse 0,015. Les régions 2 et 3 ne présentent aucun intérêt dans le cas présent. Comme le système étudié contient plus de trois éléments, les conodes ne se trouvent pas dans le plan de la coupe produite et par conséquent les proportions des phases doivent être calculées à l'aide de Thermo-Calc¹ pour chaque point d'intérêt dans les profils de diffusion expérimentaux.

Comme lors des phases de cémentation, la condition à la limite pour le carbone correspond à une saturation en carbone de la surface dans l'austénite, la précipitation de cémentite n'étant pas prise en compte. En revanche, les fractions massiques en azote visées au-delà de 0,003, introduites dans les alliages par la carbonitruration et la nitruration austénitique, impliquent la précipitation de nitrures du type MN avec appauvrissement des

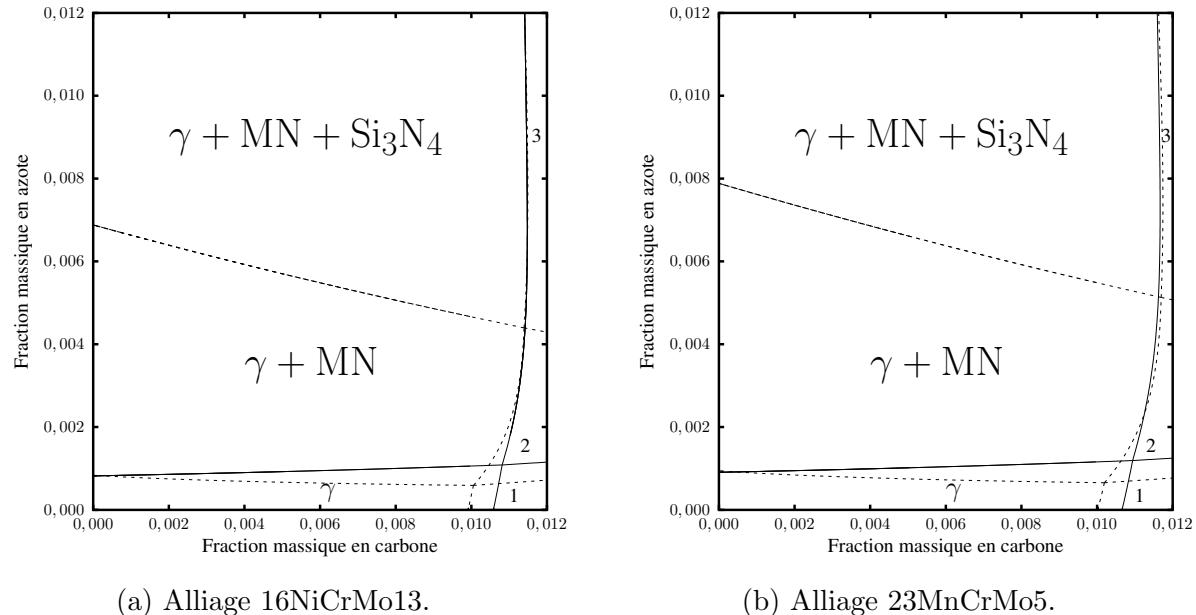
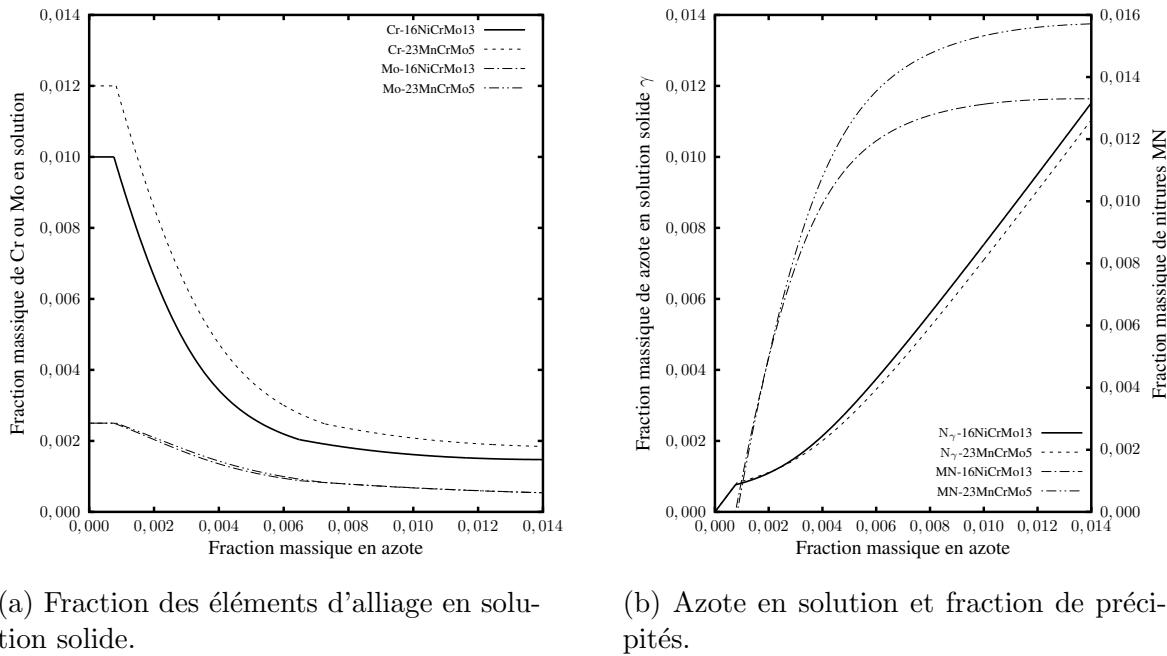


FIGURE 2.3 – Coupes isothermes à 1173 K simulées à l'aide de Thermo-Calc¹. Lignes pleines obtenues à partir de la base de données SSOL2 et pointillées à partir de TCFE7.

éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, de la matrice austénitique. Cela fait l'objet de la Section 4.4. Pour tenir compte de cette précipitation et de ses effets, il faut recourir à la FIGURE 2.4 qui montre la consommation des éléments d'alliage conduisant à la formation des nitrures MN. On observe (FIGURE 2.4b) l'évolution de l'azote en solution solide en fonction de la teneur totale dans l'alliage. Comme les matériaux sont traités pendant une durée suffisamment longue pour supposer un équilibre des phases, l'azote ainsi calculé sera considéré comme étant représentatif de la composition de la martensite obtenue lors de la trempe.

2.4 Formation des couches carbonitrurées

Dans les sections précédentes, nous avons discuté des méthodes utilisées et des équilibres de phase possibles pour les couches carbonitrurés. Cela a inclus des aspects procédé et – partiellement – de structure liés à la carbonitruration. Cette section vise donc à compléter les sections précédentes en insérant les réponses mécaniques et microstructurales de certains alliages induites par l'introduction du carbone, de l'azote ou des deux éléments simultanément. On abordera également le comportement au revenu des couches traitées.



(a) Fraction des éléments d'alliage en solution solide.

(b) Azote en solution et fraction de précipités.

FIGURE 2.4 – Simulation de la consommation des éléments en solution solide et formation de nitrures à 1173 K. Thermo-Calc¹, base de données SSOL2.

La littérature scientifique est abondante sur la question des effets produits par le carbone sur la transformation martensitique des alliages Fe–C et des aciers faiblement alliés⁷³, ce qui n'est pas le cas pour les effets de l'azote⁷⁴. Les publications relatives à la martensite à l'azote restent limitées aux alliages Fe–N. Un consensus sur la teneur limite en azote pour la transformation de la martensite de cubique à quadratique situe cette valeur à une fraction massique d'environ 0,002¹⁹. Le vieillissement de ces martensites à la température ambiante conduit à la formation des précipités cohérents du type $Fe_{16}N_2$ avec pour conséquence une augmentation de la dureté. En revanche, le revenu de cette martensite à l'azote (Fe–N) à une température supérieure à l'ambiente produit des précipités de même nature mais incohérents^{19–21,75–78}. L'azote en solution solide réduit également la vitesse critique de refroidissement pour la trempe – augmentation de la trempabilité de l'alliage. Néanmoins, l'austénite résiduelle est une réalité dans les aciers industriels et sa transformation finale en martensite n'est normalement pas complète¹⁵.

Il a été rapporté dans la littérature⁷⁹ que l'introduction intentionnelle de silicium est favorable à la minimisation de la chute en dureté lors du revenu à 573 K de l'acier 15NiMoCr10 cémenté. Cela résulte du fait que l'introduction de Si retarde la cinétique de décomposition des carbures du type ε – $Fe_{2–4}C$ formés durant le revenu en cémentite, la présence de ces carbures ε étant confirmée à l'aide de la microscopie électronique à

transmission. Ce n'est pas le cas pour les alliages 27CrMo4 et 27MnCr5 carbonitrurés, pour lesquels le revenu à une telle température produit une chute plus importante en dureté pour une même dureté initiale – qui dépend presque uniquement de la teneur totale en éléments interstitiels en solution solide pour les aciers faiblement alliés⁴. L'auteur⁷⁹ a utilisé ces alliages – 27CrMo4 et 27MnCr5 – dans le but de vérifier des résultats présentés dans la littérature sur l'alliage 20Cr4, qui proposaient que le matériau pouvait conserver sa dureté de trempe même après un revenu à 573 K grâce à une précipitation secondaire de nitrides du type γ' – Fe₄N. Ces résultats n'ont pas pu être reproduits, l'auteur⁷⁹ ayant mis en évidence une décroissance continue de la dureté lors du revenu à 573 K. En fait, même pour l'alliage 15NiMoCr10 cémenté, une certaine chute en dureté a été observée après le revenu – quand on la compare à l'état après trempe – ce qui a été attribué à la précipitation de carbures de type M₂₃C₆ et M₆C, le second étant lié à la teneur modérée en molybdène (une fraction massique d'environ 0,02) dans cette nuance, en bon accord avec des simulations réalisées à l'aide de Thermo-Calc¹.

On doit remarquer que l'alliage 23MnCrMo5 ici traité partage des similarités chimiques avec la nuance 27MnCr5. Plus spécifiquement, l'enrichissement en carbone et/ou azote des alliages 23MnCrMo5 et 27MnCr5 peut conduire à la même composition en surface si la teneur en Mo dans la seconde nuance – où le molybdène n'est pas ajouté intentionnellement – se trouve proche de celle de l'alliage 23MnCrMo5. Dans ce cas, on ne s'attend pas à ce que l'alliage 23MnCrMo5 soit capable de retenir la dureté nécessaire si des contraintes de Hertz de l'ordre de 2,45 GPa sont imposées après revenu à 573 K, conditions visées par Loukachenko⁷⁹.

Un autre aspect qui doit être considéré dans le développement des propriétés mécaniques des aciers est la fraction d'austénite résiduelle obtenue après trempe. Cela résulte de la transformation incomplète de l'austénite dans les microstructures métastables à basse température pendant le refroidissement fortement hors équilibreⁱⁱⁱ. Loukachenko⁷⁹ montre, par exemple, que la fraction volumique V_{γ_R} d'austénite résiduelle γ_R pour la nuance 15Ni-MoCr10 en fonction de la température du milieu de trempe T_q ^{iv} est en bon accord avec l'ÉQUATION E 2.1 proposée par Koistinen et Marburger⁸⁰. Après revenu, l'austénite résiduelle n'est plus observée du fait de sa décomposition en martensite. Yahia²⁵ montre à partir d'une étude bibliographique et expérimentale la validité de l'approche de Koistinen et Marburger⁸⁰ pour l'effet de l'azote dissous dans l'austénite à partir du calcul de la température initiale de formation de la martensite M_s .

ⁱⁱⁱLe lecteur peut consulter, par exemple, l'ouvrage de Totten¹⁵ pour plus d'information.

^{iv}Le traitement cryogénique est considéré comme une continuation directe de la trempe.

$$V_{\gamma_R} = 100 \times \exp[-1.10 \times 10^{-2}(M_s - T_q)] \quad (\text{E 2.1})$$

Yahia²⁵ met en évidence après trempe la formation de précipités polyédriques avec des dimensions de l'ordre de 0,5 µm aux anciens joints de grains austénitiques de l'alliage 27CrMo4. La formation des précipités sous forme de bâtonnets avec des longueurs de l'ordre de 0,1 µm et sous forme de polyèdres avec une longue diagonale de l'ordre de 0,2 µm a aussi été mise en évidence. L'identification de ces précipités par microscopie électronique en transmission (MET) montre que les bâtonnets sont des nitrures CrN (hors contour de grain), tandis que les précipités sous forme de polyèdre sont des carbures du type M₃C contenant Fe, Mn et Cr. Dans le cas de la nuance 27MnCr5, une faible densité de précipités le long des contours de grain austénitiques a été observée pour la cémentation et la carbonitruration à des teneurs massiques en carbone supérieures à 0,65%, contrairement à l'alliage 27CrMo4. Ces effets n'ont pas été mis en évidence après nitruration. Grâce à des analyses par micro-sonde électronique et diffraction des rayons x, ces précipités ont été identifiés comme étant des carbures de type M₃C contenant Fe, Mn et Cr. Ces résultats^{25,79} concernant l'alliage 27CrMo4 seront confrontés dans ce mémoire avec ceux obtenus pour la nuance 16NiCrMo13. Une attention particulière sera prêtée à l'estimation des niveaux d'austénite résiduelle après trempe, compte tenu du fait que la principale différence entre les alliages étudiés réside dans leurs teneurs en nickel respectives.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

CHAPITRE 3

Dynamique des traitements

Pour suivre la structure adoptée dans la Partie I, les résultats expérimentaux concernant la mise au point des procédés seront présentés avant les réponses métallurgiques des alliages. La Section 3.1 présente le système expérimental employé pour les traitements thermochimiques réalisés. Le comportement hydrodynamique du réacteur est caractérisé (Section 3.2) dans le but de mieux maîtriser les conditions aux limites des traitements thermochimiques. Cela se fait initialement à partir de la connaissance de la fonction distribution de temps de séjour. L'allure et les temps caractéristiques de cette distribution déterminent, pour un ensemble de conditions d'opération données, le type de couplage ayant lieu entre l'hydrodynamique et la cinétique réactionnelle des gaz employés pour les traitements. La mise au point de l'atmosphère carburante à base des mélanges $\text{CO}\equiv\text{H}_2$ est présentée dans la Section 3.3. Des études sur la pyrolyse de l'acétylène ainsi que sur la cémentation à partir d'hydrocarbures font partie de la Section 3.5. La cinétique de cémentation, *i.e.* la prise de masse en fonction du temps, est étudiée à l'aide d'une thermobalance couplée au réacteur. En ce qui concerne la nitruration à partir de l'ammoniac, la Section 3.4 présente son comportement de pyrolyse et la cinétique de décarburation pendant l'étape de nitruration. Ces résultats sont utilisés dans le Chapitre 4.

3.1 Système expérimental

Les études de traitements thermochimiques ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en alumine (FIGURE 3.1) présentant un rapport surface-volume $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ et un diamètre de 50 mm. L'enceinte de traitement en Al_2O_3 est inerte, *i.e.* les transformations chimiques des gaz précurseurs sont produites uniquement en phase homogène ou sur les surfaces des pièces traitées. Pour assurer l'homogénéité en composition des gaz utilisés pour les traitements thermochimiques, un système d'alimentation de gaz permet le mélange des précurseurs dans un volume de ballast d'environ 1000 cm^3 avant introduction dans la zone de traitement du réacteur. L'injection des gaz se fait par un tuyau en alumine

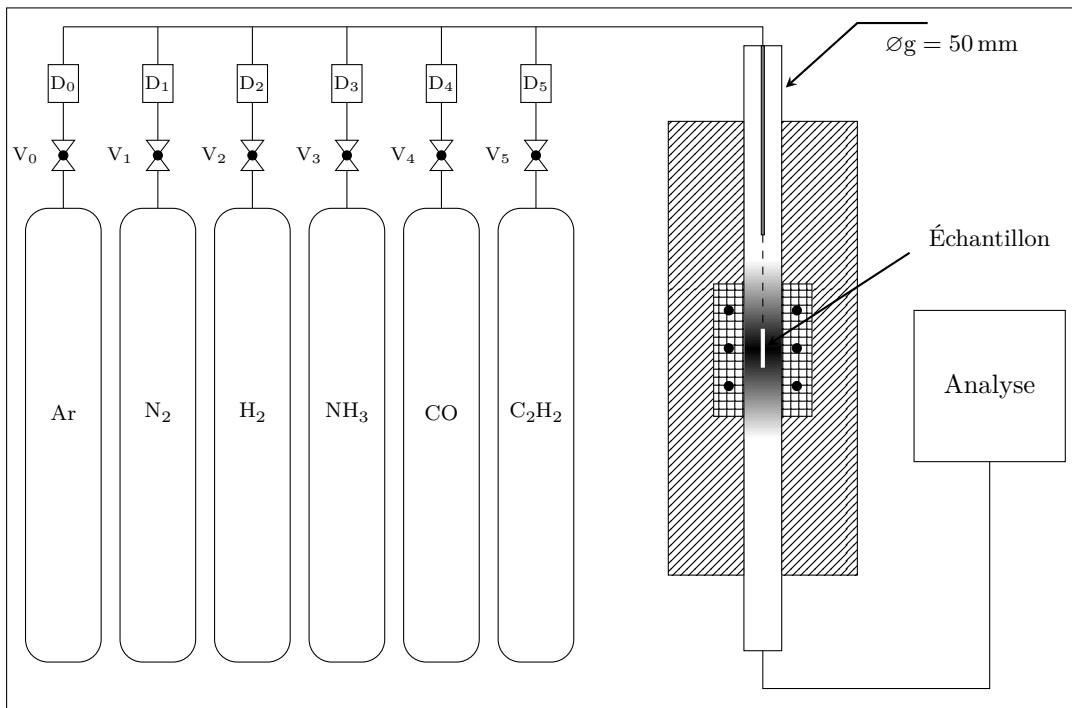


FIGURE 3.1 – Diagramme schématique du réacteur employé pour les traitements thermochimiques.

d'un diamètre interne de 2 mm placé à 100 mm de la partie supérieure de l'échantillon, assurantⁱ la dissipation du jet de gaz produit par l'injecteur et un écoulement laminaire autour de la pièce traitée.

Le chauffage est assuré par des résistances électriques placées autour de la zone centrale – grille rectangulaire – du tube réacteur, produisant une région thermiquement homogène d'environ 80 mm. Cette zone est représentée par un gradient de gris, le rectangle central représentant la position de l'échantillon. Le système de contrôle de température permet la programmation de cycles thermiques jusqu'à 1373 K. Compte tenu de longueur de cette région, pour assurer un traitement homogène des pièces, les échantillons ne doivent pas dépasser environ 50 mm dans la direction de l'axe du réacteur. Pour éviter des perturbations hydrodynamiques et des ré-circulations de gaz dans la partie supérieure du réacteur, l'épaisseur des échantillons doit préférentiellement ne pas dépasser 10-20% du diamètre du réacteur. Par conséquent, des échantillons ayant des dimensions de 40 mm × 14 mm × 4 mm ont été découpés dans des barres forgées des deux matériaux étudiés et polis au papier abrasif jusqu'à une granulométrie de 14 µm avant traitement. Pour les suivis de prise de masse avec la thermobalance, chaque échantillon a été dé-

ⁱPour les débits typiquement utilisés dans ce réacteur, de l'ordre de 500 cm³ min⁻¹ à 1000 cm³ min⁻¹.

coupé en deux sur la longueur de 40 mm en raison de la limite de masse imposée par la thermobalance, conduisant à des pièces ayant 20 mm × 14 mm × 4 mm.

FIGURE 3.1, on trouve également les bouteilles des précurseurs employées, les vannes V₀ à V₅ et les débitmètres massiques D₀ à D₅ utiles à l'expérience. Placés sur la ligne de sortie du réacteur, se trouvent les détecteurs permettant la caractérisation des atmosphères, et qui sont notés « Analyse » sur la figure. Cela comprend un hygromètre Dewpro MMY 245 pour la mesure de la température du point de rosée des atmosphères de cémentation et d'un équipement de chromatographie gazeuse Carlo Erba Instruments modèle GC6000 Vega Series 2. Le système de chromatographie est équipé d'un détecteur à ionisation par flamme (FID) et d'un autre par conductivité thermique (TCD)ⁱⁱ. La thermobalance couplée au système n'est pas représentée et se trouve à la verticale du réacteur. Une description détaillée de la thermobalance employée ici et de la technique de thermogravimétrie est fournie par Jaoul³⁶.

3.2 Dynamique du réacteur utilisé

Les fondements théoriques présentés dans la Section 1.2 ont été utilisés pour l'évaluation du comportement dynamique du réacteur. Les mesures de distribution de temps de séjour, noté $E(t_s)$ ont été faites par le suivi de la réponse en tension d'un détecteur FID en fonction du temps après injection d'un volume de 10 cm³ de CH₄ à l'entrée du réacteurⁱⁱⁱ. Étant donnée la faible quantité de méthane injecté, sa décomposition homogène n'est pas favorisée par la loi d'action de masse. De plus, le CH₄ est le composé le plus stable de la série des hydrocarbures aliphatiques. La détermination de la distribution de temps de séjour a été établie pour des débits de 250 cm³ min⁻¹, 500 cm³ min⁻¹ et 1000 cm³ min⁻¹ à une température de 1173 K en utilisant N₂ comme gaz porteur en l'absence d'un échantillon métallique à l'intérieur du réacteur. Deux acquisitions ont été effectuées pour chaque condition, de manière à s'assurer de la reproductibilité des résultats. Ces essais ont été répétés avec une éprouvette métallique de dimensions 40 mm × 14 mm × 4 mm placée à 100 mm de l'injecteur de gaz dans l'axe du réacteur, les autres conditions restant inchangées. La face de 14 mm × 4 mm était tournée vers le jet de gaz dans cette expérience. Un

ⁱⁱVoir Annexe B pour la description de la technique.

ⁱⁱⁱL'injection a lieu dans un intervalle de temps très court par rapport au temps de séjour estimé, dans la limite de dilution infinie, de l'ordre de 100 s pour un réacteur piston avec les dimensions du réacteur employé (FIGURE 3.1) et de 500 s si l'on suppose un comportement de réacteur parfaitement agité. Ces estimations sont basées sur un débit de 500 cm³ min⁻¹.

TABLEAU 3.1 – Temps caractéristiques du réacteur en fonction du chargement, température et débit.

| Condition | T (K) | Débit ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) | t_∞ (s) | t_m (s) | σ (s) | τ_{rpa} (s) | Bo |
|------------|-------|---|----------------|-----------|--------------|------------------|------|
| Non-chargé | 1023 | 500 | 657 | 250 | 112 | 165 | 4,5 |
| Non-chargé | 1173 | 500 | 553 | 217 | 98 | 165 | 5,3 |
| Non-chargé | 1173 | 1000 | 343 | 136 | 61 | 83 | 5,0 |
| Chargé | 1023 | 500 | 633 | 254 | 109 | 165 | 4,5 |
| Chargé | 1173 | 500 | 611 | 241 | 103 | 165 | 4,5 |
| Chargé | 1173 | 1000 | 361 | 127 | 62 | 83 | 4,2 |

essai additionnel à 1023 K avec un débit de $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a aussi été réalisé avec le four d'abord vide puis chargé. Le TABLEAU 3.1 rassemble les temps caractéristiques identifiés.

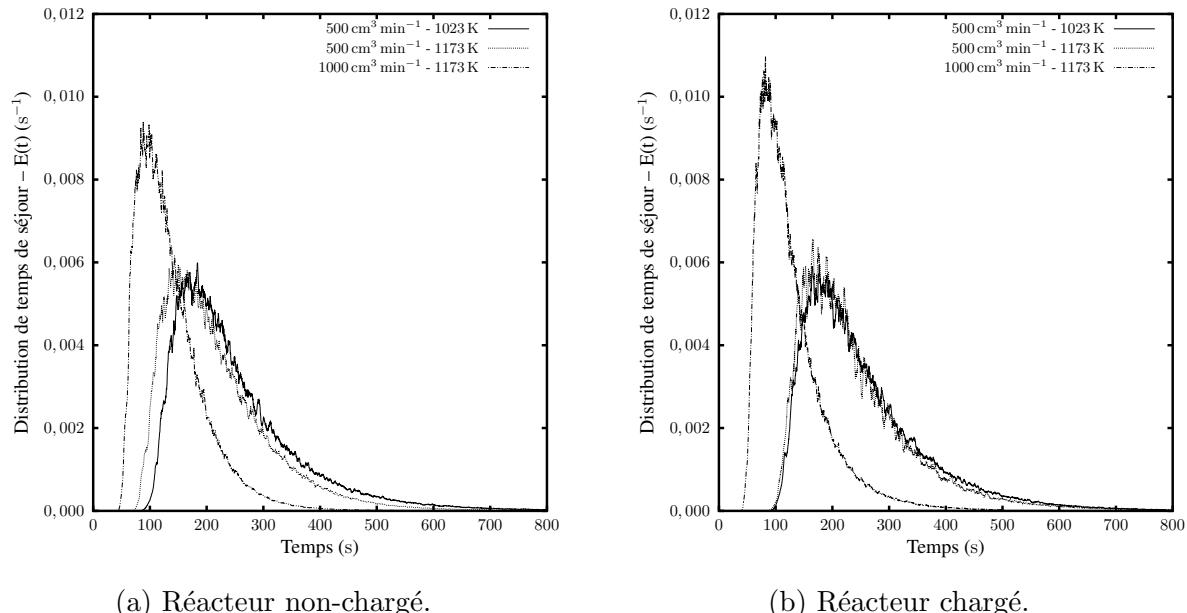


FIGURE 3.2 – Densité de probabilité des distributions du temps de séjour non-normalisées en fonction du temps. Les conditions de débit et de température identifient les courbes.

Avant de procéder à l'analyse des résultats, quelques remarques préliminaires sont nécessaires. En supposant le réacteur à la température ambiante, on peut estimer que le délai entre l'injection du pulse de méthane et l'arrivée à la sortie du réacteur est de l'ordre de 80 s pour un débit de $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ et de 40 s pour $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. L'injecteur de gaz est placé à environ 400 mm de la sortie du réacteur. Si l'on considère une zone homogène

de 80 mm à la température de traitement T_r (Section 3.1) suivie d'un gradient de température descendant jusqu'à l'ambiante à la sortie du réacteur, l'accélération produite par l'expansion du gaz devrait réduire ce temps par un facteur de l'ordre de 2,0. Cependant, cette réduction doit être plus faible, étant donnée l'augmentation de la viscosité du gaz porteur de 17,5 $\mu\text{Pa s}$ à 46,7 $\mu\text{Pa s}$ entre 298 K à 1173 K. Par conséquent, le délai requis pour permettre l'arrivée du gaz au détecteur (FIGURE 3.2) est raisonnable – il n'est pas limité par le transport dans le tuyau qui conduit au détecteur FID.

L'augmentation du débit diminue le temps moyen de séjour et réduit aussi la largeur du pic de la $E(t_s)$, ce que l'on vérifie dans le comportement de la grandeur σ , le moment d'ordre 2 de la distribution. La FIGURE 3.2 met en évidence ce comportement du réacteur en fonction des différents débits employés avec et en l'absence d'un échantillon métallique. L'allure de ces courbes se rapproche du comportement d'un réacteur tubulaire laminaire, pour lequel un délai sur l'arrivée des espèces à la sortie produit une montée en intensité assez prononcée – composante du comportement de type piston – suivie d'une décroissance d'allure exponentielle – composante du comportement de type réacteur agité. Ce comportement est plus évident pour des débits plus élevés à une température donnée – le gaz est contraint de traverser le réacteur sur une durée plus courte.

Si l'on compare les intégrales normalisées des courbes de la FIGURE 3.2 tracées en fonction du temps réduit (FIGURE 3.3) avec le comportement théorique attendu (FIGURE 1.3), on observe que le réacteur adopte un comportement approximativement du type laminaire^{iv}. Les courbes intégrées et normalisées montrent⁴¹ que dans la plage de débits étudiés, le réacteur conserve le même type de comportement. Le chargement du réacteur à la température de traitement avec des pièces métalliques agit quant à lui dans le sens d'une faible augmentation du temps moyen de séjour. Lorsque l'effet du chargement avec des échantillons de même taille que ceux qui sont utilisés pour les études métallurgiques (Chapitre 4) ne produit pas de changement important de t_m , on réalise les études expérimentales sur la pyrolyse de l'acétylène et de l'ammoniac sans échantillon. Cela permet aussi de séparer les effets de catalyse sur les surfaces métalliques des phénomènes ayant lieu dans le gaz ou sur les parois du réacteur.

Le comportement de mélange des nouveaux éléments de volume arrivant dans l'enveloppe du réacteur peut être caractérisé par les nombres de Bodenstein ou de Peclet

^{iv}Les conditions expérimentales employées conduisent à des nombres de Reynolds de l'ordre de 5 à la pression atmosphérique. Les traitements sous vide mènent à des valeurs beaucoup plus faibles et donc l'écoulement doit aussi être laminaire. Le nombre de Knudsen (Section 1.3) assure un comportement du type visqueux dans les deux limites de pression étudiés.

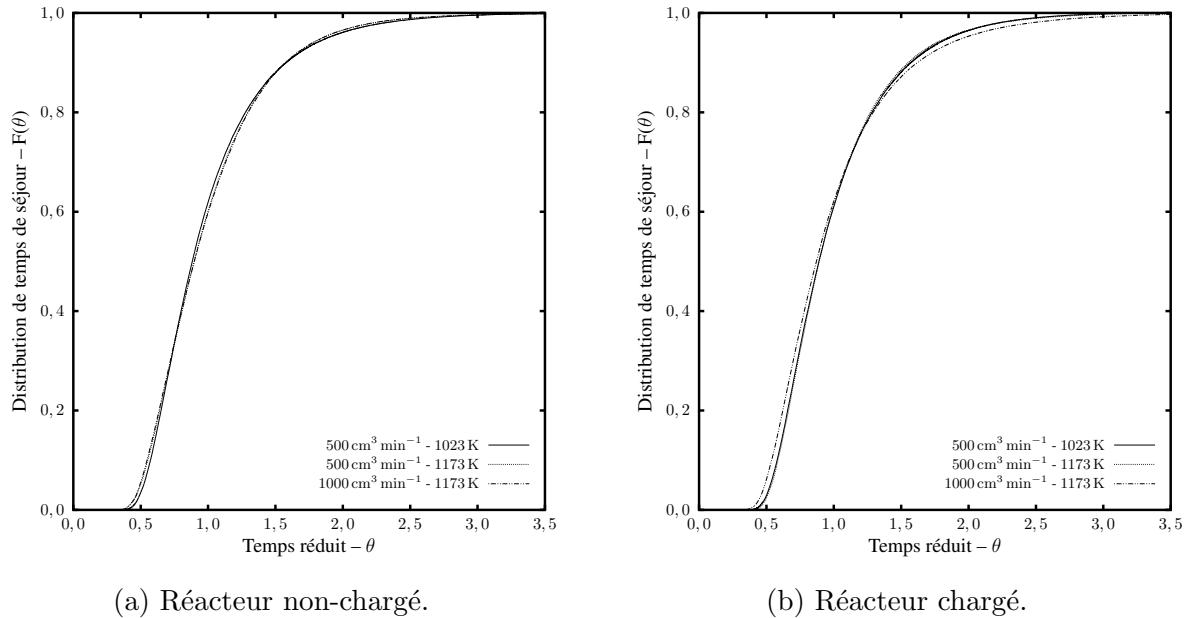


FIGURE 3.3 – Distributions du temps de séjour intégrées et normalisées en fonction du temps réduit θ . Les conditions de débit et de température identifient les courbes.

axial^{41,81}. Les définitions de ces nombres sont présentées sur l’ÉQUATION E 3.1, où D désigne le coefficient de diffusion moléculaire, d le diamètre du tube, L sa longueur et \bar{v} la vitesse moyenne. Une valeur élevée ($Bo \geq 50$) implique un comportement de ségrégation – les nouveaux volumes rentrant dans le réacteur ne sont pas dilués dans le contenu de l’enceinte⁸¹ – tandis qu’un réacteur agité possède un nombre de Bodenstein réduit. Ce critère n’est valable que pour des ratios $L/d \geq 40$ et son utilisation directe produit une incertitude importante. Dans ce cas, l’ajustement des distributions expérimentales au moyen de l’ÉQUATION E 3.2 conduit à des résultats plus fiables⁸¹.

$$Pe_{ax} = \frac{192D}{\bar{v}d} \quad Bo = Pe_{ax} \frac{L}{d} \quad (\text{E 3.1})$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi\theta}} \left[\exp\left(\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}\right) \right]^{-1} \quad (\text{E 3.2})$$

Les valeurs (TABLEAU 3.1) montrent que le chargement et/ou l’augmentation du débit conduisent à l’augmentation de l’effet de mélange dans le réacteur. Pour des valeurs de l’ordre de 5, le comportement de mélange ne peut pas être considéré ségrégué. Ces estimations ne sont valables que pour le méthane, mais l’ordre de grandeur et le type de comportement reste inchangés pour d’autres espèces, en raison de la proximité des valeurs

des coefficients de diffusion des hydrocarbures légers et de celles des dérivés de l'ammoniac dans les gaz utilisés^v. Alors que la valeur de t_m est associée aux taux d'avancement des réactions globales de pyrolyse des gaz précurseurs et donc au comportement du réacteur à l'état stationnaire, c'est la valeur de t_∞ qu'il convient de considérer pour connaître le temps nécessaire au renouvellement de l'atmosphère – ici déterminée pour une valeur de $F(t_\infty) = 0,99$. Cette valeur de t_∞ représente donc le temps minimal pour démarrer le suivi de la pyrolyse des atmosphères à l'état stationnaire et aussi le temps nécessaire pour atteindre des enrichissements à concentration constante pour les atmosphères à l'équilibre thermodynamique, comme dans le cas de la cémentation à partir de mélanges CO – H₂.

3.3 Cémentation à partir des mélanges CO + H₂

Afin d'assurer une saturation de la surface en carbone pour les traitements de cémentation à partir des mélanges CO + H₂ (Chapitre 4), une étude thermodynamique de l'équilibre gaz-solide a été menée pour chaque alliage. Cela a été fait de manière à employer une méthode basée sur la mesure de la température du point de rosée T_r des effluents du réacteur. Le calcul de la T_r a été fait (Section 1.1.1) en considérant l'atmosphère de cémentation – TABLEAU 3.2. Les paramètres de Gunnarson²⁶ des alliages étudiés (TABLEAU 2.1) sont calculés, conduisant à $Q = 1,1$ pour l'alliage 16NiCrMo13 et $Q = 0,9$ pour la nuance 23MnCrMo5. Il existe une plus forte affinité avec le carbone pour l'alliage 23MnCrMo5 – visible sur la FIGURE 3.4 en fixant une T_r .

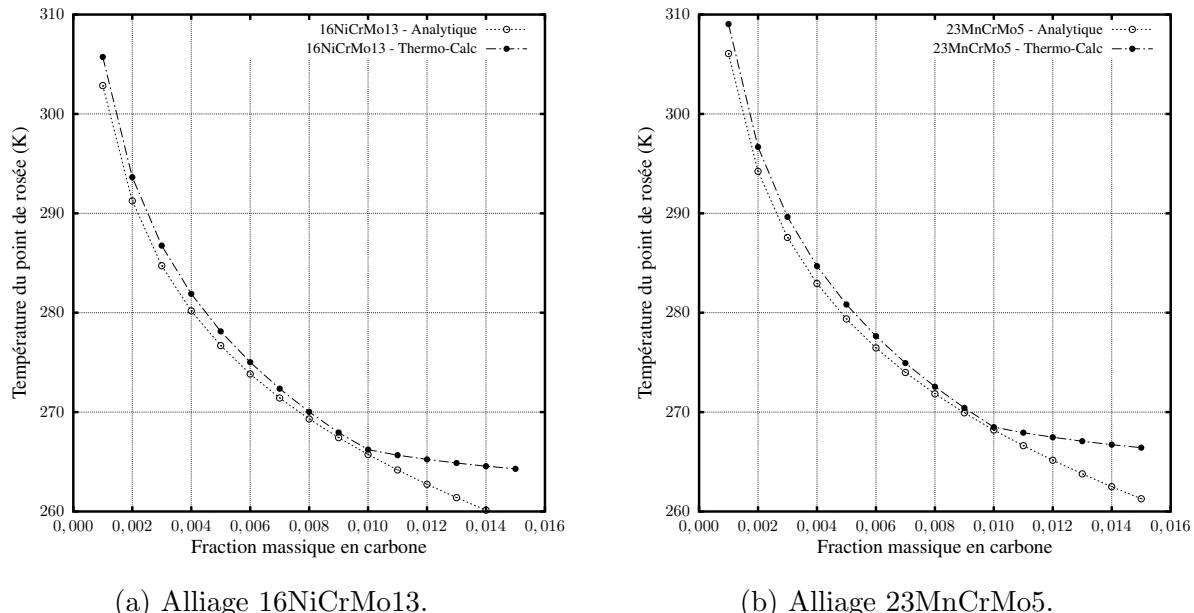
Les résultats de la méthode analytique (Section 1.1.1) sont comparés à ceux des simulations Thermo-Calc¹. Ces simulations comprennent les étapes de calcul (i) de la relation entre les fractions massiques en carbone dans les nuances et leurs activités respectives, (ii) de la pression partielle d' H₂O à l'équilibre avec chaque activité en carbone

TABLEAU 3.2 – Atmosphères pour les étapes de cémentation et de nitruration des traitements.

| Cémentation | | | Nitruration | | |
|---|---|---|--|---|---|
| CO | H ₂ | N ₂ | NH ₃ | H ₂ | N ₂ |
| 0,20 100 cm ³ min ⁻¹ | 0,40 200 cm ³ min ⁻¹ | 0,40 200 cm ³ min ⁻¹ | 0,04 15 cm ³ min ⁻¹ | 0,72 300 cm ³ min ⁻¹ | 0,24 100 cm ³ min ⁻¹ |

^vPour leurs sections de collision, voir Bird et al.⁸², par exemple.

et (iii) l'obtention des températures de point de rosée respectives, permettant finalement de tracer les diagrammes de la FIGURE 3.4. On observe un bon accord entre les courbes calculées à partir de l'ÉQUATION E 1.1 avec le facteur de Gunnarson²⁶ et les simulations Thermo-Calc¹ près de la limite de saturation des alliages étudiés^{vi} – soit une fraction massique en carbone de l'ordre de 0,01.



(a) Alliage 16NiCrMo13.

(b) Alliage 23MnCrMo5.

FIGURE 3.4 – Température du point de rosée en fonction de la fraction massique en carbone à 1173 K à l'équilibre avec l'atmosphère de traitement.

3.4 Procédés à partir de l'ammoniac

La nitruration gazeuse réalisée dans cette étude a lieu sous une atmosphère à base d'ammoniac présentée sur le TABLEAU 3.2. Comme le NH₃ est très instable à 1173 K – température choisie pour les enrichissements – l'équilibre entre la fraction résiduelle d'ammoniac à cette température dans le gaz et l'azote dans le matériau est utilisé pour le contrôle de l'atmosphère. Thermo-Calc¹ permet de relier l'activité de l'azote dans le matériau à celle dans le gaz, permettant ainsi de généraliser la définition de potentiel nitrurant (Section 1.1.2). La mise au point de l'atmosphère pour la nitruration se fait, donc, à partir des mesures de l'ammoniac résiduel avec le réacteur non-chargé et le calcul

^{vi}La divergence des courbes après la limite de saturation des alliages s'explique par le fait que l'ÉQUATION E 1.1 ne considère pas de transition de phase si bien qu'à partir de ce point uniquement, on peut considérer que les simulations Thermo-Calc¹ présentent un sens physique pour ces alliages.

du potentiel de nitruration K_N . Le suivi de pyrolyse de l'ammoniac a été réalisé dans la plage de températures comprises entre 773 K à 1223 K en utilisant chromatographie en phase gazeuse en employant un détecteur du type TCD^{vii} pour la mesure de l'ammoniac résiduel.

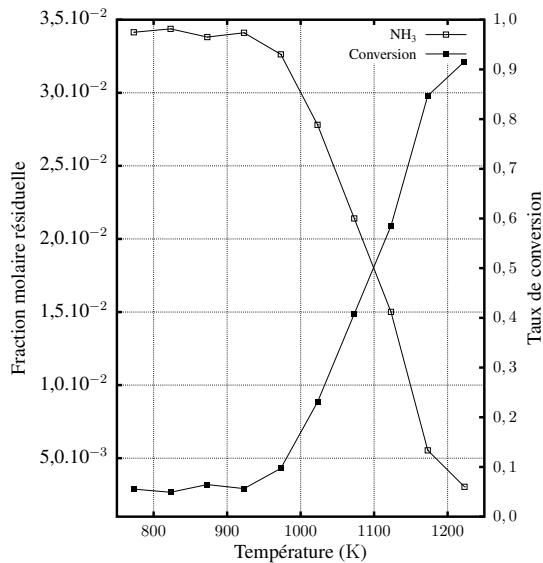


FIGURE 3.5 – Ammoniac résiduel et taux de conversion en fonction de la température de la zone chaude du réacteur.

Les résultats (FIGURE 3.5) montrent un palier de conversion de l'ammoniac en dessous de 900 K avec un taux de conversion de l'ordre de 5%. À partir de cette température, le NH₃ devient très instable et la conversion augmente rapidement avec la température de la zone chaude du réacteur, arrivant à 90% pour une température de 1223 K. Dans le cas de la température qui a été adoptée pour les traitements thermochimiques dans le présent travail, 1173 K, une fraction molaire résiduelle d'ammoniac égale à $5,5 \times 10^{-3}$ a été mesurée pour les conditions opératoires décrites. Après correction de la fraction molaire en dihydrogène relativement à l'ammoniac décomposé, on trouve un potentiel nitrurant $K_N = 8,2 \times 10^{-3}$. D'après les diagrammes présentés FIGURE 1.2, le traitement devrait produire des fractions massiques en azote sur les surfaces traitées de l'ordre de 0,009 pour l'alliage 16NiCrMo13 et 0,010 pour la nuance 23MnCrMo5. Du fait de la réduction du nombre de Bodenstein lors du chargement du réacteur, ces valeurs représentent le seuil supérieur de la concentration qui peut être atteinte en surface des pièces traitées. De plus, des résistances de transfert de matière à l'interface, liées à la composition des nuances traitées, peuvent limiter encore davantage l'enrichissement.

^{vii}Voir Annexe B.

3.5 Procédés à partir des hydrocarbures

L'étude de la pyrolyse de l'acétylène – précurseur du carbone pour l'étape de cémentation – s'est faite par chromatographie en phase gazeuse. Les mesures effectuées visent à fournir des indications sur les espèces présentes dans le réacteur pour le transfert de matière vers le solide, sur les mécanismes de surface régissant les traitements évalués et sur la validité des modèles développés. L'étude des réactions de surface (métallique) s'opère généralement par une analyse différentielle des produits obtenus en l'absence et en présence d'un échantillon. Pour cela, on suppose que la réactivité des parois en alumine du réacteur est négligeable par rapport aux effets induits par les surfaces des éprouvettes métalliques. On commence donc par étudier le réacteur non-chargé. Les paramètres de contrôle pris en compte pour l'étude sont (i) le débit total, (ii) le débit du précurseur étudié, (iii) le débit de dihydrogène et (iv) la température dans la zone de contrôle.

3.5.1 Pyrolyse à la pression atmosphérique

Les expériences à la pression atmosphérique ont été conduites en employant N₂ comme gaz porteur et ont permis le suivi de la pyrolyse de l'acétylène dans la plage de température de 873 K à 1223 K. Un mélange contenant N₂ – 0,02 C₂H₂ (pression partielle de C₂H₂ de l'ordre de 20 hPa) en fraction volumique a été employé comme mélange précurseur, ce qui a été fait pour des débits de 500 cm³ min⁻¹ et 1000 cm³ min⁻¹. Un équipement Carlo Erba Instruments modèle GC6000 Vega Series 2 équipé d'un détecteur FID a été utilisé dans la détermination des fractions d'hydrocarbures – CH₄, C₂H₂ et C₂H₄ – pour tous les essais. Le suivi du dihydrogène s'est fait en utilisant un détecteur TCD^{viii}. L'acquisition des données s'est faite à chaque 20 min pour les hydrocarbures et à chaque 4 min pour H₂. Les fractions molaires des espèces identifiées à l'état stationnaire sont présentées FIGURE 3.6 en fonction de la température de la zone chaude du réacteur.

On observe FIGURE 3.6a qu'en dessous de 900 K, le craquage de C₂H₂ est négligeable par rapport à la concentration injectée dans le réacteur. On observe aussi le rôle du temps de séjour : une augmentation du débit – à une température donnée – produit une plus faible conversion du gaz source en sous-produits. L'augmentation du débit de 500 cm³ min⁻¹ à 1000 cm³ min⁻¹ n'a pas seulement réduit le temps moyen de séjour à l'intérieur du four, mais aussi a diminué la largeur du pic de densité de probabilité (voir TA-

^{viii}Pour plus de détails, consulter l'Annexe B.

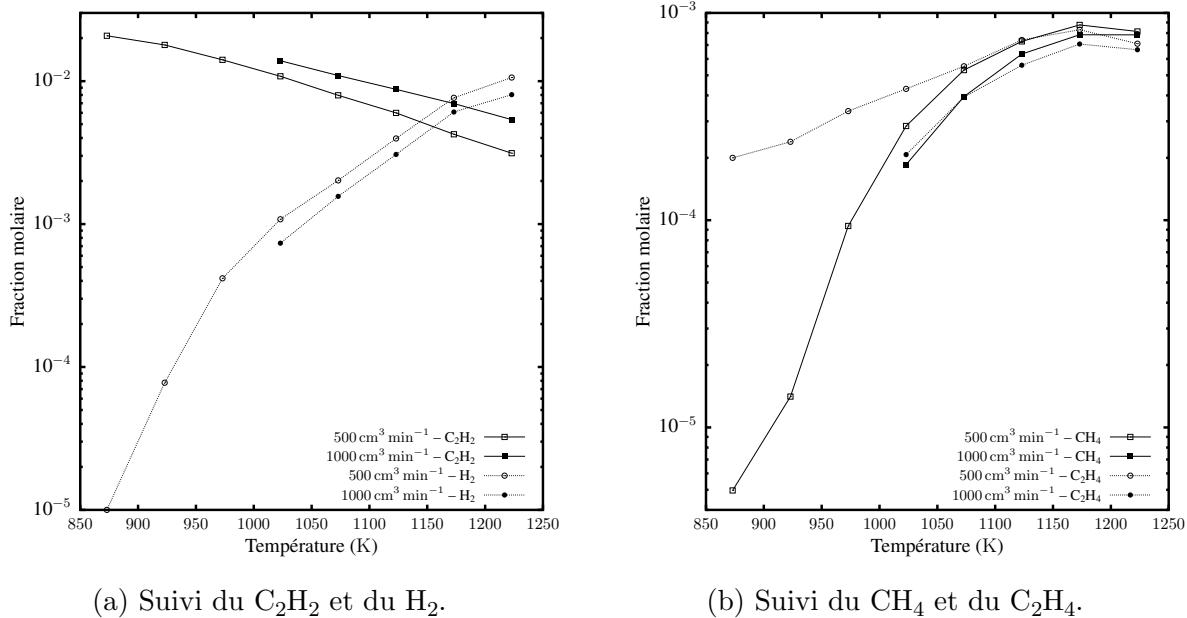


FIGURE 3.6 – Suivi des produits de pyrolyse de l’acétylène en fonction de la température de la zone chaude du réacteur. Les produits mesurés résultent des interactions entre le gradient de température et la $E(t_s)$ pour chaque débit.

BLEAU 3.1), les deux effets conduisant aux réponses mesurées^{ix}. Il faut aussi tenir compte du fait que la pyrolyse se passe dans une zone comportant un gradient de température si bien que les produits analysés proviennent de différentes zones du réacteur. La réduction de la température de la zone chaude implique aussi l’augmentation du temps de séjour avec un élargissement du pic de la $E(t_s)$. Étant donné que les temps de séjour sont beaucoup plus longs que ceux employés par Norinaga et al.⁵, Norinaga et O.Deutchmann⁵², la décomposition de l’acétylène et les formations de CH_4 et C_2H_4 ont été détectées dans un état beaucoup plus avancé. Les résultats se rapprochent des observations faites par Graf²⁸ et Khan²⁹.

Le bilan matière – atomique – des espèces rapportées sur la FIGURE 3.7 n’atteint pas l’unité : il est donc possible d’estimer la composition des espèces inconnues dans le système et la fraction qu’elles représentent. Tout d’abord, on calcule l’apport de chaque espèce mesurée ϕ à la fraction molaire des atomes i composant le système – le carbone et l’hydrogène – récupérés à la sortie. Cette contribution $\psi_{i,\phi}$ s’exprime selon $\psi_{i,\phi} = n_{i,\phi} \times x_\phi$, où $n_{i,\phi}$ désigne le nombre d’atomes de i dans ϕ et x_ϕ la fraction molaire mesurée de cette

^{ix}Une autre manière de décrire ce comportement, consiste à dire que l’augmentation du débit diminue la valeur de Bo , ce qui favorise le comportement de mélange dans le réacteur et permet donc que le précurseur sorte plus tôt du réacteur.

espèce. La fraction d'atomes i récupérée à la sortie par rapport à celle à l'entrée, que l'on notera Ψ_i , est définie par le rapport entre les sommes des $\psi_{i,\phi}$ à la sortie et à l'entrée du réacteur. Pour le carbone et l'hydrogène, grâce aux données acquises, on peut écrire les ÉQUATIONS E 3.3 et E 3.4, respectivement, où les numérateurs sont des sommes pondérées des fractions molaires des produits à la sortie et les dénominateurs la fraction molaire du précurseur à l'entrée.

$$\Psi_C = \frac{1 \times x_{\text{CH}_4,s} + 2 \times x_{\text{C}_2\text{H}_2,s} + 2 \times x_{\text{C}_2\text{H}_4,s} + 0 \times x_{\text{H}_2,s}}{2 \times x_{\text{C}_2\text{H}_2,e}} \quad (\text{E 3.3})$$

$$\Psi_H = \frac{4 \times x_{\text{CH}_4,s} + 2 \times x_{\text{C}_2\text{H}_2,s} + 4 \times x_{\text{C}_2\text{H}_4,s} + 2 \times x_{\text{H}_2,s}}{2 \times x_{\text{C}_2\text{H}_2,e}} \quad (\text{E 3.4})$$

Indépendamment de cette approche, on vérifie FIGURE 3.7a que dans la plage de température typique de la cémentation/carbonitruration – 1173 K à 1223 K – il reste moins de 30% de carbone sous forme d'hydrocarbures légers pour les débits – et donc les temps de séjour – considérés. Environ 70-80% du carbone se trouve sous forme d'hydrocarbures plus lourds ou de suies non mesurés. Ces courbes permettent aussi d'identifier la fraction des atomes d'hydrogène présents dans des hydrocarbures non-mesurés. Contrairement au carbone, à haute température la localisation de l'hydrogène dans des molécules est connue à environ 80%. Dans tout le domaine de température balayé, la fraction de H présente dans les hydrocarbures est inférieure à celle sous forme de H₂.

On observe (FIGURE 3.7b) que le rapport C/H dans les espèces inconnues augmente dans la plage de température étudiée, ce qui implique une réduction des saturations dans les hydrocarbures. Par exemple, sur plus de 200 espèces présentes dans le mécanisme cinétique compilé par Norinaga et O.Deutchmann⁵², à peine une dizaine d'entre elles possèdent un ratio C/H ≥ 2,0, à savoir celles de la famille du coronène. La majorité des composants aromatiques légers se situe entre 1,0 et 2,0. Le benzo(a)pyrène, composant indésirable pour des raisons de santé, présente C/H = 1,67. Les ratios au-delà de 3,0 représentent des radicaux riches en carbone (C₃H, C₆H, etc.) ou des dépôts de suie issus de la pyrolyse. Au dessus de 1150 K ce ratio croît rapidement, condition pour laquelle la pollution du four et la formation de dépôts est favorisée.

Selon Norinaga et al.⁵, l'ordre global de la réaction de pyrolyse de l'acétylène est $n = 2,7$. Cette valeur est en accord avec le mécanisme de polymérisation du C₂H₂ suivant la séquence C₂H₂ + C₂H₂ ⇌ C₄H₄, C₂H₂ + C₄H₄ ⇌ C₆H₆ conduisant à la formation de

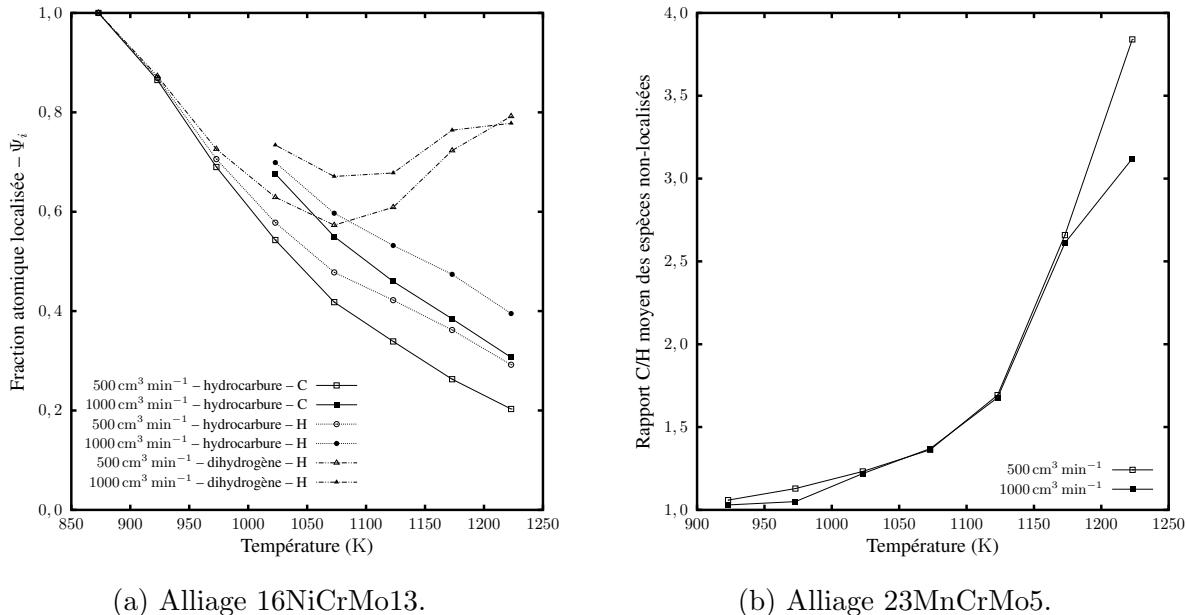


FIGURE 3.7 – Bilan de matière des espèces détectées à la sortie du réacteur et rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les espèces non-détectées.

benzène. L'auteur ajuste ses résultats aux données expérimentales grâce à une constante globale $k = 1,5$ en utilisant l'approche du temps fractionnel, ÉQUATION E3.5, où c_i désigne la concentration de l'espèce suivie, c_{i0} sa concentration à l'entrée du réacteur, n l'ordre de réaction et τ_{eff} le temps effectif de séjour. Naturellement, cette approche n'est valable que pour des réacteurs de type « piston », tel que celui employé par l'auteur⁵. Les paramètres ainsi obtenus⁵ pour l'acétylène ne sont pas sensibles à la pression (sauf pour des valeurs très réduites, en dessous de 20 hPa,), ce qui suggère une influence limitée des processus à trois corps dans la décomposition du C₂H₂. Cette limite est équivalente à la pression partielle d'acétylène employée dans les mesures réalisées et, donc, les paramètres de Norinaga et al.⁵ doivent être valables aussi pour les conditions que nous avons étudiées.

$$c_i^{1-n} - c_{i0}^{1-n} = k(n-1)\tau_{eff} \quad (\text{E3.5})$$

Cependant, l'application directe de ces constantes à la prédiction de la conversion de l'acétylène ne peut pas se faire directement. Compte tenu des faibles valeurs du nombre de Bodenstein obtenues, le mélange dans réacteur se rapproche du comportement « parfaitement agité » – opposé au comportement « piston » – et une loi de mélange doit être incorporée pour décrire la dilution du gaz avec le précurseur injecté dans l'enceinte du four. En plus, le temps effectif doit être remplacé par la distribution de temps de séjour.

TABLEAU 3.3 – Comparaison entre les fractions molaires de C₂H₂ mesurées et prédictes à la sortie du réacteur selon le modèle de micro-mélange complet avec les données ajustées par Norinaga et al.⁵.

| Débit (cm ³ min ⁻¹) | Valeur mesurée × 10 ³ | Valeur simulée × 10 ³ | Rapport |
|--|----------------------------------|----------------------------------|---------|
| 500 | 4.25 | 4.18 | 0,98 |
| 1000 | 6.96 | 5.54 | 0,80 |

Un modèle de mélange dit de « micro-mélange complet » (ÉQUATION E 3.6) attribué originellement à Zwietering⁸³ est adopté^x pour représenter le comportement du réacteur en négligeant le gradient thermique. La variable indépendante de ce modèle dynamique n'est pas le temps, mais l'espérance de vie λ des éléments de volume du gaz à l'intérieur du réacteur, espérance qui vaut zéro à la sortie du réacteur. Les autres symboles ont déjà été définis dans le texte. Comme on désire employer un modèle global de décomposition de l'acétylène au lieu de la loi d'action de masse (Section 1.3), $\dot{\omega}_i = -kc_i^n$, avec k et n fournies par Norinaga et al.⁵.

$$\frac{dc_i}{d\lambda} = -\dot{\omega}_i + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} \quad (\text{E 3.6})$$

L'intégration de l'ÉQUATION E 3.6 doit être faite d'un temps infini à zéro. En pratique, le temps infini adopté est un temps t_{max} suffisamment grand par rapport à t_∞ (TABLEAU 3.1) pour assurer la contribution des éléments de volume plus anciens dans l'enceinte^{xi}. Grâce au changement de variable $\lambda = t_{max} - t$, on écrit l'ÉQUATION E 3.7 qui est ensuite intégrée dans l'intervalle de temps $t = (0; t_{max})$. Les distributions de temps de séjour ont été ajustées à l'ÉQUATION E 3.2 pour l'intégration numérique de cette équation. Le TABLEAU 3.3 compare les mesures expérimentales aux prédictions de conversion de l'acétylène avec l'approche retenue.

$$\frac{dc_i}{dt} = - \left[kc_i^n + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right] \quad (\text{E 3.7})$$

Pour un débit de 500 cm³ min⁻¹ on obtient un bon accord entre les valeurs comparées – la fraction molaire simulée représente 98% de la valeur mesurée. En augmentant le débit à 1000 cm³ min⁻¹ l'écart entre mesures et simulation augmente. Cela s'explique

^xLes fondements conceptuels sont présentés en détail dans les ouvrages de Fogler⁴¹ et Himmelblau⁸⁴.

^{xi}Pour des raisons de stabilité numérique, l'idéal est choisir l'infini comme étant environ trois fois t_∞ .

par le fait que pour des débits plus faibles, le séjour dans la zone homogène du réacteur est plus long et donc cela représente une contribution plus importante pour l'avancement global de la réaction de pyrolyse. Avec un débit plus important, on prédit une fraction molaire 20% inférieure à celle mesurée, ce qui est le résultat d'une contribution moins importante de la zone chaude du réacteur sur l'avancement de la décomposition du C₂H₂. De cette manière, on finit par montrer que le modèle développé à partir de la pyrolyse de l'acétylène pur à faible pression totale reste valable pour la décomposition à la pression atmosphérique avec C₂H₂ dilué dans des gaz inertes, en supposant toujours l'absence de contribution catalytique aux parois. Cela confirme l'indépendance de l'avancement de la réaction globale avec la pression totale, tel que proposé par Norinaga et al.⁵.

3.5.2 Cémentation à partir des hydrocarbures

La dynamique d'enrichissement en carbone à partir des hydrocarbures a été étudiée uniquement pour l'alliage 23MnCrMo5 à partir du suivi de prise de masse tout au long des traitements de cémentation. Ces traitements ont été réalisés à une température fixe de 1173 K pendant une heure à la pression atmosphérique sous un débit total de 500 cm³ min⁻¹ dans des mélanges N₂–C₂H₂ contenant 0,5% et 1,0% d'acétylène en volume à l'entrée – soit des pressions partielles d'environ 5 hPa et 10 hPa. Les échantillons ont été pesés avant et après le traitement pour vérifier les résultats fournis par la thermobalance et permettre le calcul de la prise de masse par unité de surface. L'approche reste limitée à un alliage étant admis que les limites de solubilité pour le carbone simulées dans la Section 2.3.2 pour les deux alliages restent identiques dans la limite de fiabilité du calcul thermodynamique et sont liées à des activités proches pour cet élément. La chromatographie en phase gazeuse des produits de pyrolyse – et de décomposition hétérogène – de l'acétylène a été réalisée pendant les traitements pour permettre un bilan matière entre la prise de masse des échantillons et la masse en carbone injecté dans le réacteur pendant le traitement.

En outre, comme le montrent (FIGURE 3.8) les profils d'enrichissement en carbone simulés à l'aide de Dictra^{1,2} pour une condition de saturation de la surface après deux heures de diffusion, des résultats similaires pour les deux alliages sont obtenus et sont comparables à la solution de l'ÉQUATION E 1.10 en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson³. On observe (FIGURE 3.8) une superposition quasi-parfaite des profils de diffusion obtenus pour l'alliage 16NiCrMo13 et pour le système Fe–C. Dans le cas de l'alliage 23MnCrMo5 le coefficient utilisé pour le système Fe–C conduit

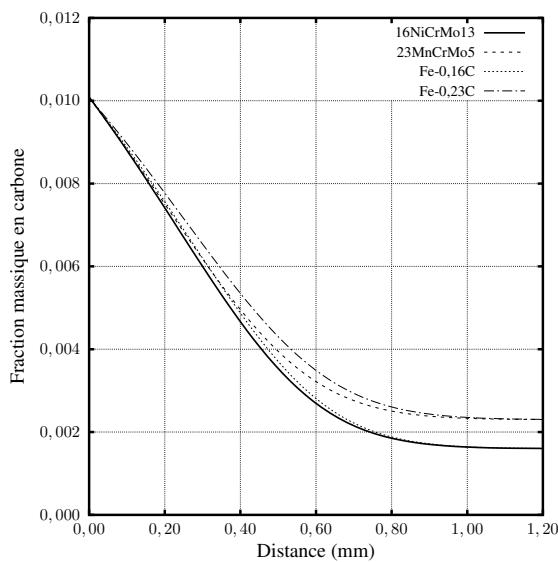


FIGURE 3.8 – Comparaison des profils de diffusion en carbone pour un enrichissement à concentration constante en surface simulé à l'aide de Dictra² (avec les noms des alliages étudiés) – bases de données SSOL2 et MOBFE2 – et pour la solution de l'équation de diffusion en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson³ pour des alliages Fe–C contenant des fractions en carbone équivalentes à celles des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5.

à une légère augmentation de la profondeur à laquelle une teneur en carbone donnée est retrouvée. Ces résultats montrent que l'effet global de l'introduction des éléments d'alliage sur le gradient de potentiel chimique du carbone en solution solide est presque nul, ce qui rend possible la simulation des nuances faiblement alliées par la diffusion dans le domaine austénitique Fe–C. Cela est intéressant d'un point de vue pratique étant donnée la possibilité d'intégrer les profils de diffusion en utilisant des outils numériques dédiés, ce qui rend le calcul beaucoup plus rapide que celui couplé à la thermodynamique. De plus, comme Dictra^{1,2} ne permet pas l'estimation directe de la prise de masse par unité de surface, le programme développé selon l'approche décrit dans l'Annexe A peut être utilisé pour modéliser l'enrichissement en carbone des alliages étudiés.

La FIGURE 3.9 présente les prises de masse mesurées au cours des traitements et les simulations correspondantes réalisées en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson³ pour des alliages du système Fe–C. Cette figure met en évidence trois comportements distincts pendant le traitement de cémentation : (i) l'arrivée du gaz dans l'enceinte du réacteur, période pour laquelle aucun enrichissement mesurable est observé; ces durées d'incubation sont en bon accord avec le délai de remplissage du réacteur par les précurseurs compte tenu du volume du ballast (Section 3.1), (ii) cette

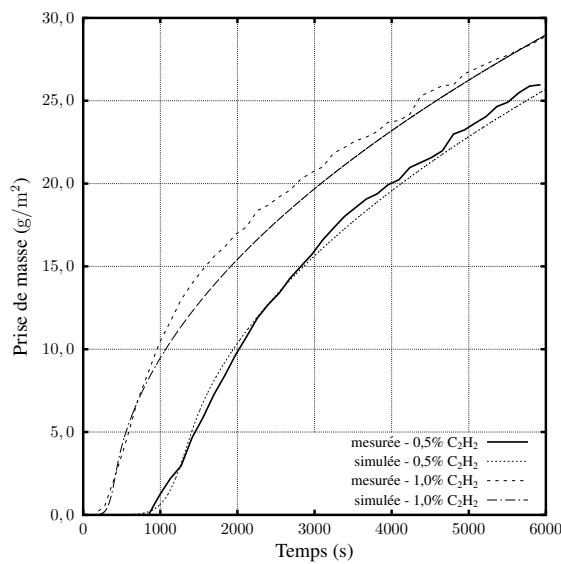


FIGURE 3.9 – Comparaison des profils de diffusion en carbone à partir des hydrocarbures (source C₂H₂) avec des simulations de l'équation de diffusion en utilisant le coefficient de diffusion fourni par Slycke et Ericsson³ pour des alliages Fe–C contenant des fractions en carbone équivalentes à la nuance 16NiCrMo13.

période d'incubation est suivie d'un transitoire lié à l'établissement de l'état stationnaire dans la phase gazeuse, ce qui conduit à une condition aux limites de Fourier^{xii} contrôlée par la phase gazeuse et (iii) finalement la saturation en surface est atteinte si bien que la cinétique d'enrichissement est limitée par le transport dans le solide.

^{xii}Voir Annexe A.

3.6 Conclusion

Le système expérimental a été présenté ainsi que les contraintes liées à la réalisation des traitements thermochimiques dans le Chapitre 4. Le comportement hydrodynamique du système a été caractérisé en fournissant les paramètres nécessaires à l'analyse de la conversion chimique des précurseurs dans son enceinte. Il a été montré que le comportement de ce réacteur tubulaire à flux laminaire est dépendant du débit, de la température et du chargement du four. Les atmosphères pour les étapes de cémentation et de nituration ont été étudiées et mises au point pour les enrichissements en carbone et azote. La composition des atmosphères $\text{CO} + \text{H}_2$ ainsi que leur contrôle ont été définis pour les traitements qui sont présentés dans la suite de ce rapport. Pour l'acétylène, le suivi du comportement de pyrolyse dans toute la plage de températures d'intérêt pour la cémentation a été fait. On a montré qu'à partir de 1173 K, les principaux produits sont des composants fortement carbonés – probablement des dépôts de suie – et moins de 30% du carbone injecté dans le réacteur reste sous forme d'hydrocarbures légers, espèces présentant de l'intérêt pour la cémentation. Les taux d'avancement de réaction mesurés pour la pyrolyse du C_2H_2 avec des temps de séjour beaucoup plus longs que ceux rapportés dans la littérature⁵ se trouvent être en bon accord avec les paramètres globaux proposés par Norinaga et al.⁵. Les enrichissements en carbone à partir des hydrocarbures ont permis l'obtention de conditions aux limites de type Dirichlet, même à une pression partielle de 5 hPa d'acétylène à l'entrée du réacteur. De façon similaire, le suivi de la pyrolyse de l'ammoniac a permis de définir les conditions aux limites qui prévalent lors de l'enrichissement en azote.

CHAPITRE 4

Réponses mécaniques et métallurgiques

Ce chapitre présente les études expérimentales de carbonitruration qui ont été réalisées. Les résultats obtenus sur les deux alliages étudiés, suite aux traitements effectués, sont présentés en termes de propriétés mécaniques et microstructurales, et permettent d'établir le lien entre compositions locale et réponses métallurgiques. Cela comprend les relations entre dureté, microstructure et composition. Ces résultats sont confrontés à des simulations conduites avec Thermo-Calc¹ et Dictra^{1,2} et selon la méthode simplifiée décrite Section 1.1.4. Finalement, les études réalisées en microscopie électronique en transmission sont présentées, permettant l'identification des précipités formés lors des différents traitements.

4.1 Méthodes expérimentales

4.1.1 Paramètres de traitement employés

Pour l'étude des réponses mécaniques et métallurgiques aux traitements de carbonitruration, de cémentation et de nitruration austénitique des alliages étudiés (TABLEAU 2.1), des traitements thermochimiques à une température fixe de 1173 Kⁱ ont été réalisés. Le chauffage du réacteur chargé avec un échantillon (Section 3.1) a été réalisé sous atmosphère inerte composée de 0,8 N₂ – 0,2 H₂ en fraction volumique avec un débit total de 500 cm³ min⁻¹. Les enrichissements en carbone et en azote ont été réalisés à partir des atmosphères présentées sur le TABLEAU 3.2. Les conditions aux limites relatives aux différentes étapes de traitement sont définies aux Sections 3.3 et 3.4.

ⁱComme les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 ne contiennent pas d'éléments supplémentaires ajoutés intentionnellement pour éviter la croissance des grains, cette température de 1173 K représente une limite pratique à ces types de traitements thermochimiques⁸⁵.

TABLEAU 4.1 – Durées des étapes d'enrichissement des traitements de cémentation, de nitruration et de carbonitruration pour l'étude des réponses métallurgiques et mécaniques.

| Traitement | Enrichissement (heures) à 1173 K | | |
|------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------|
| | Carbone | Diffusion | Azote |
| Cémentation | 2 h | 4 h (16NiCrMo13) 3 h (23MnCrMo5) | - |
| Nitruration | - | - | 3 h |
| Carbonitruration | 2 h | 1 h (16NiCrMo13) 0 h (23MnCrMo5) | 3 h |

Les enrichissements en carbone, soit pour la carbonitruration soit la cémentation, ont été réalisés pendant 2 heures. Dans le cas de la nitruration et de la carbonitruration, des enrichissements en azote ont été effectués pendant 3 heures. Après l'enrichissement en carbone de l'alliage 16NiCrMo13, une étape de diffusion à flux nul d'une heure a été imposée avant la nitruration (traitement de carbonitruration). Pour obtenir un profil en carbone similaire, il a fallu faire suivre la cémentation de l'alliage 16NiCrMo13 d'une étape de diffusion à flux nul de 4 heures. Dans le cas de l'alliage 23MnCrMo5, l'étape d'enrichissement en carbone due à la carbonitruration a été suivie directement par la nitruration, ce qui implique de devoir imposer une étape de diffusion à flux nul de 3 heures après enrichment en carbone pour le traitement de cémentation. La nitruration des deux alliages a lieu en une seule étape d'enrichissement de 3 heures. Un résumé de ces conditions se trouve sur le TABLEAU 4.1. En outre, quelques échantillons ont été trempés directement après l'enrichissement en carbone pour obtenir la réponse correspondant à des fortes teneurs en carbone. La Section 4.2 compare différentes les prises de masse ainsi obtenues tandis que la Section 4.3 traite des réponses métallurgiques et mécaniques.

Finalement, pour atteindre les propriétés mécaniques envisagées, tous les traitements ont été suivis d'une trempe à l'huile à la température ambiante – à environ 298 K – et d'un traitement cryogénique dans l'azote liquide en ébullition – à 77 K. Après le traitement cryogénique, les échantillons ont été soumis à un revenu soit de 18 heures à 573 K, soit de 70 heures à 453 K. Le revenu à plus haute température doit permettre l'étude de la stabilité des couches Dans des conditions sévères en opération, alors que le revenu à 453 K représente une approche classiquement employée avec ce type de traitements thermochimiques. Dans le cas de la nitruration austénitique, un revenu à 673 K pendant 18 heures a aussi été réalisé.

4.1. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

4.1.2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons traités dans les conditions décrites à la section précédente pour l'étude des propriétés mécaniques et métallurgiques ont été caractérisés par microscopie optique (MO), électronique en transmission (MET) et micro-dureté Vickers (HV). Pour les analyses MO et HV, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy et préparés par polissage au papier abrasif jusqu'à une taille de particule inférieure à $14\text{ }\mu\text{m}$, étape qui a été suivie par un polissage au moyen d'une suspension en alumine jusqu'à une taille de particules de $0,01\text{ }\mu\text{m}$. Plusieurs agrandissements ont été adoptés et seront présentés avec les résultats. Les indentations Vickers ont été réalisées avec une charge de 300 gf . Les profils de diffusion a ont été déterminés en employant une micro-sonde électronique Jeol-JXA-8530F. Une procédure similaire à celle qui vient d'être décrite a été adoptée pour la préparation des échantillons servant à la détermination des profils de diffusion mais dans ce cas la résine d'enrobage a été remplacée par un alliage métallique à bas point de fusion (de l'ordre de 353 K) pour assurer une meilleure conductivité. Les mesures ont été réalisées tous les $25\text{ }\mu\text{m}$ et la quantification des résultats s'est faite selon la méthode d'étalonnage décrite par Catteau et al.⁷⁴.

Dans le cas de la microscopie en transmission, les lames minces ont été prélevées à une distance fixe de $100\text{ }\mu\text{m}$ de la surface traitée. Les lames ont été préparées par la technique FIB – de l'anglais *Focused Ion Beam*, Sonde Ionique Focalisée, pour plus de détails, voir Williams et Carter⁸⁶ – et par polissage manuel des lames jusqu'à une épaisseur inférieure à $50\text{ }\mu\text{m}$ suivi d'attaque électrolytique. Le MET a été employé pour l'identification des précipités par microanalyse chimique qui permet l'établissement de cartographies de composition. La spectrométrie de pertes d'énergie des électrons a été employée comme moyen plus précis de localisation des éléments interstitiels. Les phases présentes ont été identifiées par diffraction des électrons.

4.2 Profils de diffusion et prise de masse

Les prises de masse par unité de surface traitée qui ont été mesurées sont comparées à des simulations à l'aide de Dictra^{1,2} et du code développé qui a été décrit à la Section 1.1.4. L'ÉQUATION E A.6 a été employée pour ces calculs, lesquels ont aussi été réalisés pour interpréter les profils de diffusion mesurés par microanalyse chimique. Les résultats présentés sur les TABLEAUX 4.2 et 4.3 montrent les prises de masse obtenues

TABLEAU 4.2 – Comparaison des prises de masse pour la nuance 16NiCrMo13. Enrichissement selon les atmosphères du TABLEAU 3.2 à 1173 K.

| Traitement | Prise de masse | | | |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| | Mesurée | Équation E A.6 | Simulée Dictra | Simulée Section 1.1.4 |
| Cémentation | 28,8 g m ⁻² | 23,5 g m ⁻² | 22,6 g m ⁻² | 23,2 g m ⁻² |
| Nitruration | 6,3 g m ⁻² | 5,0 g m ⁻² | 6,7 g m ⁻² | 7,4 g m ⁻² |
| Carbonitruration | 22,1 g m ⁻² | 21,0 g m ⁻² | 28,6 g m ⁻² | 32,2 g m ⁻² |

par expérimentation et simulation. Premièrement, les prédictions de l’ÉQUATION E A.6 sur les profils en carbone sont de l’ordre de 80-85% des valeurs de variation de masse mesurées pour la cémentation. Cela peut s’expliquer par des erreurs liées à la précision de la microanalyse chimique pour les éléments légers, à la technique de calibration, aux effets de bord qui affectent l’homogénéité de l’enrichissement, etc. Dans le cas de la carbonitruration, l’écart est réduit à environ 1,0 g m⁻² – soit à 95-97% de la valeur mesurée pour le traitement – si l’on compare les gains de masse mesurées aux valeurs calculées à partir des microanalyses.

C’est aussi pour la carbonitruration que l’on trouve l’écart le plus prononcé entre profils simulés et expérience, ce qui s’explique par la décarburation qui a lieu pendant le traitement et dont on ne tient pas compte. Les enrichissements en azote sont toujours surestimés par les simulations simplifiées dans le système Fe–C–N en raison du fait que la limite de solubilité et la précipitation des nitrures – qui réduisent le coefficient effectif de diffusion – ne sont pas prises en compte. Pour la nitruration austénitique, l’écart entre microanalyses et variations de masse des échantillons s’avère important. Compte tenu de l’erreur non négligeable qui apparaît pour des faibles teneurs en carbone – les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 contiennent initialement des fractions massiques en carbone, respectivement, de 0,0016 et 0,0023 – et du fait que l’on a négligé d’évaluer la décarburation pendant ces traitements, le manque de carbone en surface pourrait être partiellement dû à la pénétration du carbone vers le cœur des pièces et pas exclusivement à la décarburation.

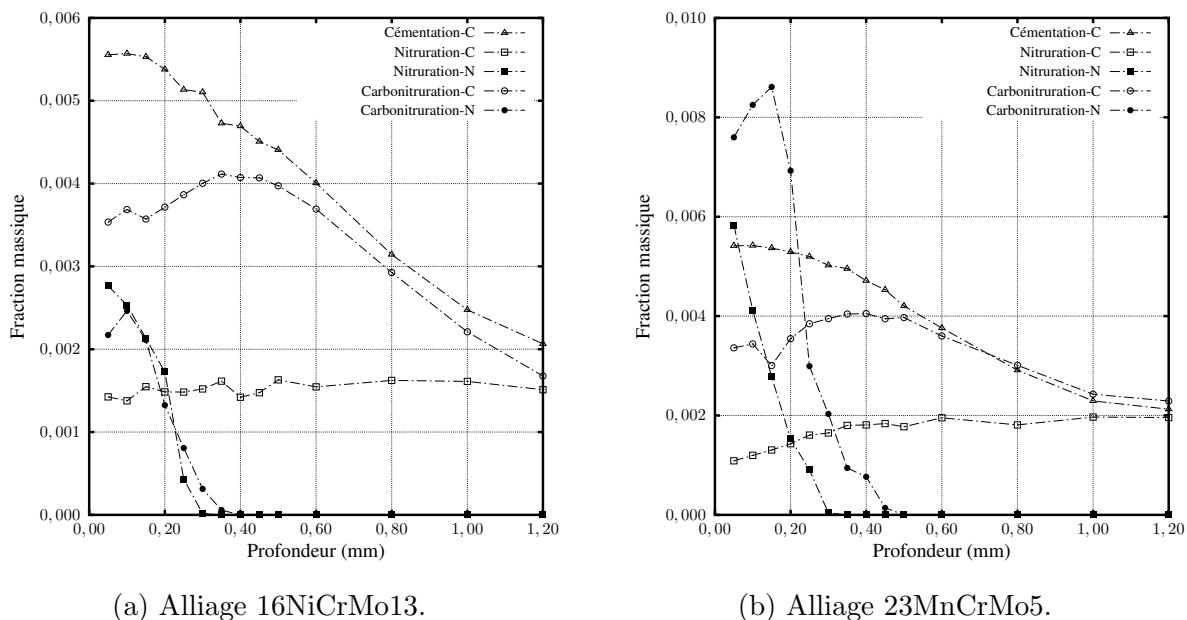
La FIGURE 4.1 présente les profils de diffusion obtenus expérimentalement pour le carbone et l’azote dans les trois types de traitement réalisés. On observe que les étapes de nitruration de la carbonitruration et de la nitruration austénitique ont produit une décarburation importante. Cela provient de la réaction de l’hydrogène produit lors de la

TABLEAU 4.3 – Comparaison des prises de masse pour la nuance 23MnCrMo5. Enrichissement selon les atmosphères du TABLEAU 3.2 à 1173 K.

| Traitement | Prise de masse | | | |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|
| | Mesurée | Équation E A.6 | Simulée Dictra | Simulée Section 1.1.4 |
| Cémentation | 20,5 g m ⁻² | 17,3 g m ⁻² | 20,1 g m ⁻² | 21,6 g m ⁻² |
| Nitruration | 8,5 g m ⁻² | 5,9 g m ⁻² | 6,1 g m ⁻² | 7,6 g m ⁻² |
| Carbonitruration | 29,0 g m ⁻² | 28,2 g m ⁻² | 25,5 g m ⁻² | 31,1 g m ⁻² |

décomposition de l'ammoniac en surface. Cette réaction a été suivie par chromatographie gazeuse. On a ainsi pu vérifier que le seul produit de réaction détectable est le CH₄ – en accord avec le bilan matière de la décarburation. La cinétique de ce processus ne fait pas partie de la présente analyse. Cet effet produit un flux inverse de carbone – un gradient de concentration négatif vers la surface – ce qui masque les effets d'interaction de celui-ci avec l'azote dans l'austénite²⁵. Ce genre d'interaction peut être décrit par les deux équations de Fick si l'on tient compte de l'approche d'Onsager³⁸. Cet effet est bien connu et rapporté dans la littérature⁸⁷⁻⁹⁰. Pour quantifier les effets de ces interactions, des simulations à l'aide du logiciel Dictra^{1,2} ont été conduites en utilisant comme conditions aux limites les conditions choisies pour les expériences, à savoir : soit une saturation en carbone pendant l'étape de cémentation, soit un flux nul quand cela s'applique (voir section description expérimentale), soit une activité constante en azote pour la nitruration (calculée pour une matrice saturée en carbone et contenant une fraction massique en azote de 0,004). Ces simulations ont été réalisées en employant des modèles de diffusion en phase homogène ou des modèles de diffusion-précipitation, lorsque cela s'est avéré nécessaire. En outre, les solutions de la seconde équation de Fick ont été obtenues d'une part en adoptant des diffusivités indépendantes de la concentration³ et sans prendre compte les facteurs thermodynamiques (d'interaction) du problème et d'autre part en considérant un schéma numérique de Crank-Nicholson⁹¹.

Les résultats de ces simulations sont présentés FIGURE 4.2b. On observe (FIGURE 4.2b) que le profil de cémentation obtenu pour l'alliage 23MnCrMo5 se situe entre les prédictions du modèle classique et celle du modèle prenant en compte les interactions entre les éléments diffusants^{2,38}. Par ailleurs, un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation Dictra^{1,2} est obtenu pour l'alliage 16NiCrMo13(FIGURE 4.2a). Dans ce cas, on peut estimer que la diffusivité du carbone dans le modèle classique devrait être



(a) Alliage 16NiCrMo13.

(b) Alliage 23MnCrMo5.

FIGURE 4.1 – Profils de diffusion du carbone et de l’azote après 1 - cémentation, 2 - nitruration et 3 - carbonitruration. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques.

augmentée par un facteur de l’ordre de 1,8–2,0 pour que la même masse soit prise par le matériau. Cette estimation se trouve être en accord avec des valeurs rapportées par ailleurs Bhadeshia⁸⁷.

La précipitation de nitrides et la fraction d’azote dans l’austénite sont des fonctions croissantes de l’azote total. Cela implique donc que la relation entre l’azote en solution et la fraction de nitrides possède une pente positive (sauf si la fraction de nitrides est égale à zéro). Cela justifie le fait que le modèle de diffusion-précipitation (4 dans la FIGURE 4.2) mène à une teneur plus élevée en azote dans le matériau que le modèle simple de diffusion en domaine monophasé. En outre, la condition pour laquelle l’activité surfacique en azote est calculée représente une condition où la quantité de carbone est supérieure à celle présente lors de la nitruration. Comme une activité fixe peut mener à différentes teneurs en azote en fonction de la concentration en carbone, cette condition représente une limite inférieure pour la diffusion de l’azote. Le modèle de diffusion monophasé représente la limite où la cinétique de précipitation n’est pas favorable.

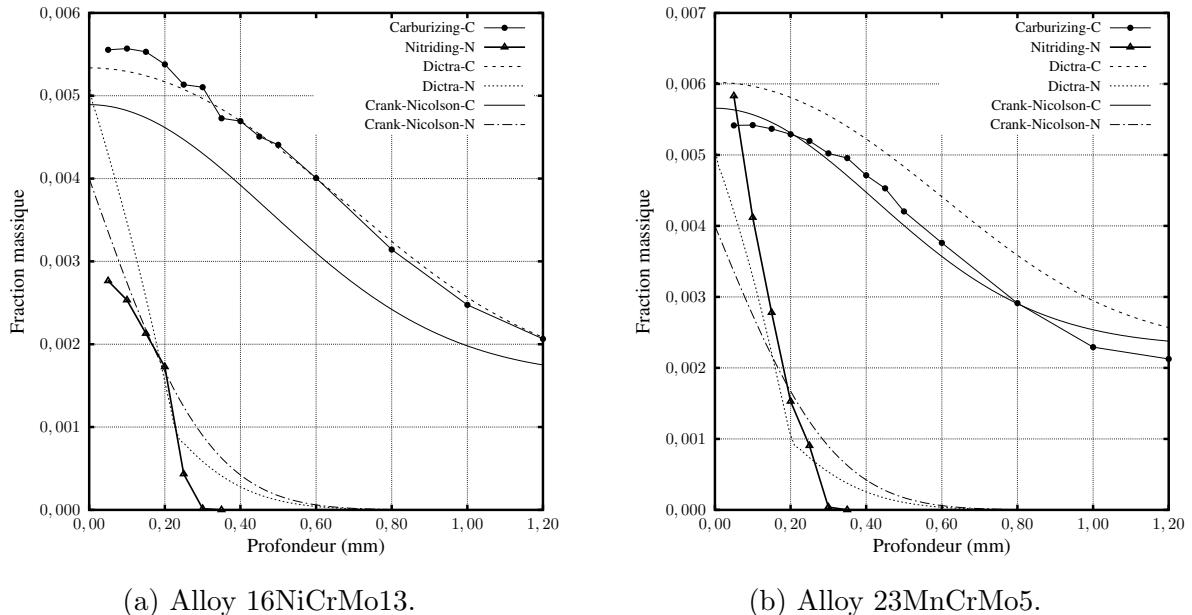


FIGURE 4.2 – Profils de diffusion simulés comparés aux profils en carbone et azote obtenus lors de la cémentation et de la nitruration des alliages étudiés. Dans la figure, 1 - résultats expérimentaux, 2 - diffusion en système monophasé, 3 - solution en employant la méthode de Crank-Nicholson et 4 - diffusion/homogénéisation en système dispersé. Les éléments sont identifiés par leurs symboles atomiques.

4.3 Réponses mécaniques

4.3.1 Réponse à la trempe

Les filiations de dureté obtenues pour les matériaux trempés – et trempés puis soumis au traitement cryogénique – présentées FIGURE 4.3 sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature^{4,92,93} pour Fe–C et des aciers faiblement alliés. Bien que cette propriété dépend de plusieurs facteurs comme la morphologie de la martensite, le durcissement par solution solide par des éléments d'alliages et la densité et la mobilité des dislocations⁷³, sa dépendance la plus forte est observée avec la teneur en interstitiels⁹³, ce qui permet une comparaison directe entre les matériaux à base de fer⁴. Les filiations sont comparées à des valeurs estimées à partir des résultats présentés par Grange et al.⁴ sur la dureté en fonction de la teneur en carbone. On observe un bon accord entre cette estimation et les résultats obtenus pour l'alliage 23MnCrMo5 (FIGURE 4.3b), ce qui montre que le remplacement partiel du carbone par l'azote en surface de la pièce carbonitrurée produit une réponse similaire à celle du carbone. Dans le cas de l'alliage 16NiCrMo13 (FIGURE

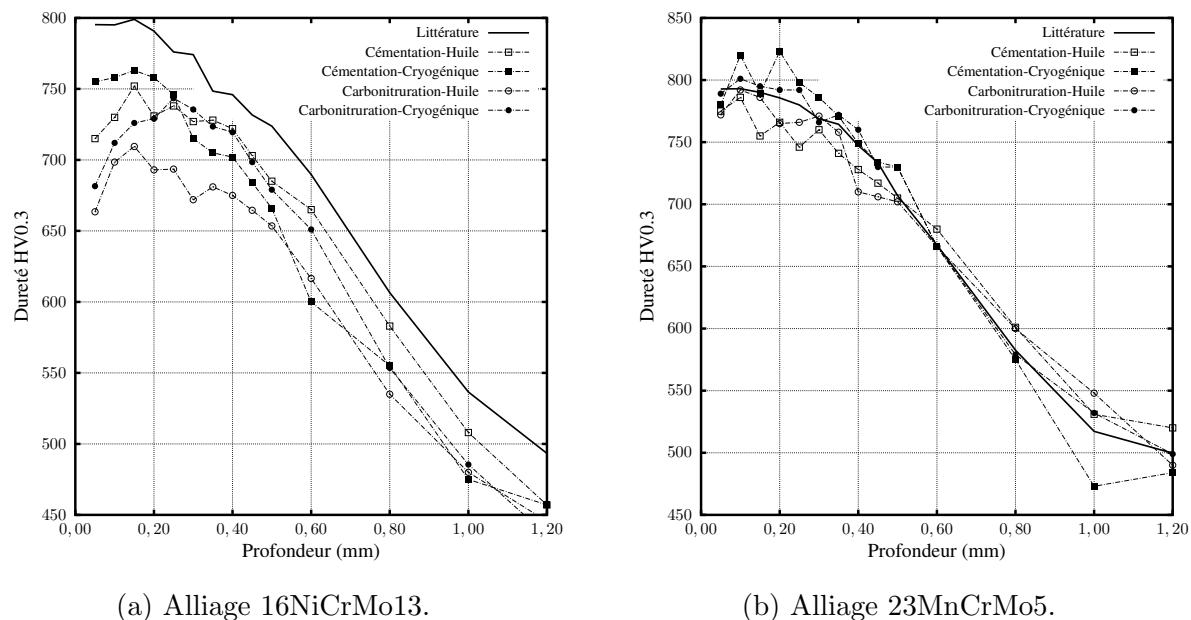


FIGURE 4.3 – Dureté après cémentation et carbonitruration suivies d'une trempe à l'huile et traitement cryogénique. « Littérature » désigne la dureté estimée à partir des données de Grange et al.⁴.

4.3a), l'écart entre les valeurs estimées et les filiations de dureté s'explique probablement par la différence de tailles de grain entre le matériau traité et celui employé par Grange et al.⁴ mais aussi par la plus forte tendance à retenir l'austénite de ce matériauⁱⁱ.

Une relation entre la racine carrée de la fraction en carbone et la limite élastique d'un matériau martensitique trempé, provenant de la proportionnalité relativement satisfaisante entre densité de dislocations et teneur en carbone^{93,95,96}, a été proposée par Norstrom⁶. On utilisera cette relation pour analyser l'effet de la composition locale sur les profils de dureté obtenus. Du fait que le nombre de barrières au mouvement des dislocations est la variable régissant la résistance au glissement⁹⁵, pour incorporer l'effet de l'azote dans ce modèle, des fractions molaires doivent être prises en compte. Comme l'azote peut se trouver soit sur forme de précipités MN, soit en solution solide, Thermo-Calc¹ est employé pour simulerⁱⁱⁱ la fraction molaire de cet atome en solution à partir des

ⁱⁱÀ partir de l'ÉQUATION E 2.1, on montre que pour une teneur en carbone et une température de trempe données, le rapport entre les fractions volumiques d'austénite résiduelle prédictes pour les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 est donné par $\gamma_{r,16\text{NiCrMo}13}/\gamma_{r,23\text{MnCrMo}5} = \exp[-1,1 \times 10^{-2}(M_s,16\text{NiCrMo}13 - M_s,23\text{MnCrMo}5)]$. Si l'on considère, par exemple, la formule d'Andrews⁹⁴ pour le calcul de la température d'initiation de la réaction martensitique M_s pour chaque alliage en fixant une teneur en carbone, on montre que ce rapport est de l'ordre de 1,4 – l'alliage 16NiCrMo13 retient 40% d'austénite résiduelle de plus que la nuance 23MnCrMo5.

ⁱⁱⁱL'accord entre les profils de diffusion simulés et les mesures par micro-sonde permet cette approche.

4.3. RÉPONSES MÉCANIQUES

profils mesurés (de façon similaire à ce qui a été fait FIGURE 2.4b). On introduit donc la variable $x_i = x_C + x_N$, où x_i représente la fraction molaire totale d'atomes interstitiels en solution solide. Pour cela, on fait l'hypothèse d'une équivalence entre les atomes de C et de N – tailles similaires²⁵. Comme évoqué par Hutchinson et al.⁹³, ces atomes ne sont pas nécessairement dans les sites octaédriques de la martensite, mais dans les défauts cristallins sous forme d'atmosphères de Cottrell, permettant le blocage du glissement des dislocations. En supposant une indépendance du phénomène avec la taille de grain – ou des paquets et des lattes de martensite⁹³ – la FIGURE 4.4 montre le bon accord entre les données expérimentales et le modèle de Norstrom⁶. Une ligne droite est ajoutée à chaque graphe pour mettre en évidence la proportionnalité obtenue.

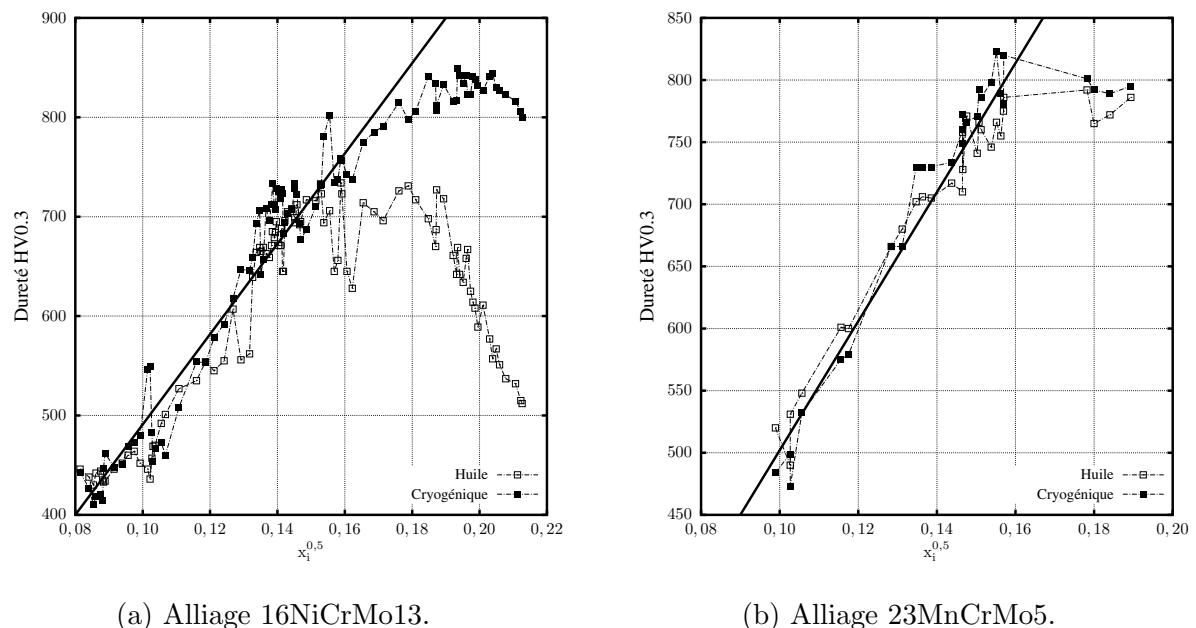
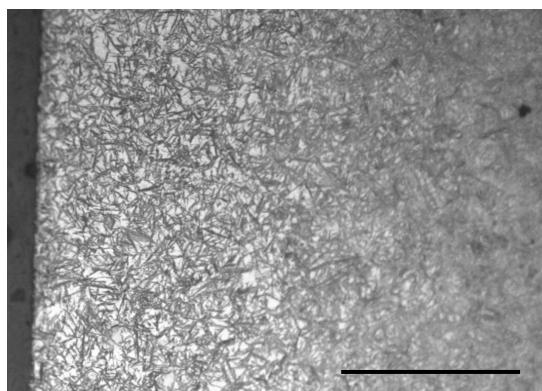


FIGURE 4.4 – Dureté après trempe à l'huile et traitement cryogénique en fonction de la racine carrée de la somme des fractions molaires en carbone et en azote en solution solide juste avant trempe. Les données d'entrée pour l'azote sont issues de simulations à l'aide de Thermo-Calc¹.

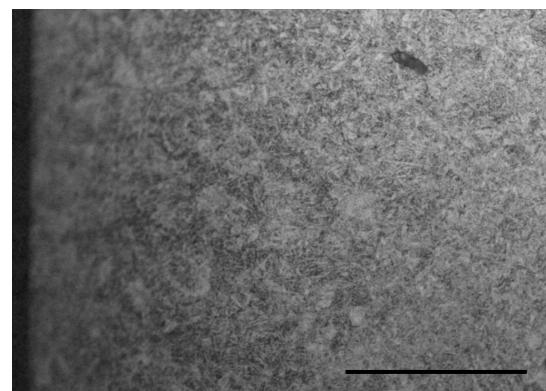
On observe FIGURE 4.4 deux régions principales, la première à gauche de $x_i^{0.5} = 0,16$, où le modèle de Norstrom⁶ est valable puis, la seconde au-delà où l'on trouve un plateau de durcissement. Ce plateau peut être lié soit à la limite réelle de l'alliage à l'amélioration de ses propriétés mécaniques par solution interstitielle (FIGURE 4.4b, alliage 23MnCrMo5), soit à la présence d'austénite résiduelle (FIGURE 4.4a, alliage 16NiCrMo13). En fait, dans le cas de l'austénite résiduelle, une troisième région peut apparaître indiquant une chute en dureté liée à la forte quantité de ce constituant dans la microstructure. Le traitement cryogénique n'a apporté aucune amélioration de la dureté dans le cas de l'alliage 23Mn-

CrMo5. En revanche, l'alliage 16NiCrMo13 présente une augmentation significative de dureté pour de fortes teneurs en interstitiels, se rapprochant de la droite tangente aux données obtenues pour de plus faibles teneurs en interstitiels.

La FIGURE 4.5 présente une coupe transversale de l'alliage 16NiCrMo13 enrichi avec une fraction massique en carbone de 0,009 après trempe à l'huile – pour laquelle la fraction en austénite résiduelle est estimée autour de 35% par analyse d'images – et traitement cryogénique. On observe (FIGURE 4.5a) une forte fraction d'austénite résiduelle dans la zone fortement enrichie en carbone (zones plus claires vers la surface à gauche). Après traitement cryogénique (FIGURE 4.5b), l'austénite résiduelle est majoritairement convertie en martensite. La limite $x_i^{0,5} = 0,16$ peut être convertie d'une façon approximative en $w_C + w_N = 0,0055$ (où w désigne la fraction massique), valeur proche de la limite de conversion de la martensite de cubique à quadratique⁹³ et aussi de la teneur à partir de laquelle la fraction en austénite résiduelle intervient de manière non négligeable dans la dureté.



(a) Après trempe à l'huile.



(b) Après traitement cryogénique.

FIGURE 4.5 – Microstructure de l'alliage 16NiCrMo13 enrichie avec une fraction massique en carbone de 0,009 en surface après trempe à l'huile (température ambiante) et après traitement cryogénique. L'échelle en bas à droite représente une longueur de 200 µm. Microscope optique – augmentation de 200×.

4.3.2 Réponse au revenu

Alors que le modèle proposé par Norstrom⁶ permet d'évaluer la dureté après trempe en supposant le blocage des dislocations par les atomes interstitiels, il en va différemment après revenu du fait que la dureté est alors affectée par d'autres paramètres que la composition locale de l'alliage. Une chute moins prononcée de dureté – par rapport à l'état après traitement cryogénique – pour la carbonitruration de l'alliage 23MnCrMo5

comparée à celle de l'échantillon cémenté est observée FIGURE 4.6b. Si ces résultats sont confrontés à l'épuisement en chrome de la matrice, comme cela est prévu FIGURE 2.4a compte tenu du profil de diffusion mesuré FIGURE 4.1b, on pourrait s'attendre à une chute en dureté plus importante au revenu dans la zone enrichie en azote, en accord avec les résultats de Grange et al.⁴. Cependant, la martensite enrichie en azote présente 70 HV supplémentaires par rapport à une martensite présentant la même teneur en interstitiels et à peine enrichie en carbone, mettant ainsi en évidence un changement de mécanisme de durcissement. Pour l'alliage 16NiCrMo13(FIGURE 4.6a), l'amélioration due à la carbonitruration relativement à la cémentation est moins évidente. Il faut noter que cet alliage a montré une grande sensibilité à l'introduction de l'azote sur la rétention d'austénite, phase qui ne peut pas être complètement supprimée par le traitement cryogénique. La section suivante discute du rôle de l'azote sous faibles teneurs en carbone dans le but de compléter l'analyse présentée ici.

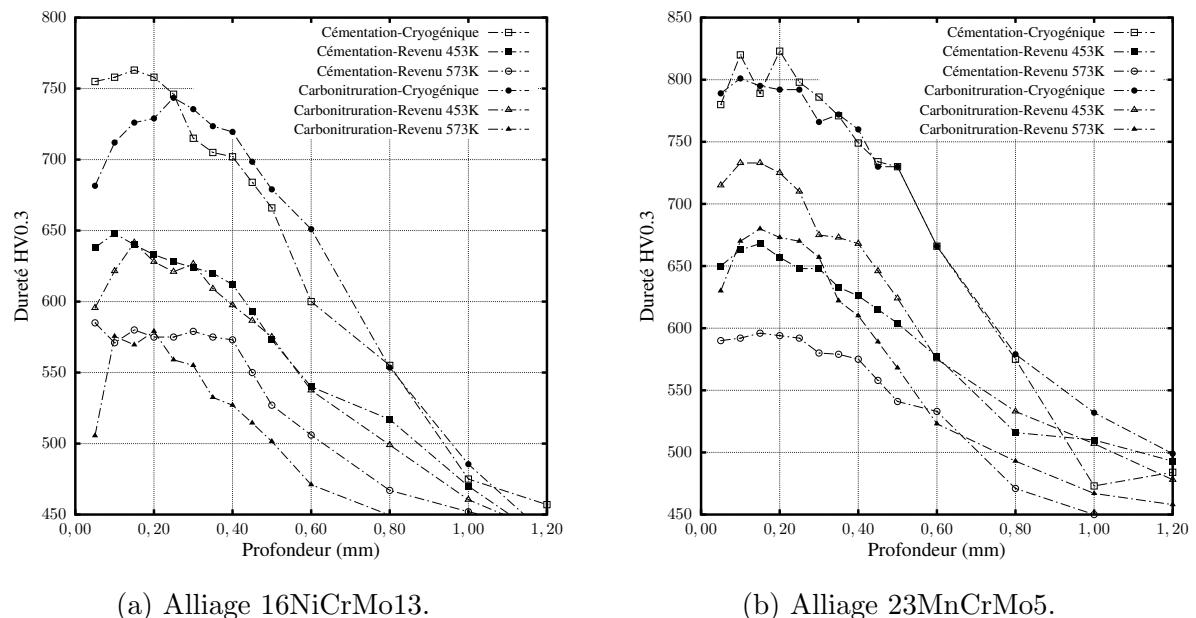


FIGURE 4.6 – Dureté après cémentation et carbonitruration suivis soit d'un traitement cryogénique soit d'un revenu à 453 K ou à 573 K.

4.3.3 Réponse à la nitruration

La nitruration austénitique a conduit à un comportement différent par rapport à la cémentation et à la carbonitruration. Alors que l'introduction de carbone seul ou d'une combinaison de carbone et d'azote conduit à la diminution de la dureté sur l'ensemble du profil après revenu, la dureté des échantillons nitrurés reste près de la valeur obtenue

après trempe si le revenu est effectué au-dessus de 573 K (en fait la limite réelle se situe quelque part entre 453 K et 573 K). L'augmentation de la température de revenu à 673 K maintient également la dureté à ce même niveau et est aussi accompagnée du déplacement de la dureté maximale vers le cœur. Cela s'accompagne d'une chute de dureté encore plus importante au-delà de la zone riche en azote, FIGURE 4.7. Cette chute de dureté dans la zone non enrichie – le revenu de la martensite au carbone – qui devient plus importante en augmentant la température de revenu, accompagnée du maintien de la dureté en surface, met en évidence une possible précipitation lors du revenu dans la zone enrichie en azote. Les résultats obtenus à 673 K montrent la coalescence de ces possibles précipités formés en extrême surface (région la plus riche en azote) mais aussi mettent en évidence la différence de mécanisme de contrôle des propriétés entre le cœur et la surface enrichie. Ce comportement peut permettre de comprendre l'amélioration de la résistance au revenu produite par la carbonitruration relativement à la cémentation (maintien du niveau de dureté).

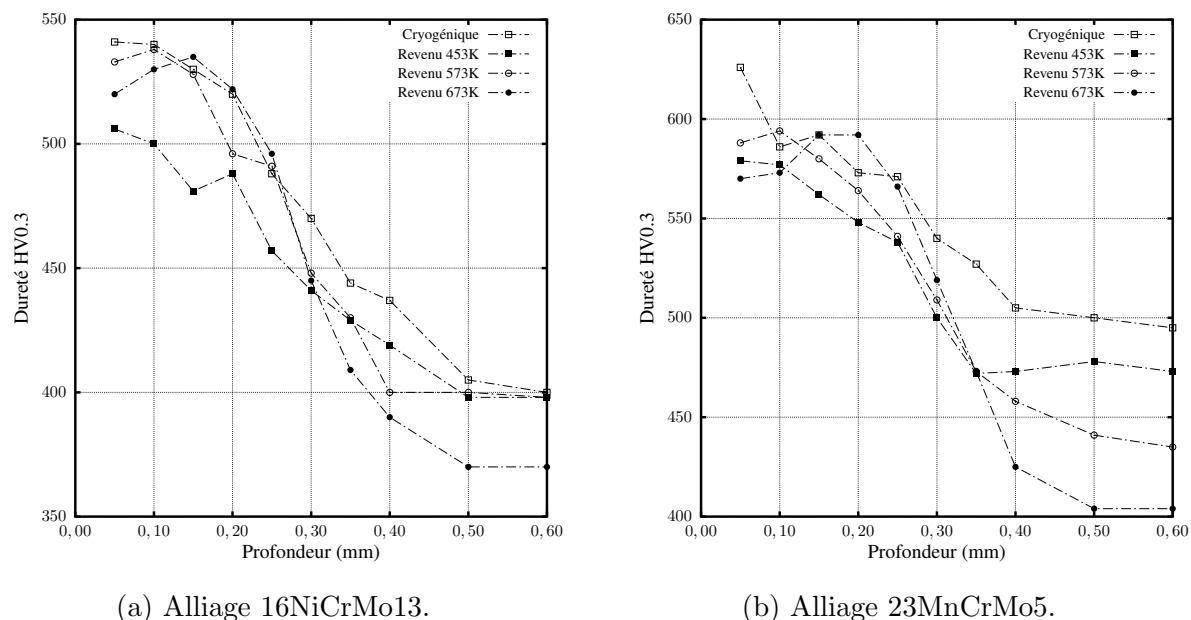


FIGURE 4.7 – Dureté après nitruration suivie soit par un traitement cryogénique, soit par un revenu à 453 K, à 573 K ou à 673 K.

4.4 Identification des précipités

Suite aux résultats de la Section 4.3, des études par microscopie électronique en transmission ont été réalisées. L'étude vise tout d'abord à identifier les précipités formés à haute température lors des traitements thermochimiques, ce qui s'accompagne d'une consommation des éléments d'alliage de la matrice. Cela comprend des cartographies chimiques obtenues à partir des spectres EDS en mode STEM, permettant d'identifier la redistribution des éléments pour former des précipités de taille sub-micrométrique. Ensuite, l'imagerie en mode TEM et la diffraction d'électrons permettent l'identification des précipités nanométriques cohérents formés lors du revenu, ce qui peut expliquer les filiations de dureté observées.

4.4.1 Alliage 23MnCrMo5 carbonitruré

Des cartographies chimiques de quelques éléments d'alliage pour la nuance 23Mn-CrMo5 carbonitrurée et trempée sont présentées FIGURE 4.8. La lame a été prélevée à 0,1 mm de la surface traitée et est située dans une région contenant une fraction massique en azote d'environ 0,008. Dans ces images, l'intensité des points blancs/gris est proportionnelle à la fraction relative de l'élément correspondant à l'image dans la région. Compte tenu des différentes intensités des raies K_{α} utilisées pour obtenir ces cartographies pour chaque élément, ces images ne fournissent aucune information quantitative^{iv}

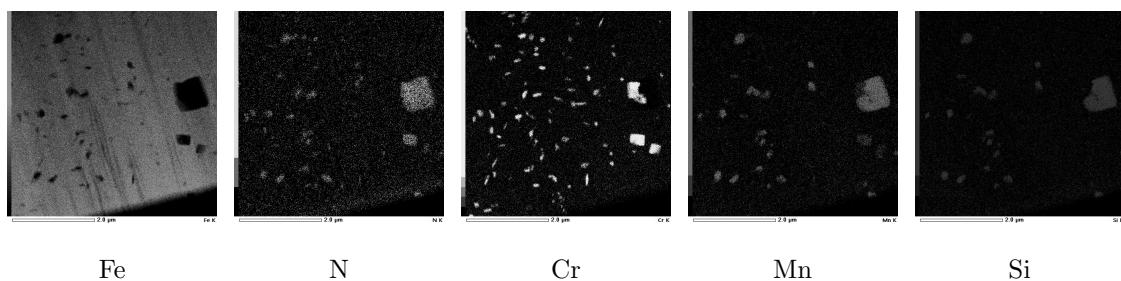


FIGURE 4.8 – Cartographie chimique des raies K_{α} de quelques éléments identifiés dans les précipités formés à haute température dans l'alliage 23MnCrMo5 carbonitruré. Chaque image correspond à une région d'environ $16 \mu\text{m}^2$.

La cartographie du fer présente des régions sombres correspondant à une ségrégation élémentaire due à la formation des précipités. Cela implique des précipités très

^{iv}Alors que des analyses semi-quantitatives peuvent être réalisées à partir des spectres étalonnés.

faiblement substitués par du fer formés à la température d'enrichissement. Comme la séquence d'images (FIGURE 4.8) le montre, certains de entre ces précipités contiennent du chrome et de l'azote et certains sont composés de Mn – Si – N, identifiés comme étant du type MnSiN₂⁹⁷. Une analyse d'image montre que environ 5% de la surface analysée correspond à des précipités contenant du chrome et de l'azote (du type CrN, ce qui a été confirmé par analyse quantitative) de forme typiquement ellipsoïdale avec des axes de dimensions de l'ordre de 25 nm × 50 nm. En outre, les précipités contenant du Mn couvrent environ 6% de la surface analysée et sont de morphologie soit sphérique (rayon autour de 200 nm) soit cubique, pouvant alors atteindre 800 nm. Étant donnée leur taille, ces précipités sont incohérents avec la matrice et n'apportent pas de durcissement.

4.4.2 Alliage 16NiCrMo13 nitruré

Dans le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 il a été montré que le revenu au-dessus de 573 K produit un durcissement secondaire qui permet de retenir la dureté au même niveau de celle de l'état seulement trempé. Pour fournir une explication à ce phénomène, une comparaison entre les microstructures de l'alliage traité et trempé, puis revenu à basse température (453 K), pour laquelle aucun durcissement secondaire est observé, et de ce même alliage revenu au-delà de 573 K est nécessaire. Les lames ont été prélevées à 0,1 mm de la surface traitée dans une région contenant une fraction massique en azote d'environ 0,0025. Des précipités composés majoritairement de chrome et d'azote précipitent lors de l'enrichissement de l'alliage, comme cela est montré FIGURE 4.9. Ces précipités occupent environ 2,5% des surfaces analysées et présentent une morphologie similaire à celle des CrN formés dans l'alliage 23MnCrMo5. Aucun durcissement ne leur est donc attribué.

Une fois connus les précipités formés à haute température, l' étape suivante consiste à identifier ceux qui sont formés à basse température, soit pendant la trempe soit lors du revenu. La FIGURE 4.10 présente des images obtenues en mode TEM de l'alliage 16NiCrMo13 après trempe et traitement cryogénique. On observe FIGURE 4.10a en fond clair la lame orientée en position de diffraction, ce qui rend sombre l'ensemble de la matrice. En faisant la détection en fond sombre (FIGURE 4.10b) à partir des taches de la famille de plans (200) de la phase $\alpha/\beta\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (FIGURE 4.10c), les régions correspondantes à celle-ci sont éclairées. On observe que cette phase précipite selon des plans préférentiels de la matrice sur des longueurs de l'ordre de 100 nm. Étant donnée leur taille, on peut supposer que leur formation a lieu lors de la trempe au-dessus de la température ambiante.

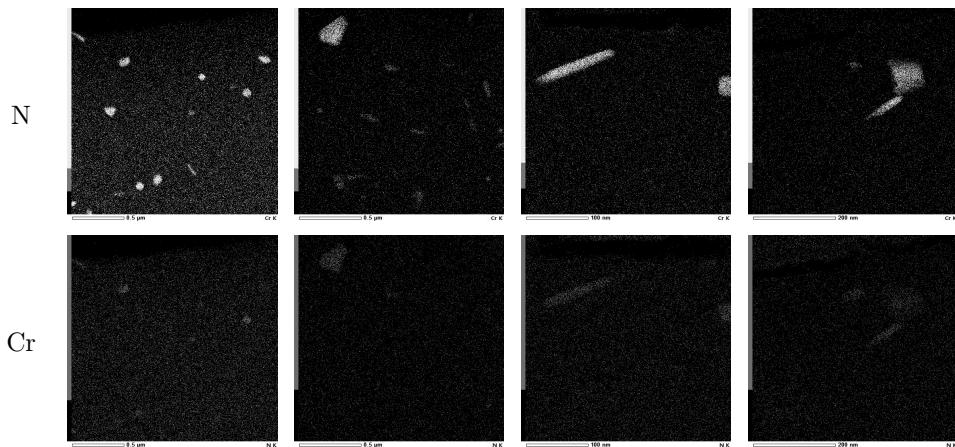


FIGURE 4.9 – Cartographie chimique des raies K_{α} du chrome et de l'azote dans les précipités formés à haute température dans l'alliage 16NiCrMo13 nitruré. Chaque image correspond à une région d'environ $2,6 \mu\text{m}^2$.

Comme ces précipités sont présents déjà à l'état obtenu juste après trempe, ils ne peuvent pas être à l'origine du mécanisme de durcissement secondaire observé.

Finalement, l'imagerie en haute résolution (HRTEM) a permis l'identification de précipités de quelques nanomètres probablement formés pendant le revenu. La FIGURE 4.11 présente ces résultats. On observe dans la FIGURE 4.11b des régions plus éclairées aussi correspondant à la phase $\alpha''/\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ identifiée FIGURE 4.10. Alors que leur structure reste la même, les précipités formées lors du revenu possèdent une morphologie globulaire et des dimensions de l'ordre du paramètre de maille de la matrice. Dans ces conditions, les précipités peuvent être cohérents avec la martensite, produisant donc le durcissement observé¹⁹.

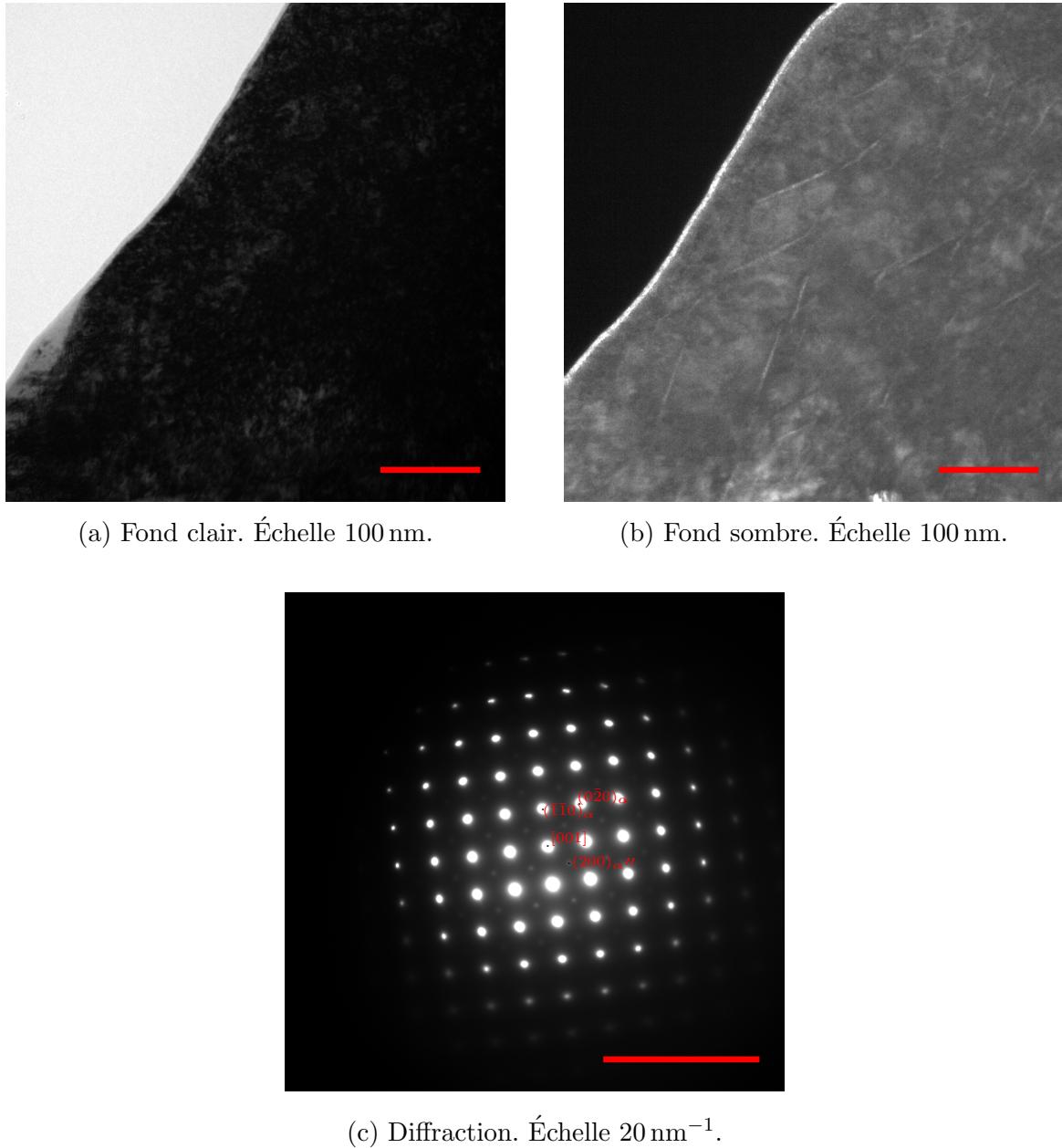


FIGURE 4.10 – Identification des précipités aciculaires de α'' (Fe_{16}N_2) dans l'alliage 16NiCrMo13 après trempe et traitement cryogénique. Axe de zone [001].

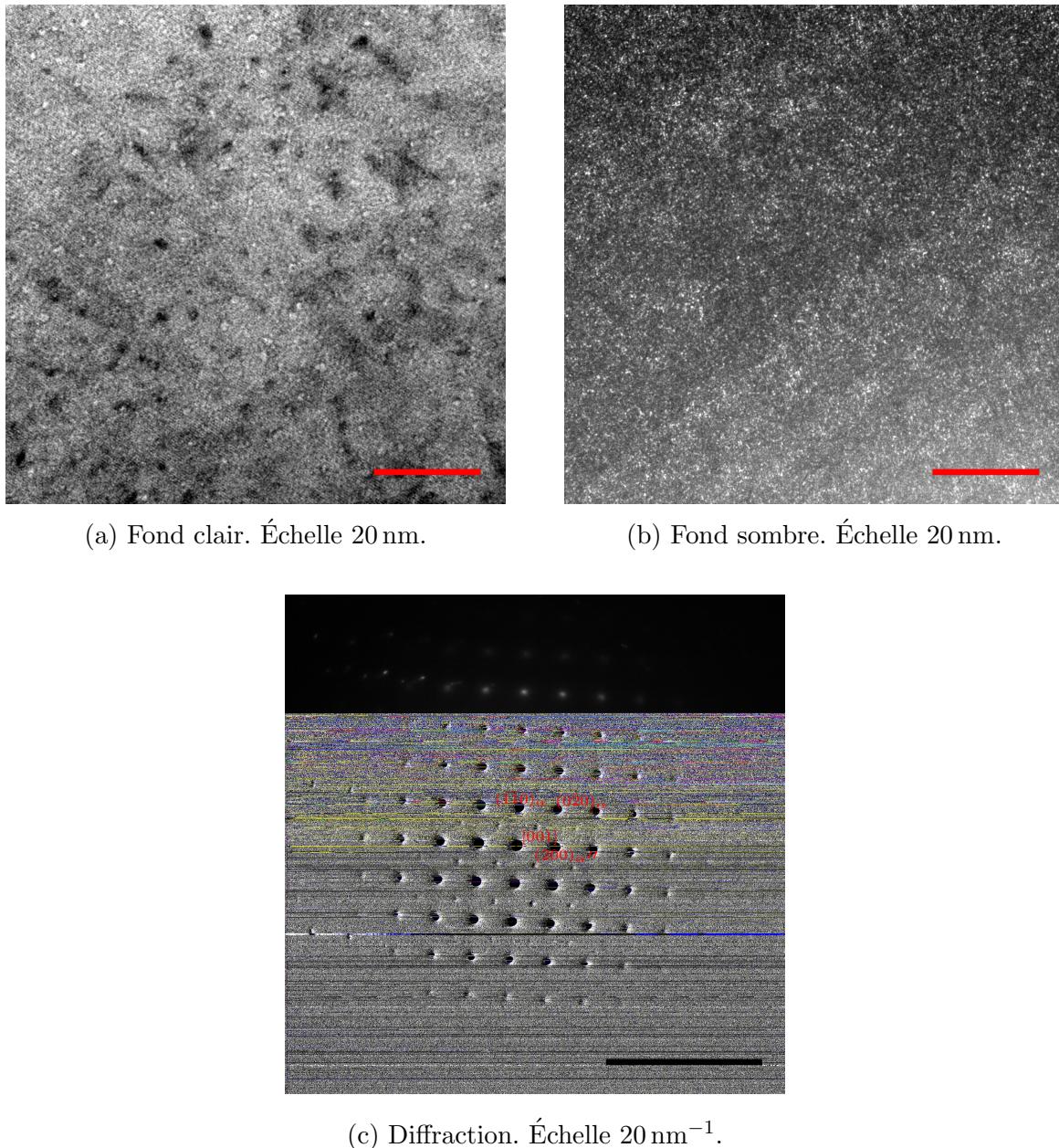


FIGURE 4.11 – Identification des précipités aciculaires de α'' (Fe_{16}N_2) dans l'alliage 16NiCrMo13 après trempe et traitement cryogénique suivie d'un revenu à 573 K. Axe de zone [001].

4.5 Conclusion

Nous avons montré que le durcissement par le carbone et l'azote de la martensite formée lors du traitement de carbonitruration peut être estimé en utilisant le modèle de Norstrom⁶. Pour cela, les fractions molaires des atomes en solution doivent être prises en compte. À partir des profils de diffusion mesurés, grâce à l'utilisation du logiciel Thermo-Calc¹, il est possible d'estimer certaines quantités utiles à l'interprétation des résultats – fractions molaires d'intersticiels en solution –. Cette simulation est nécessaire une fois que les éléments diffusés sont partiellement consommés par des précipités formés pendant le traitement d'enrichissement en domaine austénitique. La dureté maximale que l'on peut obtenir par trempe à l'huile semble aussi liée à la teneur en éléments intersticiels pour laquelle la martensite cubique se transforme en martensite quadratique⁹³, soit une fraction massique de l'ordre de 0,006 (comprenant l'azote plus le carbone en solution solide). Une chute en dureté moins prononcée est observée lors du revenu des pièces carbonitrurées. Cette réponse, liée aux résultats obtenus pour la nitruration austénitique, montre l'avantage de la carbonitruration par rapport à la cémentation, mettant ainsi en évidence un comportement de précipitation secondaire lors du revenu. Des études par microscopie électronique en transmission ont mis en évidence des précipités incohérents formées pendant l'enrichissement, de composition CrN pour les deux nuances étudiées, mais aussi MnSiN₂ pour l'alliage 23MnCrMo5. Les précipités formés lors de la trempe et du revenu ont été identifiés comme étant du $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Alors que leur composition reste la même, des morphologies et des tailles différentes ont été observées. Les précipités formés pendant le traitement de revenu sont d'une taille proche du paramètre de maille de la matrice, et sont vraisemblablement responsables du durcissement secondaire observé pour la nitruration austénitique – mais aussi de la performance supérieure de la carbonitruration par rapport à la cémentation.

Conclusion générale

Conclusion Générale

La mise au point du traitement thermochimique gazeux de carbonitruration des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 a été réalisée. Cela a nécessité à la fois des études métallurgiques – mesure des profils de diffusion, analyse des microstructures obtenues et filiations de dureté – et des aspects procédés. Les analyses métallurgiques ont été réalisées sur des pièces traitées en utilisant des atmosphères proches à l'équilibre^{24?}, pour lesquelles le contrôle des enrichissements peut être obtenu à partir des simulations thermodynamiques. En outre, l'étude des atmosphères hors équilibre pour l'étape de cémentation de la carbonitruration a permis la confirmation de l'ordre global de décomposition de l'acétylène pour des temps de séjour assez longs par rapport à ceux rapportés dans la littérature⁵. De plus, des bilans matières montrent une augmentation du nombre des atomes de carbone par rapport à ceux d'hydrogène dans les espèces qui ne peuvent pas être identifiées par chromatographie en phase gazeuse. Cela met en évidence la formation soit de suies (dans le domaine des plus hautes températures) soit d'hydrocarbures aromatiques polycycliques de haut poids moléculaire (HAP).

Les filiations de dureté obtenues après trempe suivie d'un traitement cryogénique sont en bon accord avec les mesures faites par Grange et al.⁴ pour des teneurs équivalentes en interstitiels. Nous avons montré que l'approche de Norstrom⁶ peut être aussi employée pour l'azote si des moyens pour simuler (ou dans le cas idéal, mesurer) la fraction résiduelle de cet élément en solution solide sont disponibles. Pour cela, nous avons proposé d'employer des fractions molaires pour la prédiction de la dureté de la martensite en raison du mécanisme physique de durcissement^{93,95}. Après revenu – réalisé entre 453 K et 573 K – seul l'alliage 23MnCrMo5 carbonitruré à forte teneur en azote présente une tenue en dureté plus élevée que celle du matériau cémenté. Dans le cas des alliages uniquement nitrurés, le revenu à plus faible température – 453 K – implique une chute en dureté sur toute la profondeur traitée, ce qui n'est pas le cas si le revenu est réalisé à 573 K. Dans ce cas, la dureté dans la zone enrichie en azote reste proche de la limite de dureté de l'alliage trempé et passé par le froid, alors que la dureté à cœur décroît. En augmentant la température de revenu à 673 K, ces effets sont encore plus prononcés.

Suite aux mesures de filiations de dureté et compte tenu du comportement observé après revenu, nous avons proposé d'expliquer les réponses métallurgiques observées par un mécanisme de précipitation ayant lieu lors de cette dernière étape de traitement. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont permis l'identification des précipités formés à différentes étapes du traitement, soit après trempe et passage par le froid, soit après revenu. Nous avons montré que des précipités globulaires pratiquement non-substitués de composition CrN sont formés pendant l'enrichissement en azote des deux alliages, alors que du MnSiN₂ est présent dans l'alliage 23MnCrMo5 après trempe. Finalement, des précipités de quelques nanomètres de structure $\alpha/\beta\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ont été trouvés en HRTEM, ce qui peut expliquer le phénomène de durcissement secondaire observé à l'issue du revenu.

Bibliographie

Bibliographie

1. Jan-Olof Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi, et Bo Sundman. Thermo-calc & Dictra, computational tools for materials science. *CALPHAD*, 26(2) : 273–312, 2002.
2. Annika Borgenstam, Anders Engström, Lars Höglund, et John Ågren. Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 21(3) :269–280, 2000.
3. J. Slycke et T. Ericsson. A study of reactions occurring during the carbonitriding process part ii. *Journal of Heat Treatment*, 2 :97–112, 1981.
4. R.A. Grange, C.R. Hribal, et L.F. Porter. Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels. *Metallurgical Transactions A*, 8(11) :1775–1785, 1977.
5. K. Norinaga, O.Deutchmann, et K. J. Hüttinger. Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, 44 :1790–1800, 2006.
6. L.-A. Norstrom. On the yield strength of quenched low-carbon martensite. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 5 :159–165, 1976.
7. Koyo Norinaga, Olaf Deutschmann, Naomichi Saegusa, et Jun ichiro Hayashi. Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1) :148 – 160, 2009.
8. *ANSYS FLUENT Theory Guide*. ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA, 2012.
9. *ANSYS FLUENT User's Guide*. ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA, 2012.
10. Cosmin Safta, Habib Najm, et Omar Knio. *TChem - A Software Toolkit for the Analysis of Complex Kinetic Models*. Sandia Corporation, Canonsburg, PA, USA, 2011.

11. David G. Goodwin, Harry K. Moffat, et Raymond L. Speth. Cantera : An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, 2014. Version 2.1.2.
12. Alan C. Hindmarsh, Peter N. Brown, Keith E. Grant, Steven L. Lee, Radu Serban, Dan E. Shumaker, et Carol S. Woodward. SUNDIALS : Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 31(3) :363–396, September 2005.
13. Jeremy G. Siek, Lie-Quan Lee, et Andrew Lumsdaine. *The Boost Graph Library : User Guide and Reference Manual*. Addison-Wesley Professional, 2001.
14. Tianfeng Lu et Chung K. Law. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph : n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, 144 (1–2) :24 – 36, 2006.
15. George E. Totten. *Steel Heat Treatment : Metallurgy and Technologies*. Taylor and Francis, 2006.
16. Vicente Chiaverini. *Aços e Ferros Fundidos*. ABM, 6th edition, 1988.
17. J. Slycke et T. Ericsson. A study of reactions occurring during the carbonitriding process. *Journal of Heat Treatment*, 2 :3–19, 1981.
18. Lars Sproge et John Ågren. Experimental and theoretical studies of gas consumption in the gas carburizing process. *Journal of Heat Treating*, 6(1) :9–19, 1988.
19. A. Van Gent, F.C. Van Doorn, et E.J. Mittemeijer. Crystallography and tempering behavior of iron-nitrogen martensite. *Metallurgical Transactions A*, 16(8) :1371–1384, 1985.
20. E.J. Mittemeijer, Liu Cheng, P.J. van der Schaaf, C.M. Brakman, et B.M. Korevaar. Analysis of nonisothermal transformation kinetics ; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites. *Metallurgical Transactions A*, 19(4) :925–932, 1988.
21. Roy Kaplow, Moshe Ron, et Nicholas DeCristofaro. Mössbauer effect studies of tempered martensite. *Metallurgical Transactions A*, 14(6) :1135–1145, 1983.
22. Armen G. Khachaturyan. *Theory of Structural Transformations in Solids*. Dover Publications, 1st edition, 1983.

23. Michel Gantois et Jacky Dulcy. Théorie des traitements thermochimiques — nitration - nitrocarburation systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone — couche de combinaison. *Techniques de l'Ingénieur*, 2010.
 24. Jacky Dulcy et Michel Gantois. Théorie des traitements thermochimiques — cémentation. carburation. *Techniques de l'Ingénieur*, 2007.
 25. Mohamed-Salah Yahia. *Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
 26. S. Gunnarson. Einfluß von legierungsstoffen auf den c gehalt von aufgekohnten einsatzstählen. *Häterei-Technische Mitteilungen*, 22 :292–295, 1967.
 27. K. Yada et O. Watanabe. Reactive flow simulation of vacuum carburizing by acetylene gas. *Computers and Fluids*, 79 :65–76, 2013.
 28. Frank Graf. *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
 29. Rafi Ulla Khan. *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
 30. Guillaume Fau, Nicolas Gascoin, Philippe Gillard, et Johan Steelant. Methane pyrolysis : Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 :1–9, 2013.
 31. R. Gorockiewicz. The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels. *Vacuum*, 86 :448–451, 2011.
 32. Caroline Ginter. *Influence des Éléments d'Alliage sur les Mécanismes de Nano-précipitation et sur les Mécanismes de Durcissement d'Alliages Modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'Aciers Industriels Nitrurés*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
 33. Svein Stolen et Tor Grande. *Chemical Thermodynamics of Materials*. John Wiley and Sons, 2004.
 34. Lev D. Landau et E. M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics : Statistical Physics*, volume 5. Pergamon Press, 1980.
-

35. E. Leher. Über das eisen-wasserstoff- ammoniak-gleichgewicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 36 :383–392, 1930.
36. Cédric Jaoul. *Etude par thermogravimétrie d'un procédé de nitrocarburation des aciers assisté par une post-décharge micro-ondes dans des mélanges N₂ – CH₄ et Ar – N₂ – H₂ – C₃H₈. Diagnostic optique et modélisation de l'interaction gaz-surface*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
37. Pierre Guiraldenq. Diffusion dans les métaux. *Techniques de l'Ingénieur*, 1994.
38. Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical Review*, 37 : 405–426, 1931.
39. L. S. Darken. Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. *Transactions of AIME*, 180 :430–438, 1949.
40. Helmut Mehrer. *Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, volume 155 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
41. H. Scott Fogler. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999.
42. Daniel Hershey. *Transport Analysis*. Springer US, 1974.
43. Henning Struchtrup. *Macroscopic Transport Equations for Rarefied Gas Flows : Approximation Methods in Kinetic Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
44. N. J. B. Green. *Modeling of Chemical Reactions*, volume 42. Elsevier, 2007.
45. Niels Engholm Henriksen et Flemming Yssing Hansen. *Theories of Molecular Reaction Dynamics : The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1st edition, 2008.
46. *Chemkin : A software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics*, 2000.
47. *Transport : A software package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties*. Reaction Design, 2000.
48. *Surface Chemkin : A software package for the analysis of heterogeneous chemical kinetics at a solid-surface – gas-phase interface*, 2000.

49. R. J. Kee, J. F. Grear, J. A. Miller, E. Meeks, et M. D. Smooke. *Premix : A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*. Sandia National Laboratories, 1998.
 50. O.Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V.M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, H. Karadeniz, et M. Hettel. *DETChem Software package, 2.5 ed. www.detchem.com*, 2014.
 51. T. M. K. Coles. Model simplification of chemical kinetics systems under uncertainty. Master's thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2011.
 52. K. Norinaga et O.Deutchmann. Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(11) :3547–3557, 2007.
 53. Koyo Norinaga, Vinod M. Janardhanan, et Olaf Deutschmann. Detailed chemical kinetic modeling of pyrolysis of ethylene, acetylene, and propylene at 1073-1373 k with a plug-flow reactor model. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007.
 54. D. Dirtu, L. Odochian, A. Pui, et I. Humelnicu. Thermal decomposition of ammonia. n2h4 - an intermediate reaction product. *Central European Journal of Chemistry*, 2006.
 55. L. Odochian, D. Dirtu, A. M. Mocanu, et C. Moldoveanu. Contribution to the degenerated branching mechanism pf the thermal decomposition of ammonia. *Kinetics and Catalysis*, 52(4) :480–486, 2001.
 56. T. Turányi et T. Bérces. Reaction rate analysis of complex kinetic systems. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21 :83–99, 1989.
 57. Tianfeng Lu et Chung K. Law. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1) :1333 – 1341, 2005.
 58. Tianfeng Lu et Chung K. Law. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combustion and Flame*, 146(3) :472 – 483, 2006.
 59. P. Pepiot-Desjardins et H. Pitsch. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 154(1–2) : 67 – 81, 2008.
-

60. Nicholas J. Curtis, Kyle E. Niemeyer, et Chih-Jen Sung. An automated target species selection method for dynamic adaptive chemistry simulations. *Combustion and Flame*, 162(4) :1358 – 1374, 2015.
61. J.A. Bondy et U.S.R.Murty. *Graph theory with applications*. North-Holland, 1976.
62. Reinhard Diestel. *Graph Theory*. Springer, 2000.
63. Mats Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations : Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press, 2008.
64. P. J. Spencer. A brief history of calphad. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32 :1–8, 2008.
65. Bo Sundman, Bo Jansson, et Jan-Olof Andersson. The thermo-calc databank system. *CALPHAD*, 9(2) :153–190, 1985.
66. Mats Hillert et L.-I. Staffansson. A regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica*, 24 :3618–3626, 1970.
67. Hong Du. A reevaluation of the Fe–N and Fe–C–N systems. *Journal of Phase Equilibria*, 14(6) :682–693, 1993.
68. Chris Chatfield et Mats Hillert. A thermodynamical analysis of the Fe–Mo–C system between 973 and 1273k. *CALPHAD*, 1(3) :201–223, 1977.
69. Mats Hillert et Mats Waldenström. Isothermal sections of the Fe–Mn–C system in the temperature range 873k-1373k. *CALPHAD*, 1(2) :97–132, 1977.
70. Mats Hillert et Caian Qiu. A thermodynamical assessment of the Fe–Cr–Ni–C system. *Metallurgical Transactions A*, 22A :2187–2198, 1991.
71. Byeong-Joo Lee. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mn–C system. *Metallurgical Transactions A*, 24A :1017–1025, 1993.
72. V. Raghavan. *Phase diagrams of ternary Iron alloys*. The Indian Institute of Metals, 1987.
73. George Krauss. Martensite in steel : strength and structure. *Materials Science and Engineering : A*, 273–275(0) :40 – 57, 1999.

74. Simon D. Catteau, Sabine Denis, Julien Teixeira, Jacky Dulcy, Moukrane Dehmas, Abdelkrim Redjaïmia, et Marc Courteaux. Constituents effects of carbon and nitrogen on isothermal transformations of austenite in a low alloy steel. *21st Congress IFHTSE*, 2014.
 75. Liu Cheng, N.M. van der Pers, A. Böttger, Th.H. de Keijser, et E.J. Mittemeijer. Lattice changes of iron-nitrogen martensite on aging at room temperature. *Metallurgical Transactions A*, 21(11) :2857–2867, 1990.
 76. Liu Cheng et E.J. Mittemeijer. The tempering of iron-nitrogen martensite ; dilatometric and calorimetric analysis. *Metallurgical Transactions A*, 21(1) :13–26, 1990.
 77. M.J. Van Genderen, A. Böttger, et E.J. Mittemeijer. Formation of α'' iron nitride in Fe-N martensite : Nitrogen vacancies, iron-atom displacements, and misfit-strain energy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(1) :63–77, 1997.
 78. I. Fall et J.-M.R. Genin. Mössbauer spectroscopy study of the aging and tempering of high nitrogen quenched fe-n alloys : Kinetics of formation of Fe_{16}N_2 nitride by interstitial ordering in martensite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (8) :2160–2177, 1996.
 79. Natalia Loukachenko. *Mise au point de surfaces résistant à des sollicitations de roulement - Glissement sous des pressions de contact élevées de 2,5GPa et jusqu'à 300 °C. Applications aux engrenages et aux transmissions par courroies*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
 80. D. P. Koistinen et R. E. Marburger. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *Acta Metallurgica*, 1959.
 81. A. Becker et K.J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — ii. pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime. *Carbon*, 36(3) :177 – 199, 1998.
 82. R. B. Bird, W. E. Stewart, et E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, 2nd edition, 2001.
 83. T. N. Zwietering. The degree of mixing in continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, 11(1) :1–15, z 1959.
-

84. David M. Himmelblau. *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*. Prentice Hall, 1997.
85. Yan hui Yang, Mao qiu Wang, Jing chao Chen, et Han Dong. Microstructure and mechanical properties of gear steels after high temperature carburization. *Journal of Iron and Steel Research*, 20 :140–145, 2013.
86. David B. Williams et C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy : a Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.
87. H. K. D. H. Bhadeshia. Carbon-carbon interactions in iron. *Journal of Materials Science*, 39 :3949–3955, 2004.
88. K. Oda, H. Fujimura, et H. Ino. Local interactions in carbon-carbon and carbon-m (m : Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ -iron. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(3) :679, 1994.
89. A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, et V.G. Gavriljuk. N–N interaction and nitrogen activity in the iron base austenite. *Acta Materialia*, 47(3) :927 – 935, 1999.
90. A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, et V.G. Gavriljuk. C-C interaction in iron-base austenite and interpretation of mössbauer spectra. *Acta Materialia*, 45(1) :225 – 232, 1997.
91. J. Crank et P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Advances in Computational Mathematics*, 6 :207–226, 1996. reprinted from Proc. Camb. Phil. Soc. 43 (1947) 50–67.
92. P. Ferro et F. Bonollo. Modelling of the carburizing and quenching process applied to caterpillar track bushings. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 22(2) :025019, 2014.
93. Bevis Hutchinson, Joacim Hagström, Oskar Karlsson, David Lindell, Malin Tornberg, Fredrik Lindberg, et Mattias Thuvander. Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5%c). *Acta Materialia*, 59(14) :5845 – 5858, 2011.
94. K. W. Andrews. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203 :721–727, 1965.

95. P. Haasen. Chapter 23 - Mechanical properties of solid solutions. In Robert W. Cahn-Peter Haasen, editor, *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, pages 2009 – 2073. North-Holland, Oxford, fourth edition edition, 1996.
96. S. Morito, J. Nishikawa, et T. Maki. Dislocation density within lath martensite in Fe-C and Fe-Ni alloys. *ISIJ International*, 43(9) :1475–1477, 2003.
97. S.D. Catteau, H.P. Van Landeghem, J. Teixeira, J. Dulcy, M. Dehmas, S. Denis, A. Redjaïmia, et M. Courteaux. Carbon and nitrogen effects on microstructure and kinetics associated with bainitic transformation in a low-alloyed steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 658 :832 – 838, 2016.
98. Olga Karabelchtchikova. *Fundamentals of mass transfer in gas carburizing*. PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2007.
99. L. F. Shampine, H. A. Watts, et S. M. Davenport. Solving nonstiff ordinary differential equations — the state of the art. *SIAM Review*, 18(3) :376–411, 1976.
100. F. Rouessac et A. Rouessac. *Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Wiley, 2nd edition, 2007.

Annexes

ANNEXE A

Équation de la diffusion : méthode d'intégration

L'ÉQUATION E 1.11 requiert le calcul de la dérivée partielle des diffusivités par rapport aux concentrations des atomes interstitiels. Pour la diffusivité, on utilise une notation avec deux indices $D_{m,n}$ où m désigne l'espèce diffusant et n l'espèce pour laquelle on calcule la dérivée partielle. A partir des expressions E 1.12 et E 1.13 des diffusivités, on obtient :

$$D_{i,i} = D_i \cdot G_i \quad \text{et} \quad D_{i,j} = D_i \cdot G_j \quad (\text{E A.1})$$

où les facteurs G_i et G_j sont donnés par :

$$G_i = \left(\kappa_i E + \frac{5}{F_2} \right) \quad \text{et} \quad G_j = \frac{1}{1 - 5x_i} \left(\kappa_j E + \frac{5}{F_2} - 5 \right) \quad (\text{E A.2})$$

où $E = (570000 - 320T)/RT$, et les constantes κ pour chaque espèce sont données par $\kappa_C = 1,00$ et $\kappa_N = 0,72$.

L'intégration du système d'équations produit par l'ÉQUATION E 1.10 se fait par discrétisation aux différences finies sur un domaine rectangulaire dont la profondeur est L divisée en N_x cellules de longueur $\delta = L/(N_x - 1)$. Pour des approximations relatives à des milieux semi-infinis, l'intégration directe du flux peut être conduite selon la méthode présentée par Karabelchtchikova⁹⁸. Du fait des non-linéarités introduites par la dépendance des diffusivités avec la composition, le système sera intégré de façon explicite en utilisant une méthode de Runge-Kutta-Felhman⁹⁹ pour intégrer le vecteur des dérivées dans le temps $\dot{\mathbf{u}} = f(\mathbf{u})$, où le symbole des concentrations est remplacé par \mathbf{u} pour marquer le caractère discret de cette variable qui représente la concentration. Pour chaque cellule d'index n dans l'espace Discrétilisé, on a pour le pas de temps courant m' :

$$\dot{u}_{i,n}^{m'} = \frac{D_i^{m'}}{\delta^2} (u_{i,n+1}^{m'} - 2u_{i,n}^{m'} + u_{i,n-1}^{m'}) + \frac{\dot{D}_i^{m'}}{2\delta} (u_{i,n+1}^{m'} - u_{i,n-1}^{m'}) \quad (\text{E A.3})$$

$$\dot{D}_i^{m'} = \frac{1}{2\delta} [D_{i,i}(u_{i,n+1}^{m'} - u_{i,n-1}^{m'}) + D_{i,j}(u_{j,n+1}^{m'} - u_{j,n-1}^{m'})] \quad (\text{E A.4})$$

où les indices i représentent les indices des cellules comprises dans l'intervalle $[0; N_x - 1]$ du vecteur solution \mathbf{u} où sont stockées les concentrations en carbone et j correspond aux indices des cellules comprises dans l'intervalle $[N_x; 2N_x - 1]$ où sont stockées les concentrations en azote.

Les conditions aux limites du type concentration constante (Dirichlet) peuvent être obtenues simplement en écrivant $\dot{u}_n = 0$, avec n représentant l'indice de la cellule où la condition à la limite est désirée. En utilisant la même convention pour n , dans le cas où une condition de flux est désirée, on peut calculer par différences centrées :

$$u_{i,n-1} = u_{i,n+1} + \frac{2\delta J_{i,n}}{D_{i,n}} \quad (\text{E A.5})$$

ce qui peut être utilisé directement dans l'ÉQUATION E A.3 pour estimer la dérivée temporelle à la limite du système.

En supposant la densité ρ constante de la matrice Austénitique, ce système peut être intégré en fractions molaires, ce qui évite la conversion d'unités pour le calcul des diffusivités. Comme on s'intéresse aussi à la prise de masse surfacique des pièces traitées au cours du temps, en considérant toujours la densité constante, on peut montrer à partir de l'intégrale du profil de diffusion que :

$$\sigma_t = \rho \int_0^{L/2} (Y_C(x) + Y_N(x)) dx - \sigma_0 \quad (\text{E A.6})$$

où σ_t est la masse par unité de surface prise par la pièce à l'instant t , $Y_i(x)$ désigne la fraction massique de l'élément i à une distance x de la surface exposée et σ_0 est la valeur de l'intégrale au temps initial. La limite supérieure se calcule à $L/2$ du domaine discréteisé. Des formules usuelles sont employées pour la conversion entre fractions molaires et massiques.

ANNEXE B

Caractérisation des atmosphères

Tandis que la distribution de temps de séjour fournit des informations importantes pour la compréhension du couplage hydrodynamique-cinétique, aucune information n'est donnée concernant la composition moyenne du gaz. De manière complémentaire à la *DTS* pour description de la dynamique des réacteurs réels, des techniques de chimie analytique sont nécessaires pour caractériser les atmosphères. Dans ce but, cette section présente deux techniques non-intrusives employées dans ce travail permettant l'évaluation de la composition moyenne des atmosphères : la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Chromatographie

La chromatographie est une méthode d'analyse permettant la séparation des composants dans un mélange. Cette technique est devenue l'une des principales méthodes analytiques pour l'identification et la quantification de composants en phase liquide ou gazeuse. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la différence de concentration d'équilibre entre les composants de deux phases non-miscibles. L'une de ces phases est appelée la phase stationnaire tandis que l'autre est appelée la phase mobile. La migration de la deuxième est forcée à travers la première, où les phénomènes permettant l'identification se déroulent. Les phases sont choisies de façon à ce que les solubilités des composants de l'échantillon soient différentes pour chaque phase. La migration différentielle des composants assure alors leur séparation¹⁰⁰.

Un détecteur placé à la sortie du système permet la détection des espèces en fonction du temps. Le diagramme donnant l'intensité du signal mesuré en fonction du temps est appelé chromatogramme. Dans le cas idéal, le temps de rétention est indépendant de la quantité injectée. L'identification d'un composant dans le chromatogramme est réalisée par comparaison. Pour un même instrument et pour des conditions expérimentales fixées

permettant l'identification d'une série d'espèces précises, des essais doivent être conduits avec des composés purs pour déterminer les temps de rétention correspondant à chacun d'eux. Ensuite, les pics de l'échantillon comportant la série d'espèces à identifier sont corrélatés aux temps de rétention des espèces pures. La méthode présente trois inconvénients Principaux : (i) le processus n'est pas très rapide, (ii) l'identification absolue n'est pas possible, (iii) l'interaction entre l'échantillon et la phase stationnaire peut donner lieu à des modifications physico-chimiques¹⁰⁰.

Compte tenu du comportement cinétique de désorption des espèces, les pics dans le chromatogramme sont des distributions – idéalement de type gaussien.

Du fait de ce comportement statistique, si le signal envoyé par le détecteur varie de façon linéaire en fonction de la fraction molaire x_i d'un composant, alors la même variation linéaire sera observée pour l'aire U_i en dessous du pic correspondant dans le chromatogramme ($U_i \propto x_i$). Cette corrélation est la condition fondamentale permettant l'analyse quantitative à partir d'un chromatogramme¹⁰⁰.

Une méthode permettant l'étalonnage du système de chromatographie gazeuse consiste à injecter un volume $v_{i,0}$ connuⁱ d'une espèce i dans un réacteur réel agitéⁱⁱ de volume V_b . Dans ce réacteur, on injecte un débit Q contrôlé de gaz porteur qui est envoyé ensuite vers le chromatographe. Connaissant la loi de dilution dans un tel réacteur $x_i(t) = x_{i,0} \exp(-t/\tau)$, où $\tau = Q/V_b$, les valeurs du signal U_i doivent obéir une même loi. Donc, si l'on trace $\ln U_i = \ln(U_{i,0}) - t/\tau_{exp}$ en fonction du temps, on doit obtenir une droite dont la pente est égale à l'inverse de la valeur de τ , que l'on note τ_{exp} , valeur qui tient déjà compte des erreurs sur le volume V_b et le débit Q . En utilisant cette grandeur expérimentale pour calculer la concentration dans le réacteur agité au cours du temps, on peut obtenir la relation d'étalonnage $x(U_i)$ nécessaire.

Il faut, donc, que les détecteurs produisent des réponses linéaires en fonction de la fraction molaire des espèces détectées pour que cette méthode d'étalonnage soit possible. Les détecteurs par ionisation par flamme (FID, de l'anglais *Flame Ionisation Detector*) et par différence de conductivité thermique (TCD, de l'anglais *Thermal Conductivity Detector*) possèdent une telle propriété¹⁰⁰. Compte tenu de leur principe de fonctionnement, les détecteurs du type FID sont normalement utilisés pour la détection des hydrocarbures. Ils remplissent aussi les conditions requises pour la détermination de la distribution de temps de séjour, la description expérimentale de cet aspect étant présentée dans la Section

ⁱÀ pression et température constantes, la fraction molaire x_i est égale à la fraction volumique v_i .

ⁱⁱCe réacteur doit se rapprocher du comportement d'un réacteur parfaitement agité (Section 1.2).

3.2. L'utilisation des détecteurs du type TCD demande que les différences de conductivité thermique entre les espèces à identifier et le gaz porteur soient non-négligeables. Typiquement l'hélium est employé comme gaz porteur, permettant l'identification de la majorité des espèces possibles, espèces qui peuvent alors être séparées par une colonne de chromatographie. Dans le présent travail, le détecteur TCD est utilisé pour les mesures de H₂ et NH₃.