



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

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

W. DAL'MAZ SILVA
16 Décembre 2015

ENCADRANTS

T. BELMONTE

J. DULCY

Sommaire

- 1 Avancement publications et congrès
- 2 Réponse métallurgique
- 3 Pyrolyse des précurseurs
- 4 Outils de calcul développés
- 5 Planning troisième année



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Avancement publications et congrès

Publications et congrès

Présentations orales :

- ▶ IFHTSE – mai 2015, Venise, Italie
- ▶ A3TS – juin 2015, Saint-Étienne, France
- ▶ ITFPC – novembre 2015, Nancy, France

Publications :

- ▶ Traitements et Matériaux – octobre 2015
- ▶ Materials Science and Engineering A – février 2016
- ▶ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis – mars 2016



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Réponse métallurgique

Réponse métallurgique des alliages étudiés

Résumé des résultats :

- ▶ Dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55 % en poids.
- ▶ Possibilité d'atteindre des niveaux plus élevés avec traitement cryogénique – azote liquide – jusqu'à 0,90 % en poids en interstitiels.
- ▶ Chute de dureté moins importante pour la carbonitruration – comparée à la cémentation – limitée à la zone enrichie en azote : possible précipitation secondaire.
- ▶ La dureté des pièces nitrurées diminue après revenu à 453 K mais reste au niveau initial si le traitement est réalisé au dessus de 573 K.

Nouveaux résultats

Aspects procédés :

- ▶ Étude de la cinétique de cémentation à partir des hydrocarbures à la pression atmosphérique :
 - ▶ Précurseur acétylène dilué de 0,5% à 1,0% en volume dans azote.
 - ▶ Température de 1173 K.
 - ▶ Suivi de la prise de masse et composition de l'atmosphère.

Aspect métallurgie :

- ▶ Étude par microscopie électronique en transmission des précipités formés en haute température et lors du revenu :
 - ▶ Échantillons nitrurés et carbonitrurés.
 - ▶ États « comme trempé » et « après revenu ».

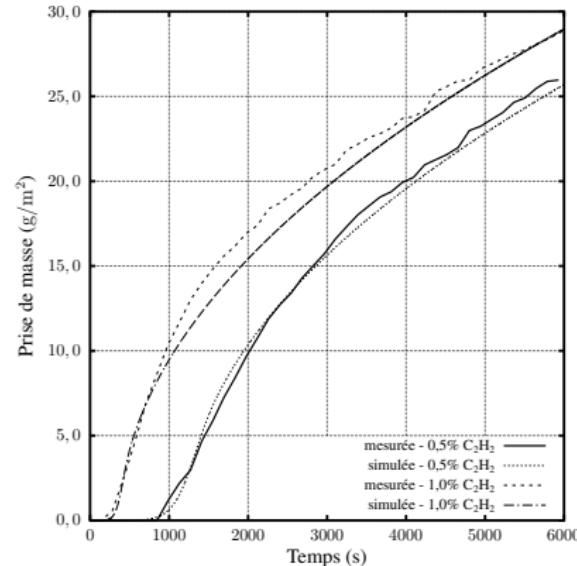
Prise de masse à partir des hydrocarbures

Comparaison entre simulations et mesures expérimentales de la prise de masse des échantillons cémentés à partir d'hydrocarbures.

Conditions aux limites de Fourier prenant compte du temps de séjour du réacteur (temps pour établir l'état stationnaire).

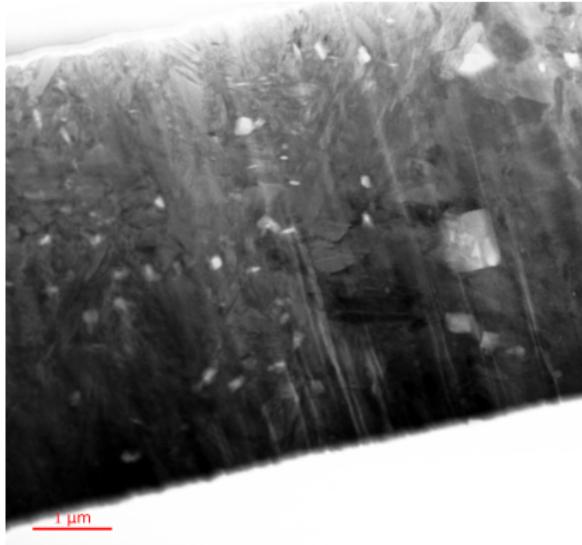
Coefficient de transfert de matière $h \approx 5 \times 10^{-6}$

Simulations vs. expériences

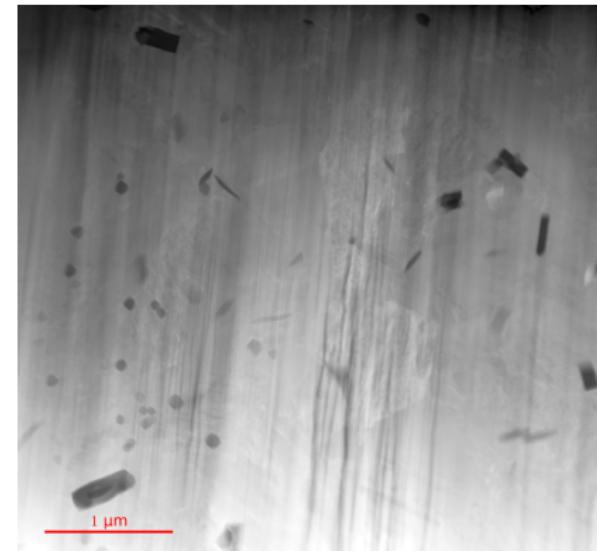


Identification des précipités

« Comme trempé »

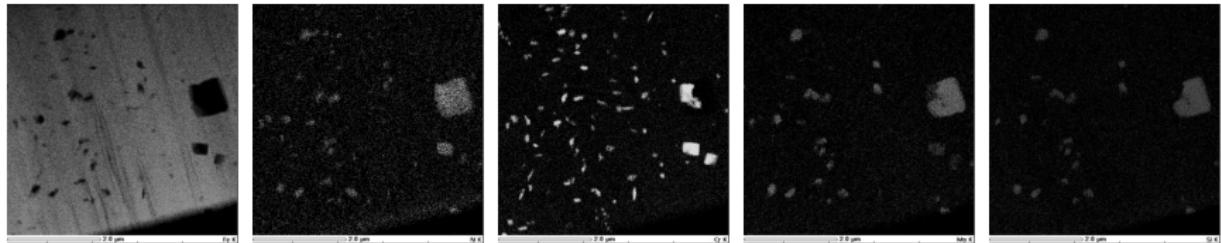


Revenu à 573 K

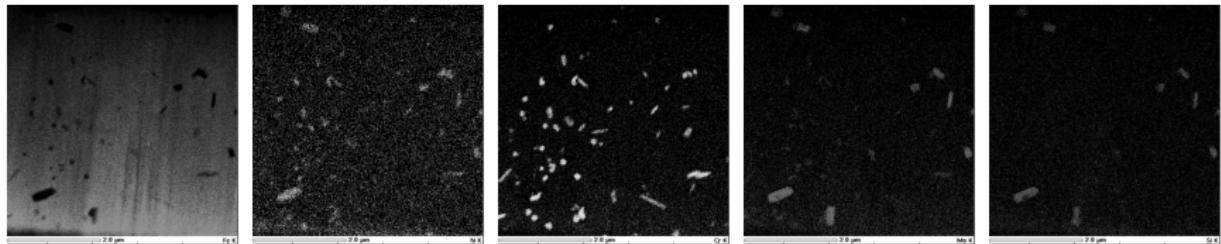


Carbonitruration : alliage 23MnCrMo5

« Comme trempé »



Revenu à 573 K



Fe

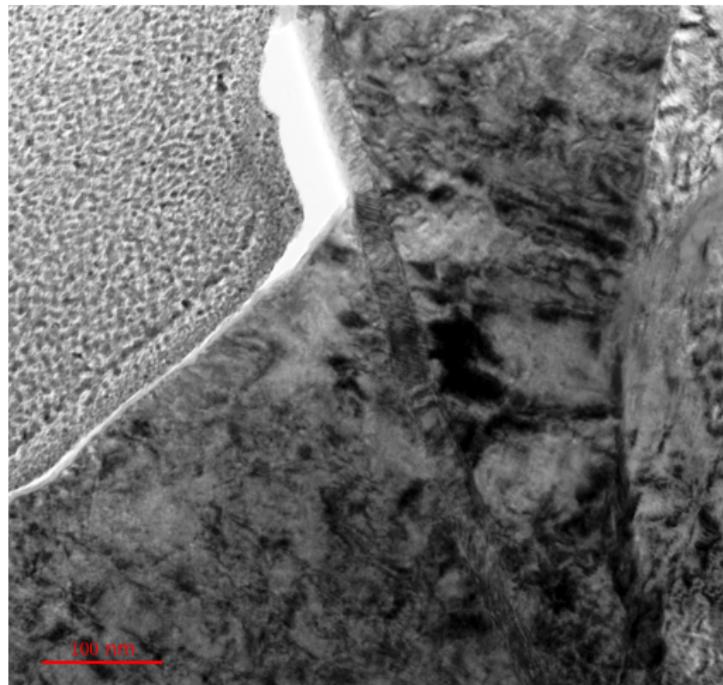
N

Cr

Mn

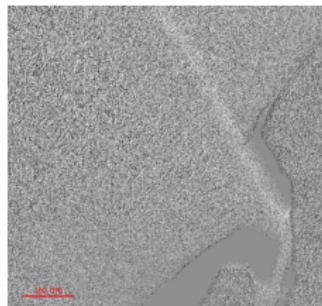
Si

16NiCrMo13 nitruré après revenu à 573 K

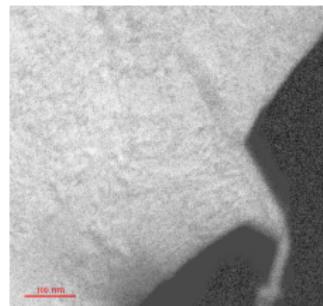


16NiCrMo13 nitruré après revenu à 573 K - EELS

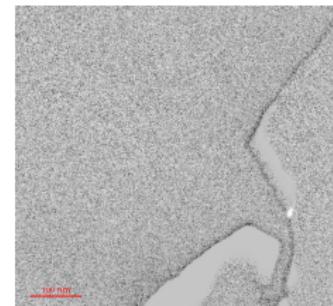
N



Fe



Cr



Formation de Fe_4N dans une zone de glissement entre deux lattes de martensite.

Microscopie électronique en transmission

- ▶ Identification des précipités formés à haute température :
 - ▶ 16NiCrMo13– nitrures de chrome
 - ▶ 23MnCrMo5– nitrures de chrome et nitrures mixtes MnSiN₂
- ▶ Différentes morphologies : globulaires (25-40 nm), bâtonnets (10 nm × 500 nm) et aciculaire (20 nm × 200 nm).
- ▶ Précipitation homogène dans toute la matrice.
- ▶ Identification de Fe₄N dans l'échantillon 16NiCrMo13 nitruré.
- ▶ Analyse des résultats en déploiement : MET en haute résolution met en évidence une forte densité des précipités nanométriques.
- ▶ Suite : analyse par EELS et diffraction des précipités nanométriques.



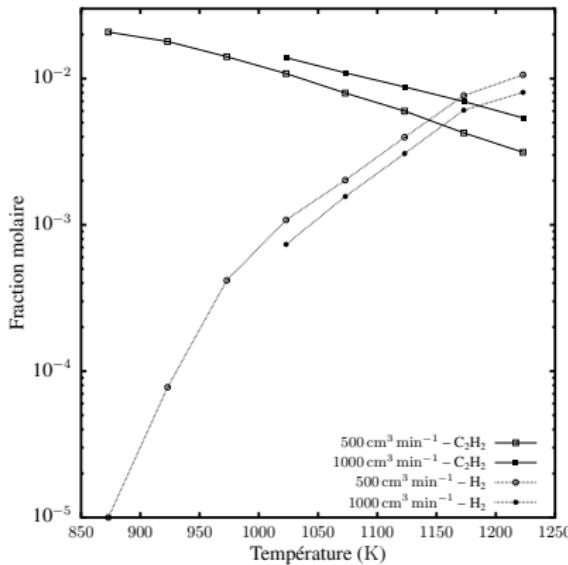
Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

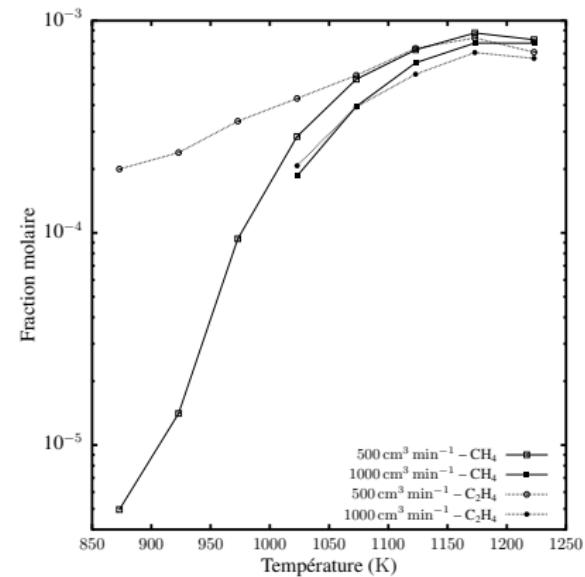
Pyrolyse des précurseurs

Décomposition de l'acétylène

Suivi du C₂H₂ et du H₂

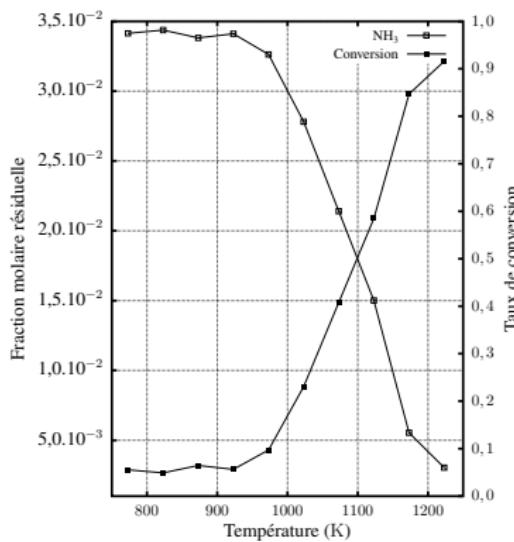


Suivi du CH₄ et du C₂H₄



Décomposition de l'ammoniac

Suivi du NH₃



Débit $415 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

$$K_N = 10^{-2}$$

K_N cohérent avec les concentrations en azote mesurées en surface (0,7-0,9% en poids pour l'alliage 23MnCrMo5).

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

Pyrolyse des précurseurs

- ▶ Le taux d'avancement de la pyrolyse de l'acétylène dépend du débit total mais le comportement du mécanisme reste le même mais décalé dans le temps.
- ▶ Un bilan de matière montre que moins de 20% du carbone injecté est récupéré à la sortie du réacteur à 1173 K : formation de suie et des HAP.
- ▶ Pendant la cémentation à partir des hydrocarbures – sauf les premiers instants quand la prise de masse est importante – le comportement de pyrolyse est inchangé.
- ▶ Le suivi de la pyrolyse de l'ammoniac a permis la détermination du potentiel de nitruration réel utilisé dans les enrichissements en azote.



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Outils de calcul développés

Modèle de diffusion

- ▶ Code développé selon la publication de J. Slycke et T. Ericsson (J. Heat Treating, vol. 2, no. 2, 1981) pour la diffusion dans le système Fe-C-N.
- ▶ Caractère de bibliothèque de fonctions (il n'y a pas un input, c'est l'utilisateur qui produit un programme d'application selon ses besoins).
- ▶ Conditions aux limites générales : permet le couplage gaz-solide (à travers d'une condition aux limites de Fourier), des conditions à concentration constante (Dirichlet) et à flux constant (Neumann).
- ▶ Le modèle ne prend pas compte la précipitation.
- ▶ Temps de calcul de l'ordre de 1-15 s.

Cinétique chimique

- ▶ 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.
- ▶ Fichier « .ini » avec les conditions initiales pour lancer le calcul et fichiers « .dat » avec la base de données thermodynamiques et « .inp » pour le mécanisme cinétique (format ChemKin pour être pratique).



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Planning troisième année

Cinétique chimique

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