

Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5: Modélisation et Procédés

WALTER DAL'MAZ SILVA

Juin 2015

ENCADRANTS

THIERRY BELMONTE

JACKY DULCY

1 Bilan d'avancement

- Démarches métallurgiques
- Démarches procédés

2 Métallurgie

- Dureté après trempe
- Réponse au revenu
- Rôle de l'azote
- Localisation des précipités

3 Procédés

- Modélisation cinétique
- Mécanisme cinétique : pyrolyse du C_2H_2
- Mécanisme cinétique : pyrolyse du C_2H_4

4 Prochaines démarches

Bilan d'avancement

Bilan d'avancement

Démarches métallurgiques

Bilan d'avancement Démarches métallurgiques

Procédé	Étapes (heures) à 900°C.		
	Cémentation $\text{CO} + \text{H}_2$	Diffusion $\text{N}_2 + \text{H}_2$	Nitruration $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$
Cémentation	2	4 (16NiCrMo13) 3 (23MnCrMo5)	-
Nitruration	-	-	3
Carbonitruration	2	1 (16NiCrMo13) 0 (23MnCrMo5)	3

Les traitements ont été suivis d'une trempe à l'huile à la température ambiante suivie d'un traitement cryogénique (azote liquide).

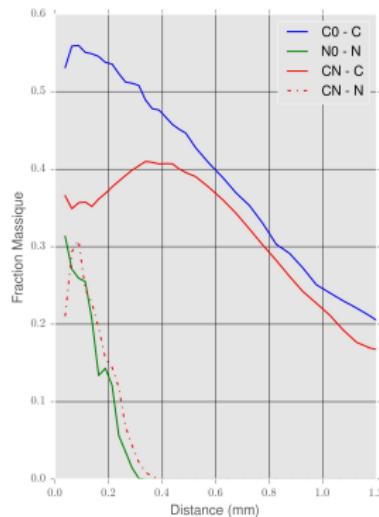
Revenu pendant 70 heures à 180°C et aussi 18 heures à 300°C

Caractérisation : filiations de dureté, microanalyse chimique et microstructure.

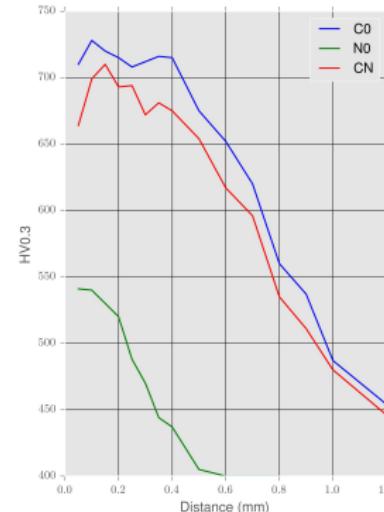
Bilan d'avancement Démarches métallurgiques

Composition-dureté : 16NiCrMo13

Profils de diffusion



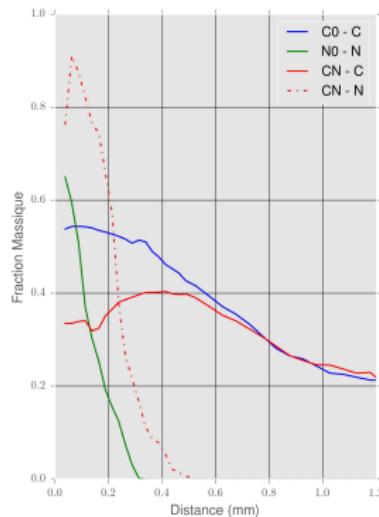
Dureté après trempe huile



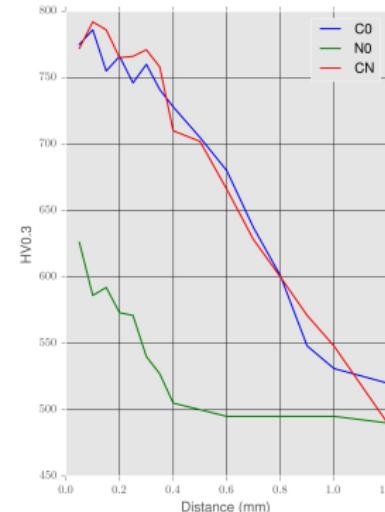
Bilan d'avancement Démarches métallurgiques

Composition-dureté : 23MnCrMo5

Profils de diffusion



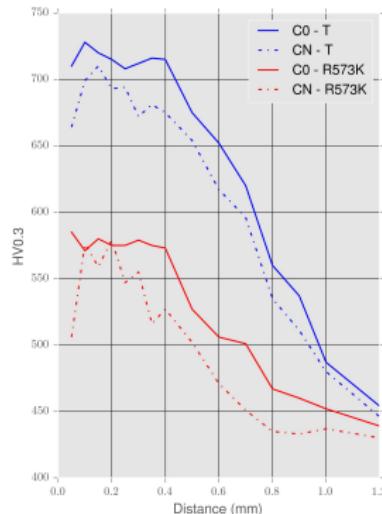
Dureté après trempe huile



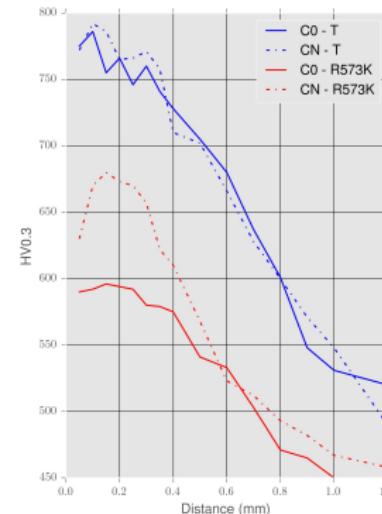
Bilan d'avancement Démarches métallurgiques

Carbonitruration vs. cémentation :

16NiCrMo13

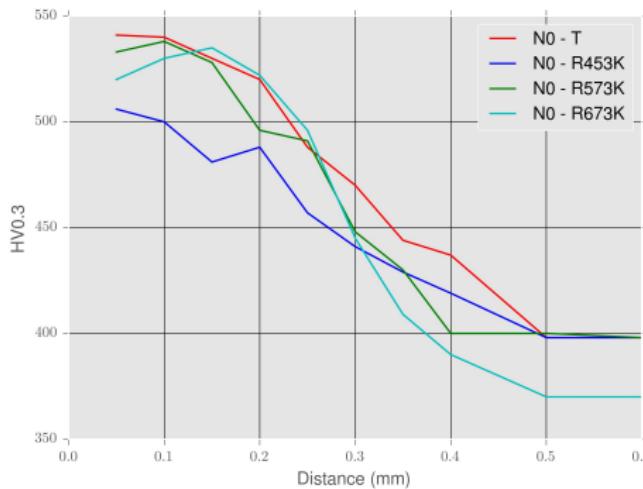


23MnCrMo5



Bilan d'avancement Démarches métallurgiques

Précipitation secondaire produite lors du revenu après nitruration en domaine austénitique de l'alliage 16NiCrMo13 :



Bilan d'avancement

Démarches métallurgiques

n	Réaction	ΔG	K_n
1	$2 \text{ NH}_3 \rightleftharpoons \text{ N}_2 + 3 \text{ H}_2$	$\Delta G_1 = -RT \ln(K_1)$	$K_1 = \frac{P(\text{N}_2) \times P(\text{H}_2)^3}{P(\text{NH}_3)^2}$
2	$\frac{1}{2} \text{ N}_2 \rightleftharpoons \text{ N}_\gamma$	$\Delta G_2 = 0,0^{\text{ii}}$	$K_2 = \frac{a_N^\gamma}{P(\text{N}_2)^{1/2}} = 1,0$
3	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{ N}_\gamma + \frac{3}{2} \text{ H}_2$	$\Delta G_3 = \frac{\Delta G_1}{2} + \Delta G_2$	$K_3 = \frac{a_N^\gamma \times P(\text{H}_2)^{3/2}}{P(\text{NH}_3)}$

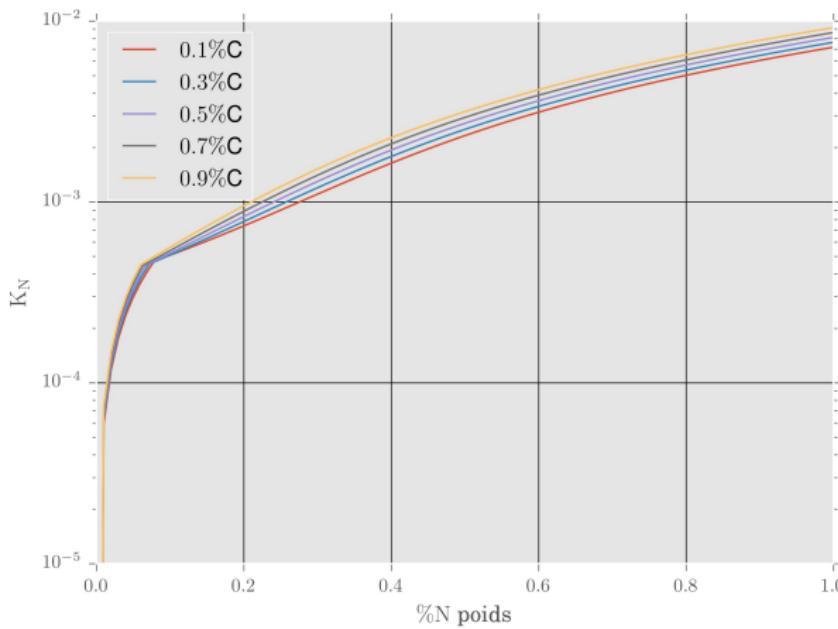
$$^{\text{i}} K_1 = \exp \left[2,3 \left(12,392 - \frac{5886}{T} \right) \right].$$

ⁱⁱ État de référence N_2 .

$$K_N = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}} = \frac{a_N^\gamma}{\exp \left[2,3 \left(6,196 - \frac{2943}{T} \right) \right]}$$

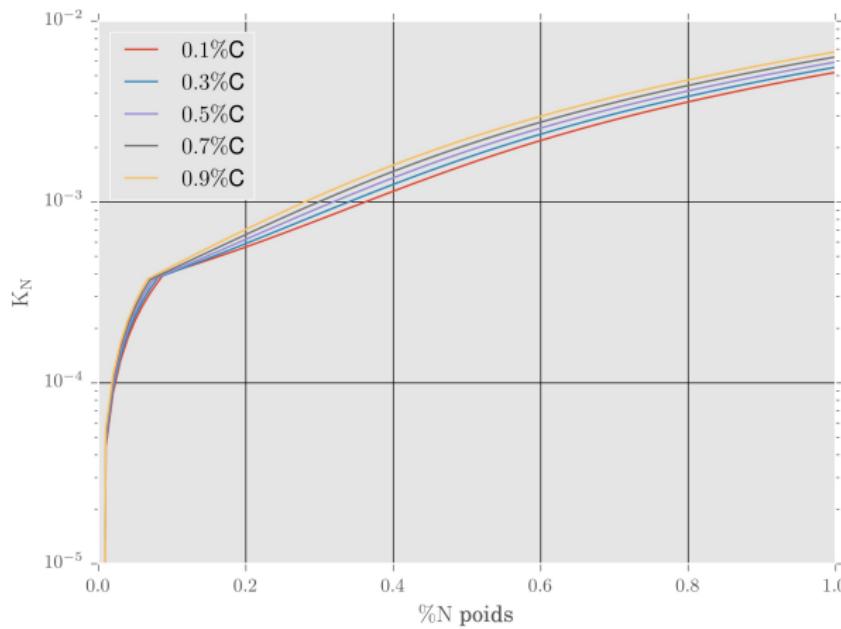
Bilan d'avancement

Démarches métallurgiques : 16NiCrMo13



Bilan d'avancement

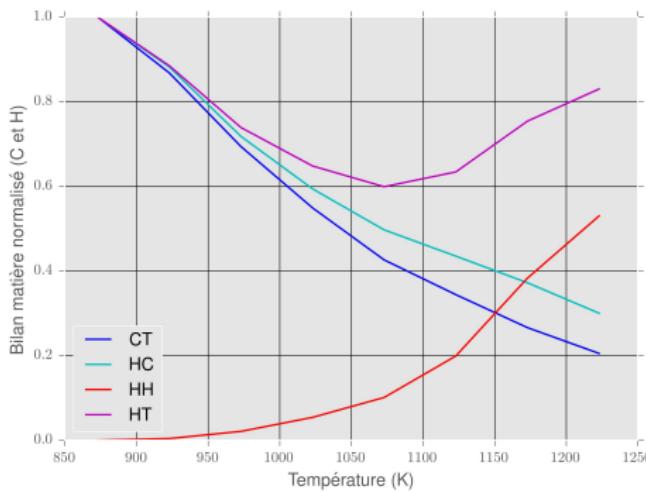
Démarches métallurgiques : 23MnCrMo5



Bilan d'avancement

Démarches procédés

Étude à la pression atmosphérique de la pyrolyse de l'acétylène à pression partielle de 20 mbar :



Intégration des équations cinétiques pour la décomposition du C₂H₂ :
 modèle réduit (Graf) :

Conversion

DTS + Modèle de Mélange + Cinétique

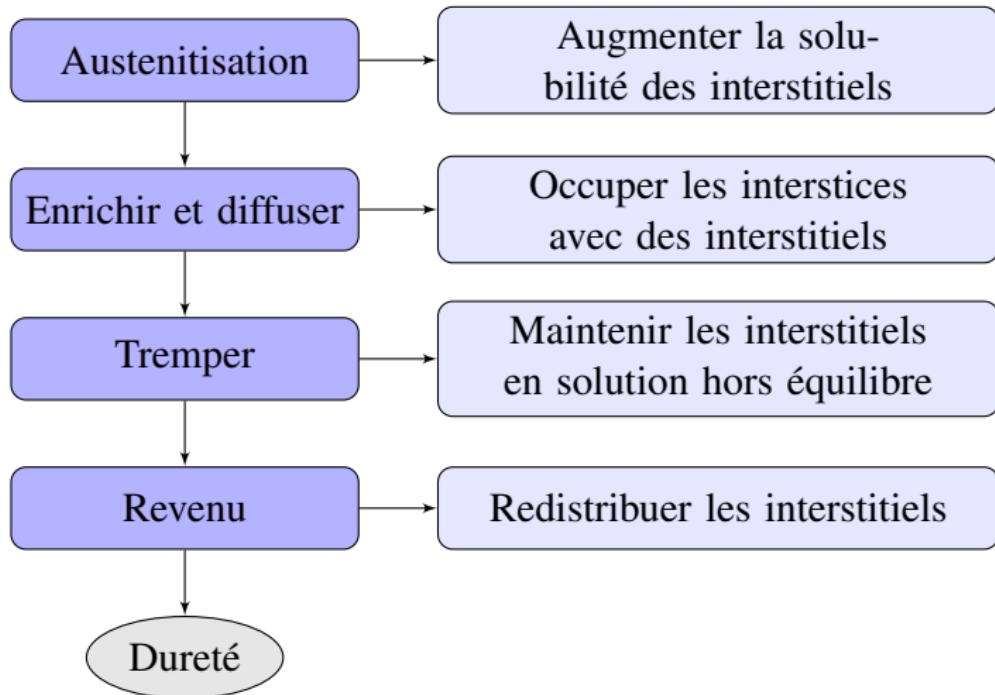
Tableau: Comparaison entre mesures expérimentales et simulation.
 Zone isotherme à 1173 K.

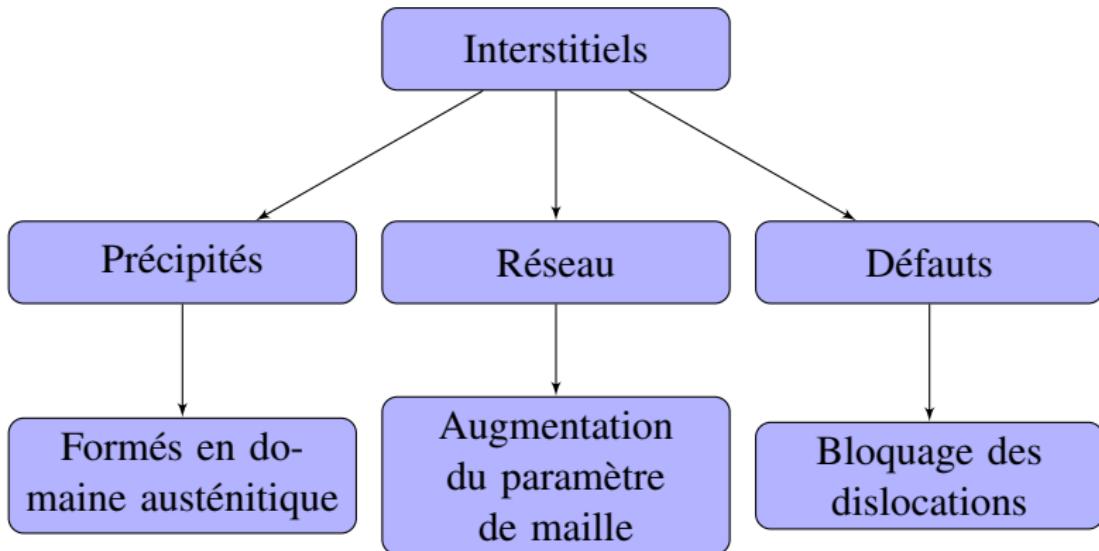
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
S.D.	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$

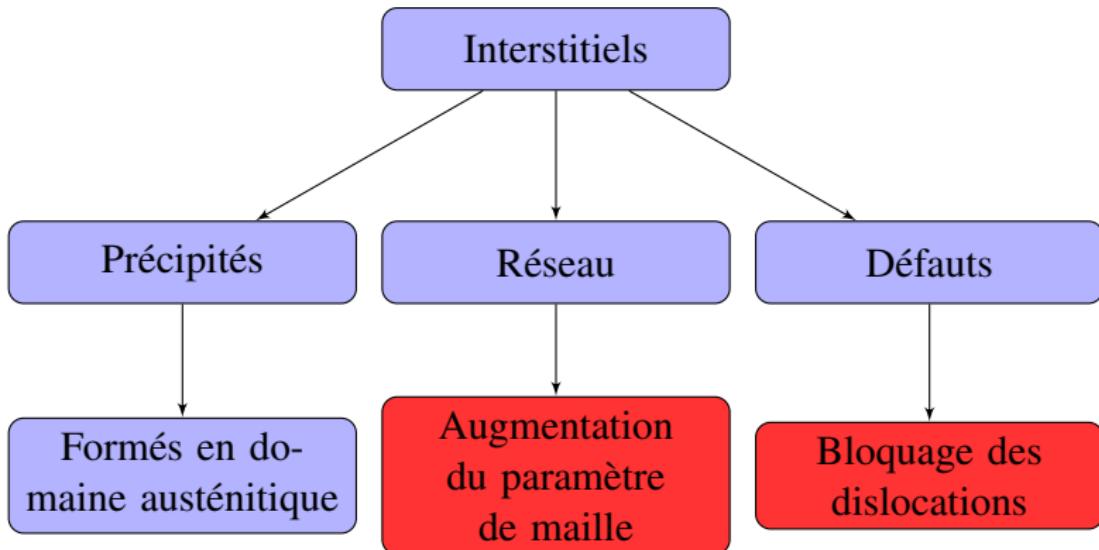
Métallurgie

Métallurgie

Dureté après trempe





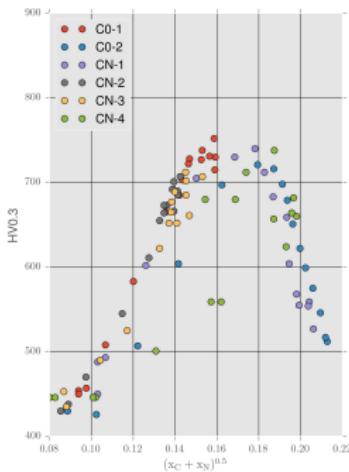


- ▶ Contrainte de frottement dans le fer pur σ_0 .
- ▶ Effet de solution solide des éléments d'alliage σ_1 .
- ▶ Taille des lattes de martensite d et des paquets D .
- ▶ Densité de dislocations dans le fer pur martensitique ρ_0 .

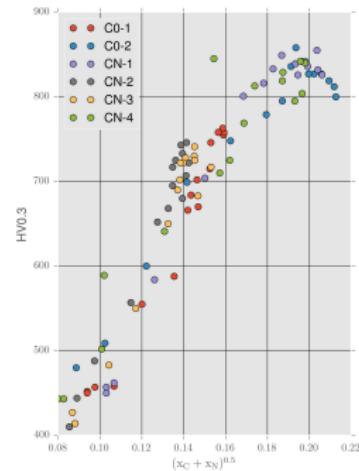
$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_1 + k_y D^{-0.5} + k_s d^{-0.5} + \alpha G b (\rho_0 + K_{X_{C+N}})^{0.5}$$

Modèle de Norstrom et effet du traitement cryogénique :

Après trempe

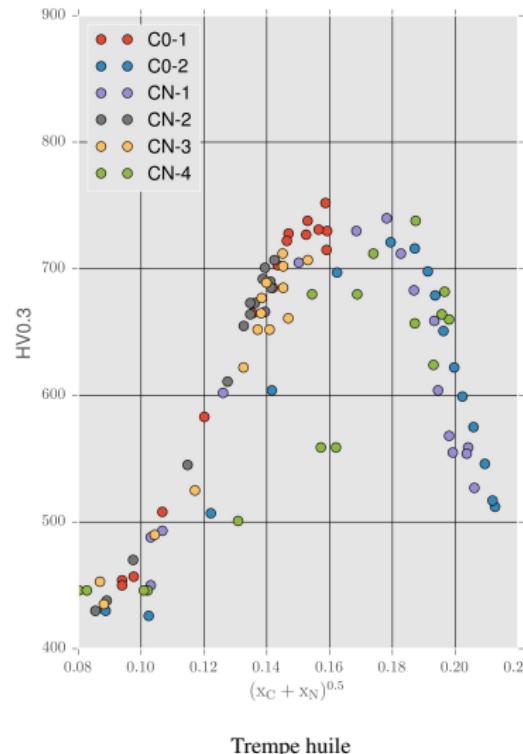


Après traitement cryogénique



Métallurgie

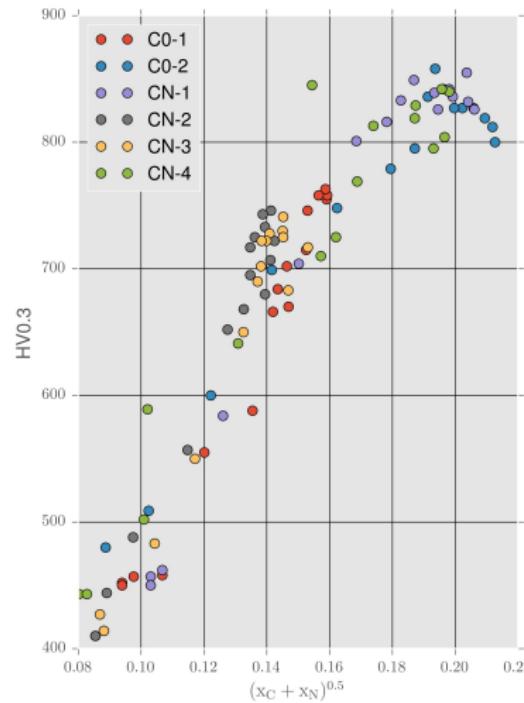
Dureté après trempe : 16NiCrMo13



Trempe huile

Métallurgie

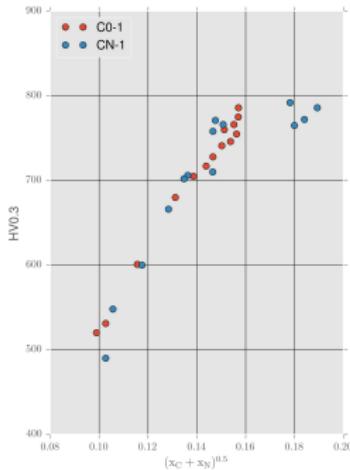
Dureté après trempe : 16NiCrMo13



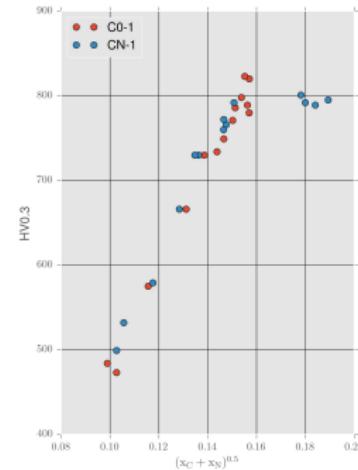
Trempe cryogénique

Modèle de Norstrom et effet du traitement cryogénique :

Après trempe

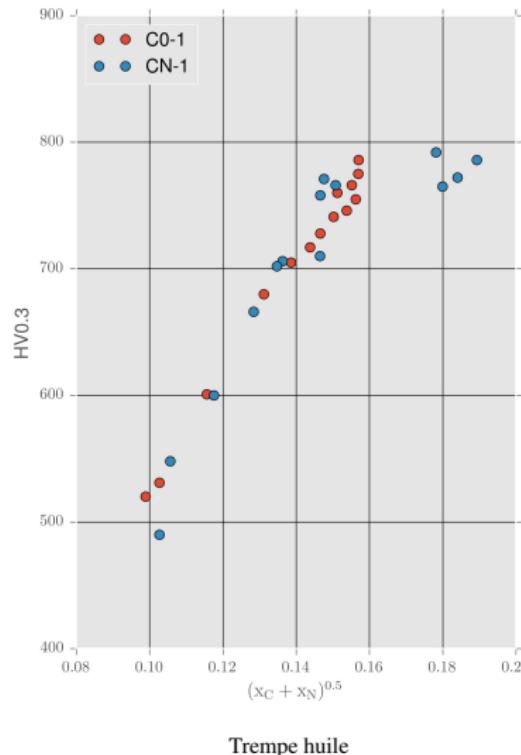


Après traitement cryogénique



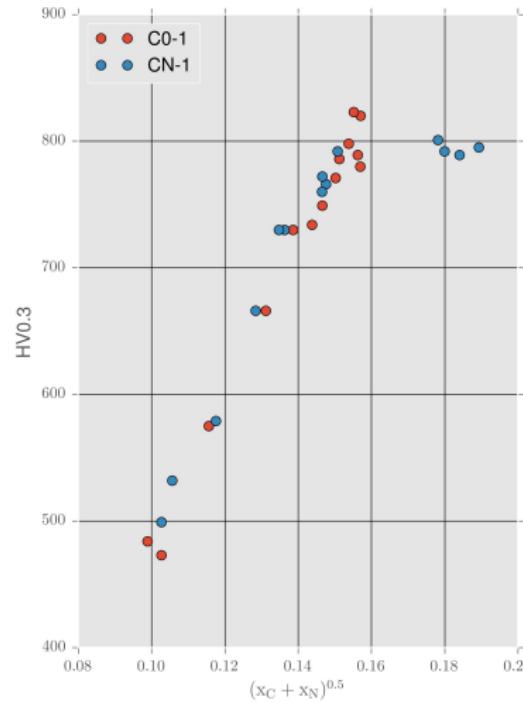
Métallurgie

Dureté après trempe : 23MnCrMo5



Métallurgie

Dureté après trempe : 23MnCrMo5



Trempe cryogénique

Limite de durcissement après trempe huile pour les deux alliages :

$$x_i^{0.5} \approx 0,16 \rightarrow w_i \approx 0,55 \% \text{ (en solution solide).}$$

Alliage 16NiCrMo13 : le traitement cryogénique améliore la dureté jusqu'à une limite de $x_i^{0.5} \approx 0,20 \rightarrow w_i \approx 0,90 \% \text{ (en solution solide).}$

Alliage 23MnCrMo5 : le traitement cryogénique n'est pas assez efficace dans la transformation de l'austénite résiduelle.

Métallurgie

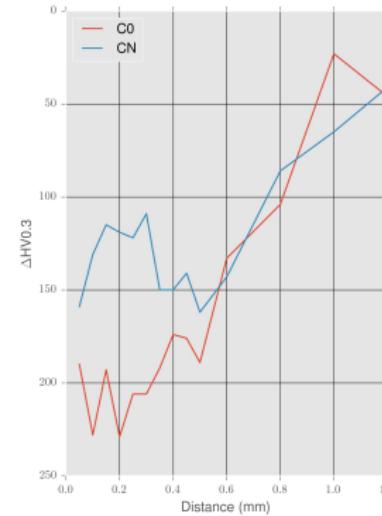
Réponse au revenu

Réponse au revenu : cémentation vs. carbonitruration.

16NiCrMo13

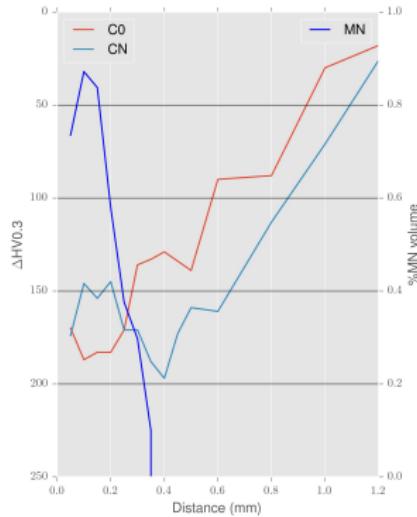


23MnCrMo5

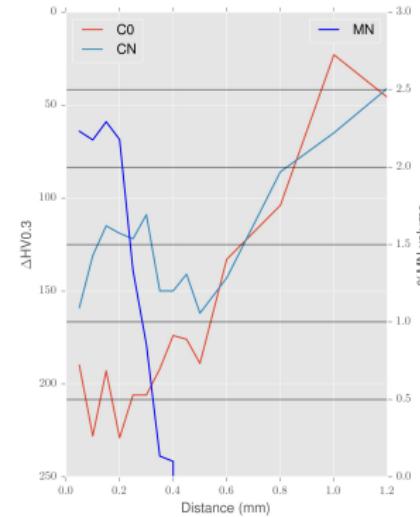


Réponse au revenu à 300°C : cémentation vs. carbonitruration.

16NiCrMo13



23MnCrMo5



Réponse supérieure de la carbonitruration par rapport à la cémentation pour les deux alliages en surface après revenu.

Les résultats pour l'alliage 16NiCrMo13 sont la moyenne de 5 traitements de carbonitruration.

La chute en dureté plus élevée à cœur pour l'alliage 16NiCrMo13 est liée au plus faible enrichissement en carbone dans les échantillons carbonitrurés (décarburation pendant la nitruration réduisant le flux de diffusion).

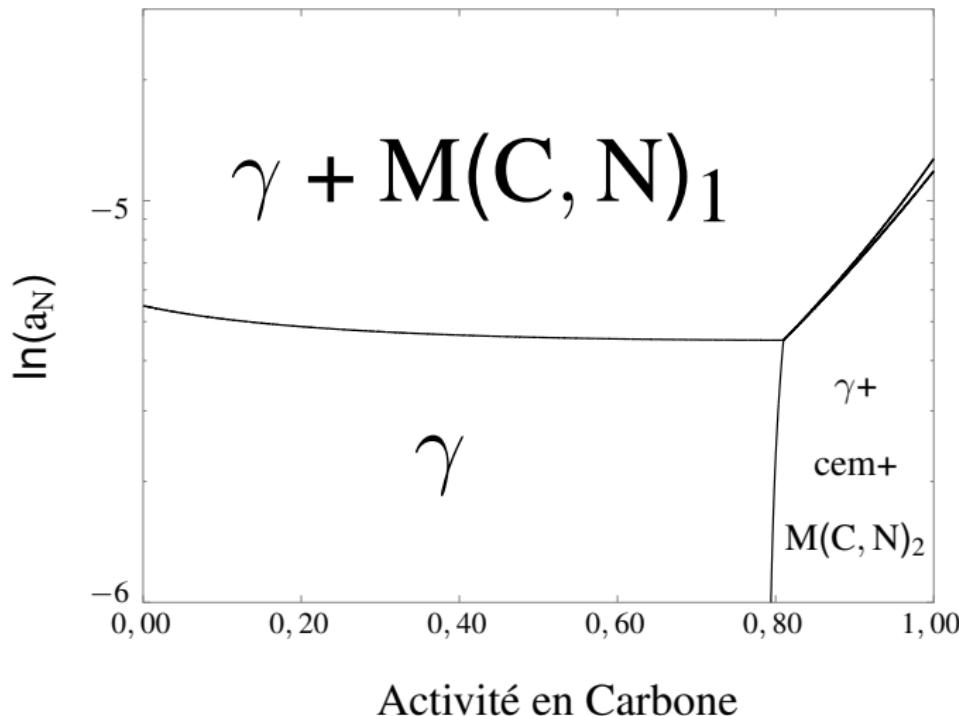
Prochaine démarche : investigation par microscopie électronique en transmission.

Métallurgie

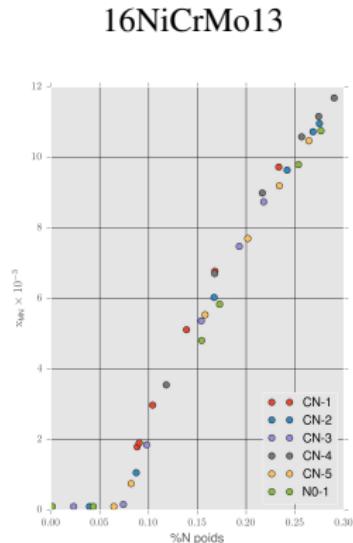
Rôle de l'azote

Métallurgie

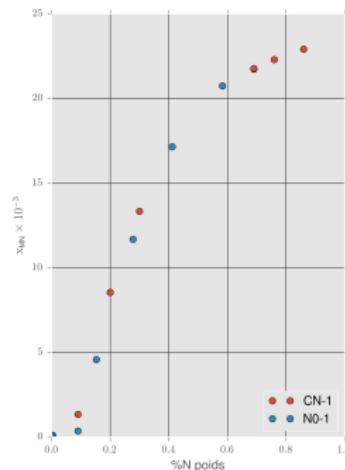
Rôle de l'azote : isophlète à 900 °C



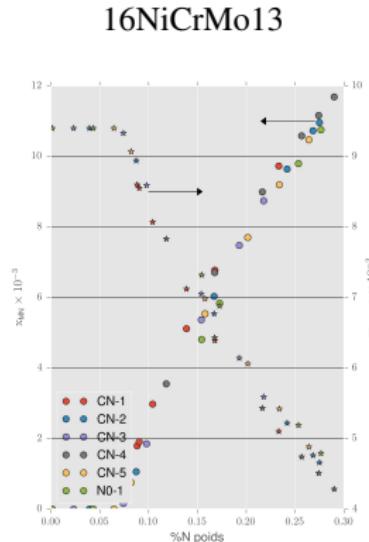
Densité de précipités du type MN en fonction de la composition :



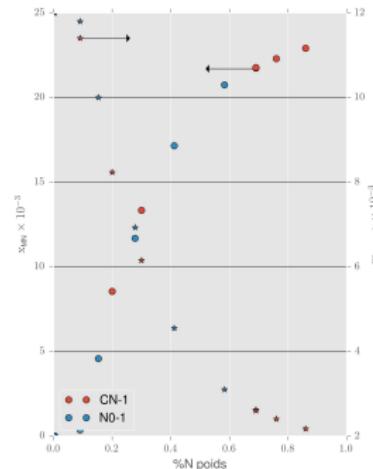
23MnCrMo5



Densité de précipités du type MN en fonction de la composition :

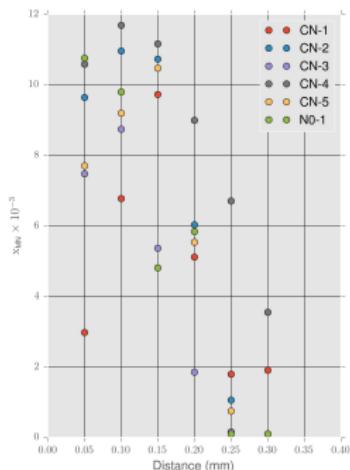


23MnCrMo5

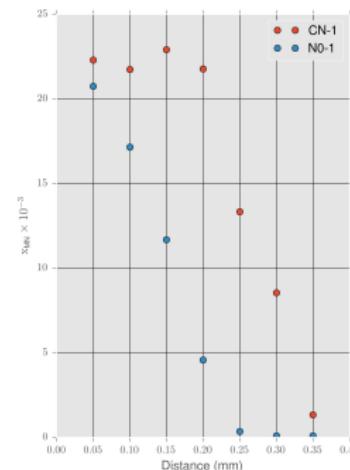


Densité de précipités du type MN en fonction de la profondeur : fraction supérieure pour l'alliage 23MnCrMo5.

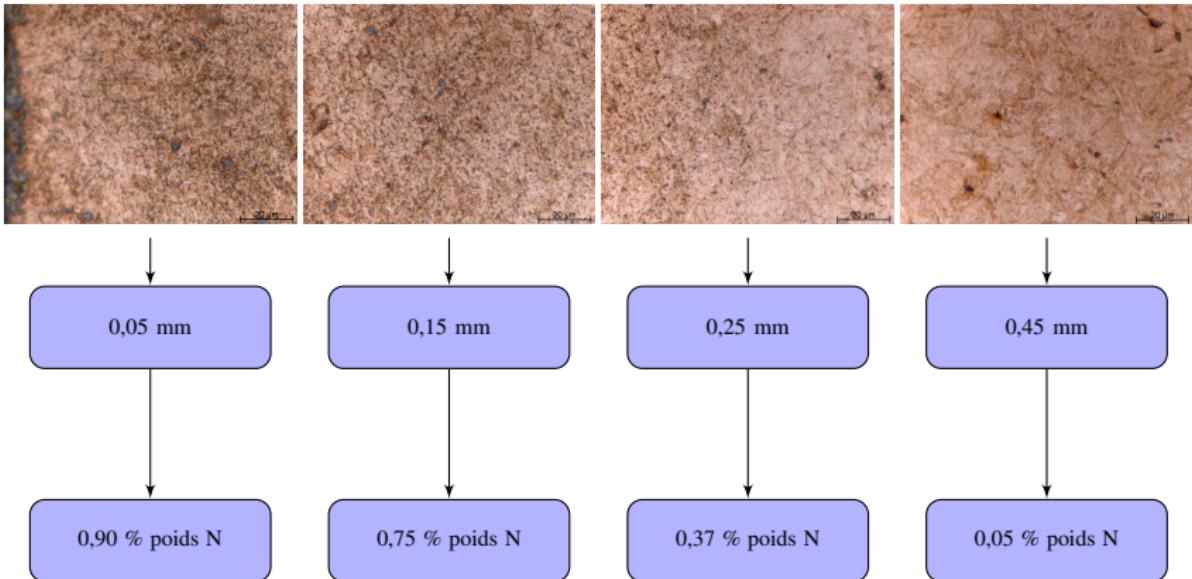
16NiCrMo13



23MnCrMo5



$\Delta HV = +70 \text{ HV0.3}$ par rapport à la cémentation.



Indépendance de la fraction des précipités formés dans le domaine austénitique avec la teneur en carbone.

Forte consommation du chrome par la formation des précipités : compétition avec la disponibilité pour la formation des précipités de basse température lors du revenu.

Simulation vs. microstructure : la forte densité de précipités formés à haute température observée dans l'alliage 23MnCrMo5 est bien prédictive par Thermo-Calc.

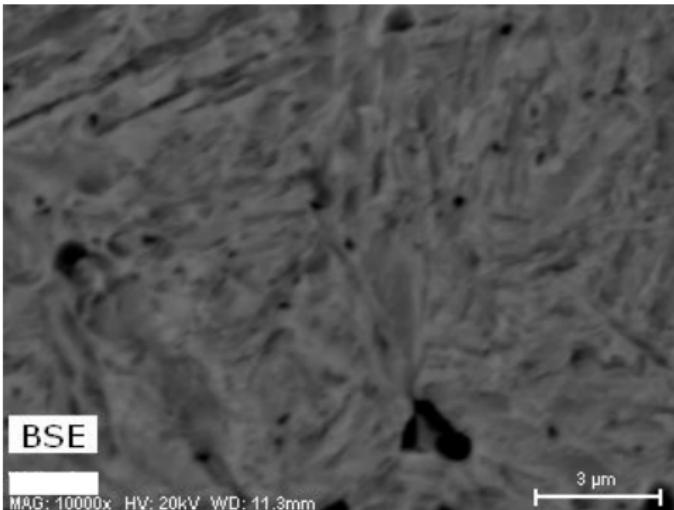
Prochaine démarche : investigation par microscopie électronique en transmission.

Métallurgie

Localisation des précipités

Métallurgie

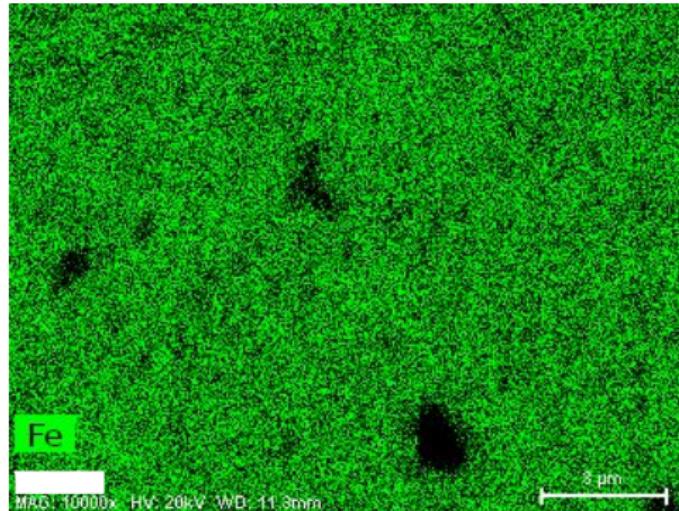
Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Métallurgie

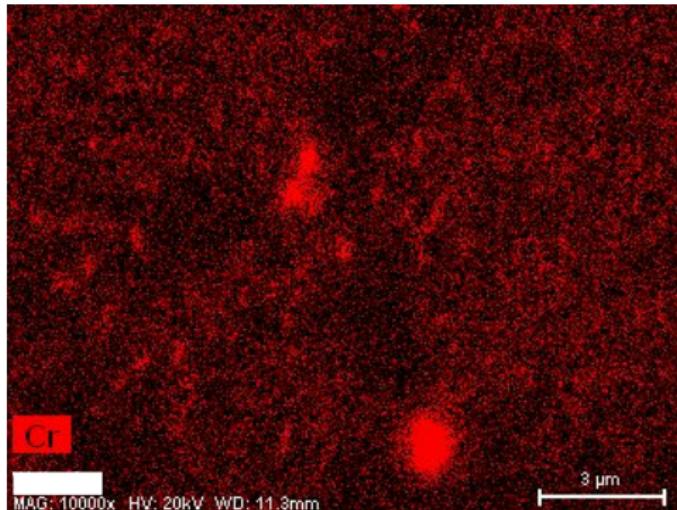
Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Métallurgie

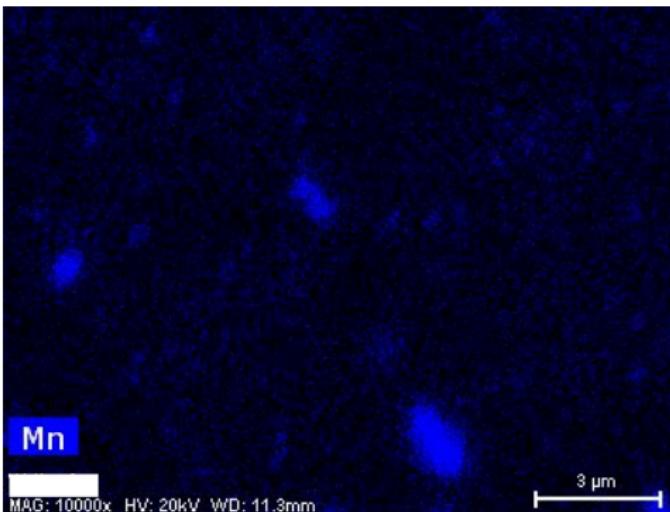
Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Métallurgie

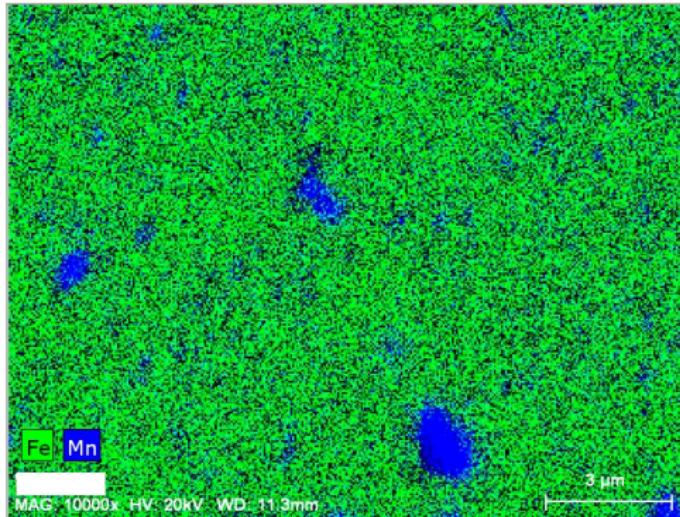
Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Métallurgie

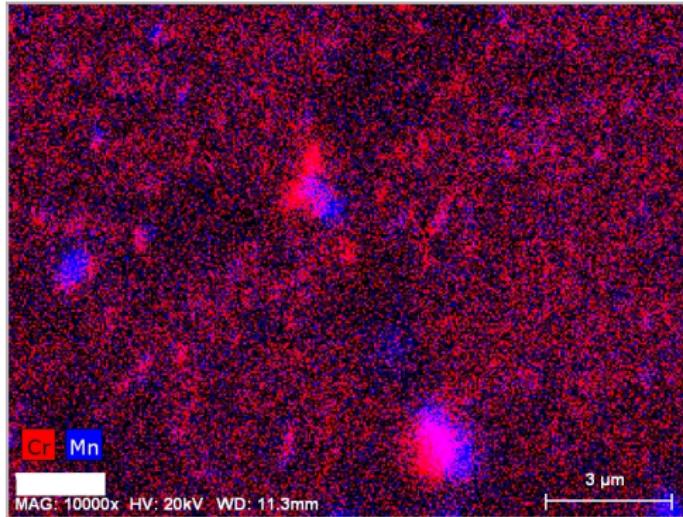
Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Métallurgie

Localisation des précipités



23MnCrMo5 carbonitruré

Les cartographies de composition montrent la distribution des éléments qui forment des nitrures.

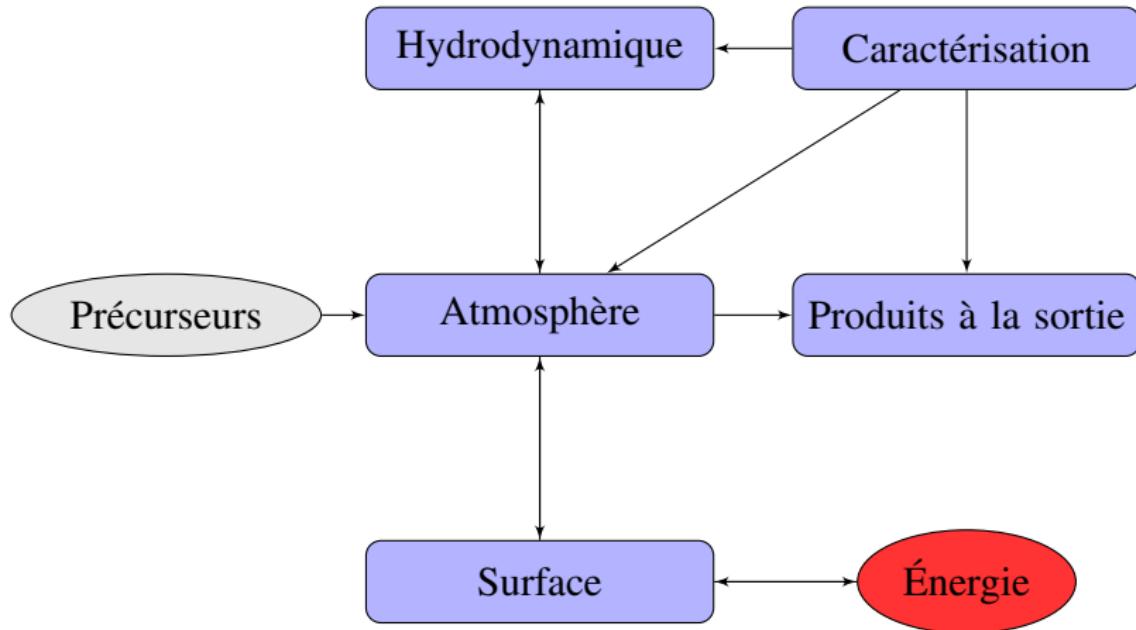
La microscopie électronique à balayage en mode BSE (électrons rétro-diffusés) confirme la présence de précipités (nitrures) contenant du Cr et du Mn.

Les précipités sont micrométriques et sub-micrométriques, morphologie liée à leur domaine de température de formation.

Procédés

Procédés

Modélisation cinétique



Système d'équations pour le modèle cinétique élémentaire 0-D :

$$\begin{aligned} \text{Équations} & \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho} & \text{Espèces} \\ \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_p} \sum_{k=1}^{N_{\text{espec}}} h_k \dot{\omega}_k & \text{Énergie} \end{array} \right. \end{aligned}$$

avec les concentrations et température initiales ad hoc.

Où la vitesse de formation d'une espèce est donnée par :

$$\dot{\omega}_i = M_i \sum_{k=1}^{N_{\text{reac}}} (\nu''_{ik} - \nu'_{ik}) C_k \left[k_{fk} \prod_{j=1}^{N_{\text{espec}}} \left(\frac{Y_j \rho}{M_j} \right)^{\nu'_{jk}} - k_{bk} \prod_{j=1}^{N_{\text{espec}}} \left(\frac{Y_j \rho}{M_j} \right)^{\nu''_{jk}} \right]$$

- ▶ Code développé dans les langages C++ et Python avec les bibliothèques TChem, Cantera et CVode.
- ▶ Code validé à partir de reproduction des résultats de Norinaga et Deutschmann.
- ▶ Possibilité de réaliser l'analyse de sensibilité par rapport aux concentrations des espèces.
- ▶ Modèles de réacteur parfaitement agité et piston.

Procédés

Modélisation cinétique : étapes

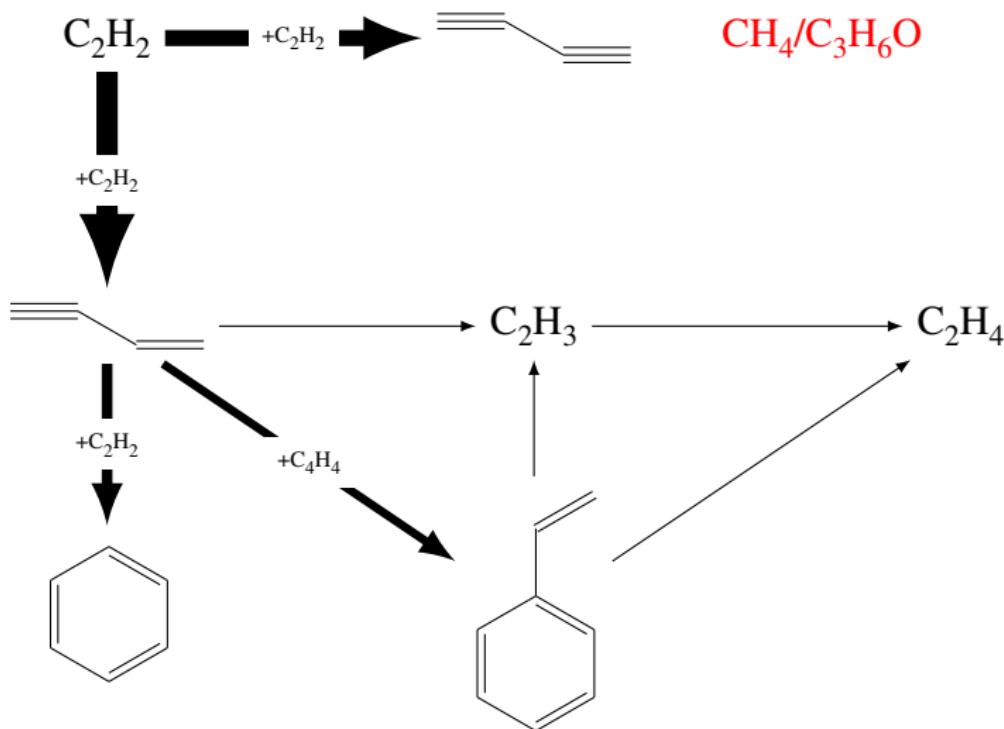
Étape	Code	Simulation
Solution zéro-dimensionnelle : homogène		
Analyse de sensibilité : homogène		
Solution zéro-dimensionnelle : hétérogène		
Simplification des modèles cinétiques		
Simulation 2-D avec Fluent		

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂



Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂

Simulation 1 :

- ▶ Température : 900 °C
- ▶ Pression : 5 et 10 mbar
- ▶ Composition :

C₂H₂ : 0.980

CH₄ : 0.002

C₃H₆O : 0.018

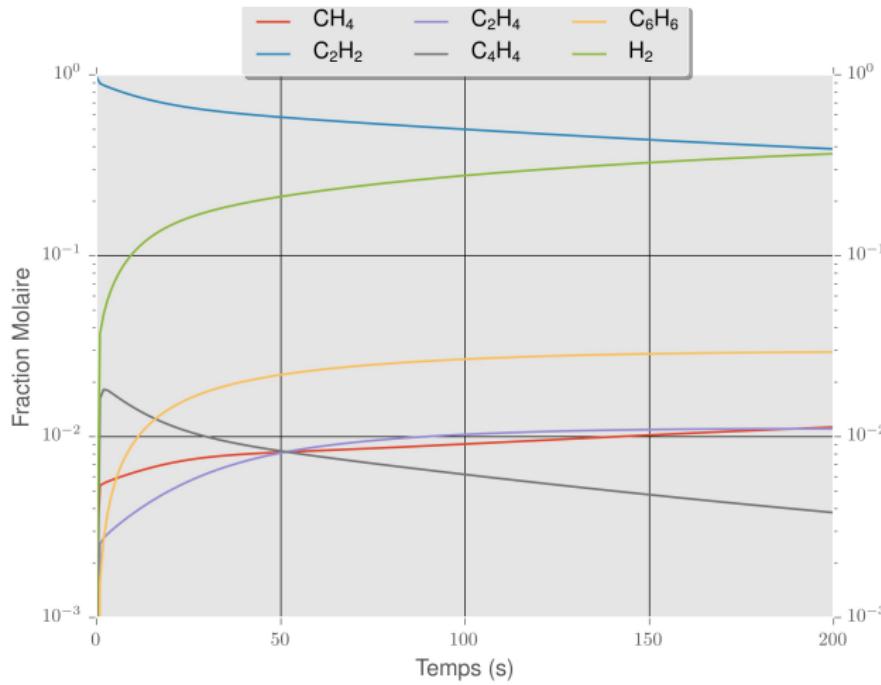
H₂ : 0.00 à 0.04

Modèle de réacteur parfaitement agité fermé.

Il faut considérer l'acétone présent dans l'acétylène étant donné son rôle sur la formation du méthane.

Procédés

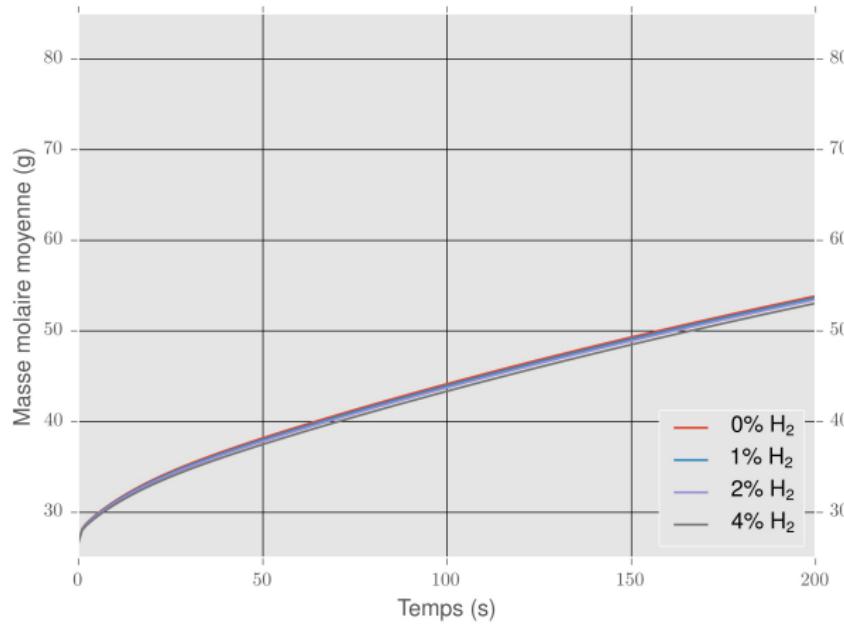
Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂



5 mbar - 0% H₂ à l'entrée

Procédés

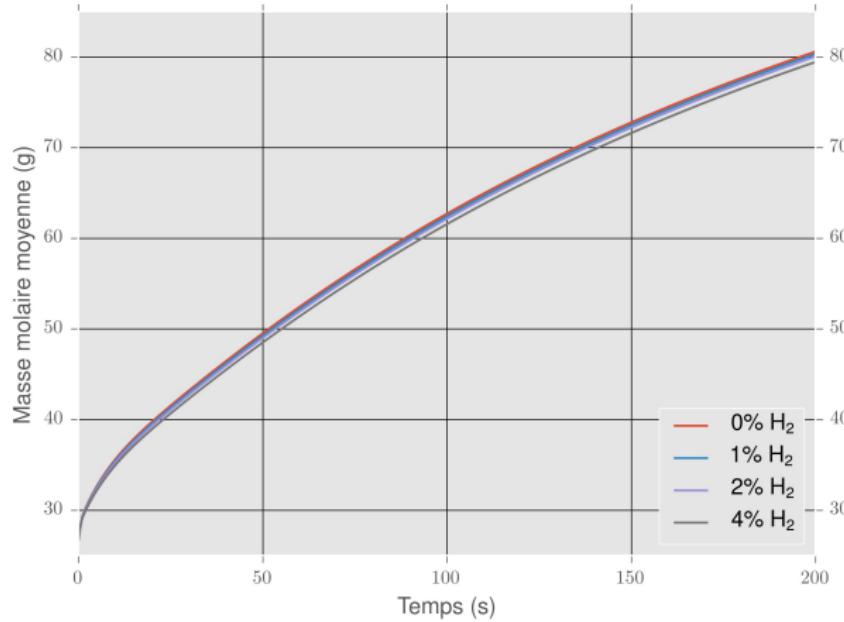
Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂



5 mbar

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₂



10 mbar

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₄

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₄

Simulation 2 :

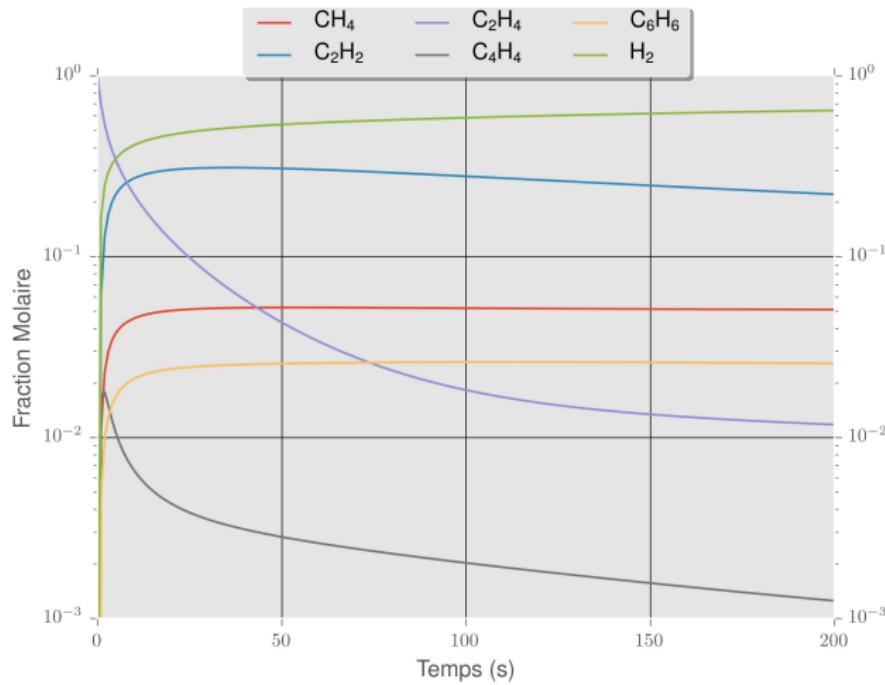
- ▶ Température : 900 °C
- ▶ Pression : 5 mbar
- ▶ Composition :
 - C₂H₄ : 1.00
 - H₂ : 0.00

Modèle de réacteur parfaitement agité fermé.

L'éthylène ne demande pas des conditions spéciales comme l'acétylène pour le mélange injecté dans le four.

Procédés

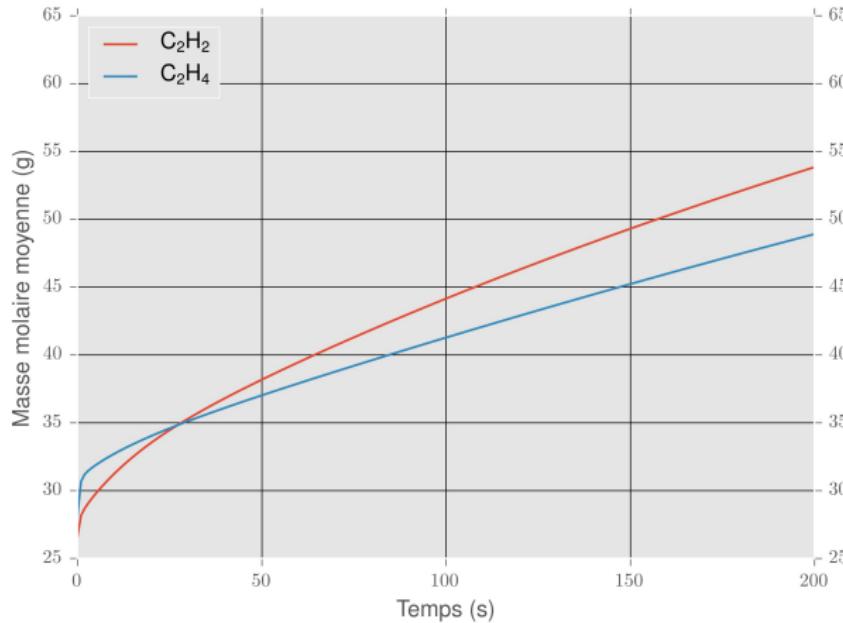
Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₄



5 mbar - 0% H₂ à l'entrée

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₄



5 mbar - 0% H₂ à l'entrée

Procédés

Mécanisme cinétique : pyrolyse du C₂H₄

La décomposition de l'acétylène se fait majoritairement par combinaison de deux molécules du précurseur : la pression joue un rôle important sur l'évolution de la masse molaire moyenne du système.

La quantité variable d'acétone dans la bouteille d'acétylène au cours du temps implique que le méthane ne peut pas être utilisé comme moyen de contrôle du procédé.

Si l'on compare le mécanisme de décomposition du C₂H₄ avec celui du C₂H₂, on observe comme avantage la minimisation de la formation des HAP dans le système C₂H₄.

Prochaines démarches

Activité	Durée Prévue
Modélisation des processus de surface.	03/2015 - 07/2015
Mesure par spectroscopie infrarouge (processus de surface).	07/2015 - 08/2015
Suivi de pyrolyse à basse pression par chromatographie (C_2H_2 et NH_3).	07/2015 - 08/2015
Analyse par microscopie électronique en transmission des précipités.	07/2015 - 12/2015
Essais de carbonitruration à basse pression.	08/2015 - 10/2015
Simplification des modèles cinétiques pour emploi en simulation CFD.	08/2015 - 02/2016
Rédaction de publications à partir des résultats obtenus.	03/2015 - 04/2016

Merci de votre attention!

Pour plus d'informations :

walter.dalmazsilva@irt-m2p.fr

www.irt-m2p.fr

Passarelle de l'innovation

