



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Rapport d'avancement de thèse pour la première 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 8 mars 2015.

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
1 Approche Matériaux-Procédés	3
1.1 Introduction	3
1.2 Contrôle des Procédés Thermochimiques Gazeux	4
1.3 Transport de Matière à l'État Solide	7
1.4 Approche Thermodynamique	8
1.5 Développement des Couches Carbonitrurées	17
1.6 Conclusion	23
2 Démarche à la Pression Atmosphérique	25
2.1 Introduction	25
2.2 Hydrodynamique du Réacteur	27
2.3 Chromatographie en Phase Gaz	31
2.4 Étude Expérimentale de la Carbonitruration	37
2.5 Réponse Métallurgique de l'Alliage 16NiCrMo13	40
2.6 Réponse Métallurgique de l'Alliage 23MnCrMo5	45
2.7 Prise de Masse	52

2.8 Décarburation Pendant la Nitruration	53
2.9 Conclusion	56
3 Thermodynamique et Pyrolyse	58
3.1 Introduction	58
3.2 Processus en Phase Gaz	59
3.3 Expressions des Vitesses de Réaction	62
3.4 Équations Différentielles du Système	65
3.5 Modèle Cinétique Réduit de l'Acétylène	66
3.6 Conversion dans les Réacteurs Réels	75
3.7 Conclusion	79
4 Prochaines Démarches	80
Bibliographie	81
Annexes	85
A Théorie de la Diffusion	87
B Étalonnage d'un Système de Chromatographie en Phase Gazeuse . .	91
C Dérivation de la Matrice Jacobienne Analytique	93

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. 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 type de traitements basés 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'échelle industrielle.

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, durcissement qui est lié principalement aux développements de contraintes de compression par transformation de phase displacive 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 saturation de la surface, 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 tels que la formation de porosité.

À l'échelle du laboratoire, le procédé de carbonitruration fera l'objet d'études à la fois à la pression atmosphérique et sous vide. En effet, en raison de la maîtrise acquise à l'IJL des 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 première 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 2 alliages étudiés. Le procédé à pression atmosphérique a également fait l'objet de diagnostics *in situ* par chromatographie en phase gaz 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*[7, 8], *Thermocalc*[10] et *Dictra*[10] ont été employés. *Fluent*[7, 8] permet le couplage des phénomènes hydrodynamiques et chimiques, décrivant les atmosphères de traitement.ⁱ Les logiciels *Thermocalc*[10] et *Dictra*[10] 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.

Ce mémoire commence par une revue bibliographique des différentes avancées récentes sur le traitement thermochimique des aciers faiblement alliés puis présente ensuite l'étude expérimentale et la modélisation de la carbonitruration qui ont déjà 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. Les travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour à l'Université de Lorraine. Cette thèse fait partie du projet Traitements Thermochimiques Avancées (TTA) de l'IRT M2P, Work package 2 (WP2).

i. Les simulations hydrodynamiques sont encore en phase de développement.

CHAPITRE 1

Approche Matériaux-Procédés

1.1 Introduction

Les traitements thermochimiques sont des traitements de matériaux métalliques dans des milieux réactifs grâce à une activation le plus souvent thermique et à l'apport de 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 [14, 50]. 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 qui n'est possible qu'en fixant une différence de potentiel chimique entre les constituants de l'atmosphère et ceux du matériau traité [50]. Ces traitements sont largement employés dans l'industrie pour modifier les propriétés de surface des matériaux métalliques, notamment des aciers.

Les principes de base du contrôle des procédés thermochimiques permettant l'enrichissement en carbone et en azote comme éléments interstitiels sont expliqués dans la Section 1.2. On présente ensuite dans la Section 1.3 les lois de la diffusion à l'état solide ainsi que le logiciel *Dictra*[10], qui est utilisé pour la simulation des profils de diffusion dans les alliages étudiés. 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. Une revue de ces systèmes thermodynamiques est donc présentée dans la Section 1.4 et sert à alimenter le logiciel *Thermocalc*[10] qui sera utilisé pour l'obtention des diagrammes de phase pseudo-binaires et des coupes isoplèthes des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. Finalement, quelques résultats de la littérature relatifs à la cémentation et à la carbonitruration des aciers faiblement alliés sont présentés, notamment pour ceux qui sont « proches » des nuances étudiées.

1.2 Contrôle des Procédés Thermochimiques Gazeux

L'objectif des traitements thermochimiques de matériaux métalliques est de transférer des atomes provenant du milieu extérieur à la surface du matériau à partir de réactions hétérogènes [22] et ainsi de modifier, dans le cas de la carbonitruration, ses caractéristiques mécaniques. Le mécanisme global d'un procédé thermochimique par voie gazeuse se décompose en trois étapes principales[18] dont (i) le transport des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier, y compris par les cinétiques chimiques et de 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 des atomes produits par réaction hétérogène.

Si l'atmosphère se trouve en équilibre thermodynamique, il n'y a pas de couplage cinétique-hydrodynamique et l'enrichissement des surfaces peut être contrôlé en connaissant les expressions des équilibres gaz-solide. C'est le cas de la cémentation conduite avec l'atmosphère $\text{CO} + \text{H}_2$ [18, 51] pour laquelle le contrôle du procédé se fait par le « potentiel carbone », dont la définition la plus simple et plus générale est[18] *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 thermodynamique[18]. L'activité du carbone dans l'austénite, avec comme état de référence la cémentite formée lors de la saturation, est donné par l'équation d'Ellis, où Q est une fonction de la composition de l'acier.

$$a_c^\gamma = 1,07Q \left(\frac{P_C}{100 - 19,6\%P_C} \right) \exp \left(\frac{4798,6}{T} \right) \quad (1.1)$$

Une expression disponible dans la littérature pour son calcul est donnée par Gunnarson[27] :

$$\begin{aligned} Q = & 1 + \% \text{Si}(0,15 + 0,33\%\text{Si}) - 0,0365\%\text{Mn} \\ & - \% \text{Cr}(0,13 - 0,0055\%\text{Cr}) \\ & + \% \text{Ni}(0,03 + 0,00365\%\text{Ni}) \\ & - \% \text{Mo}(0,025 + 0,01\%\text{Mo}) \\ & - \% \text{Al}(0,03 + 0,02\%\text{Al}) \\ & - \% \text{V}(0,22 - 0,01\%\text{V}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Pour un contrôle basé sur la température de point de rosée, l'équilibre en phase gazeuse donné par $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_\gamma$ est utilisé pour parvenir à l'expression :

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

Pour l'équilibre gaz-solide :

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P(\text{CO})P(\text{H}_2) \exp\left(\frac{16763}{T} - 17,5842\right)}{1,07Q \left(\frac{P_C}{100 - 19,6\%P_C}\right) \exp\left(\frac{4798,6}{T}\right)} \quad (1.4)$$

À partir de la pression partielle de H_2O , la température de point de rosée est donnée (en degrés Celsius) par :

$$T_r = \frac{5422,13}{14,7316 - \ln(P(\text{H}_2\text{O}))} - 273,16 \quad (1.5)$$

Pour assurer un enrichissement contrôlé, l'atmosphère employée doit imposer une valeur de T_r inférieure à celle calculée.

Cependant, cela n'est pas le cas pour la majorité des atmosphères disponibles dans les traitements thermochimiques : c'est l'un des sujets principaux de ce mémoire. Par exemple, pour la nitruration gazeuse à l'aide de l'ammoniac NH_3 la Réaction C 1.1 de décomposition homogène du gaz[1, 23, 46] sa constante d'équilibre donnée par l'Équation 1.6 vaut $1,0 \times 10^5$ à 800Kⁱ, ce qui met en évidence que la réaction favorise les produits de la réaction directe. A la pression atmosphérique, l'ammoniac devrait être presque complètement dissocié [22]. A 1173K, température typique pour la carbonitruration, cette constante passe à $2,4 \times 10^7$ et on ne devrait avoir que du H_2 et du N_2 dans l'enceinte du réacteur. Néanmoins, cela n'est pas observé expérimentalement : la cinétique de pyrolyse joue un rôle non négligeable et permet le développement des méthodes de contrôle du procédé.



i. Les notions d'équilibre thermodynamique peuvent être trouvées dans les références [48] et [37].

$$K_{gaz}(T) = \frac{P(\text{N}_2)^{\frac{1}{2}} P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{NH}_3)} = \exp \left(12,392 - \frac{5886}{T} \right) \quad (1.6)$$

L'équation 1.6 permet de calculer la fraction molaire résiduelle d'ammoniac disponible dans le four pour permettre le transfert de matière vers le solide. Selon Gantois et Dulcy[22] *la faible vitesse de dissociation thermique de la molécule de NH₃ en phase gazeuse implique que cette molécule 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 minutes.* Le contrôle du procédé dépend de l'hydrodynamique du réacteur[23], qui impose un temps de séjour moyen des molécules en phase gazeuse dépendant principalement du débit volumique du gaz vecteur[22]. Même à haute température (1173K), ce pseudo-équilibre reste valable et dans ce cas la réaction régissant le transfert de l'azote au matériau[46, 51] s'exprime en fonction de la Réaction C 1.2 entre l'ammoniac et l'azote dissous dans l'austénite et de sa constante d'équilibre donnée par l'Équation 1.7.



$$K_{gaz-solide}(T) = \frac{a_N^\gamma P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{NH}_3)} = \exp \left(6,196 - \frac{2943}{T} \right) \quad (1.7)$$

L'augmentation de la température favorise la formation des produits dans les Réactions C 1.1 et C 1.2, ce qui est mis en évidence par les Équations 1.6 et 1.7ⁱⁱ. Il y a donc une compétition entre l'apport d'azote à l'austénite et sa décomposition homogène. Comme on le verra dans la Section 1.5.2, l'équilibre $\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}(\gamma)$ introduit des contraintes additionnelles, et peut conduire à la formation de défauts dans la couche.

À partir de cette approche de pseudo-équilibre, Lehrer, 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 », définie par $K_N = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2}} = \frac{a_N^\gamma}{K(T)}$, où a_N^γ est une fonction $a_N^\gamma(\%N_\gamma)$ de la teneur en azote dissous $\%N_\gamma$ dans l'austénite. À l'aide des bases de données thermodynamiques de *Thermocalc*[10], on détermine cette dépendance de a_N^γ avec la fraction d'azote dissous dans l'austénite. Cela nous permet d'obtenir des diagrammes

ii. $\frac{dK(T)}{dT} > 0$ dans les deux cas.

K_N vs $\%N_\gamma$ et donc, de déterminer la composition de l'atmosphère pour atteindre la concentration en azote désirée en surface. 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. Ultérieurement, d'autres expressions pour décrire l'équilibre gaz-matériau ont été développées et sont complémentaires aux développements de Lehrer[22]. Le contrôle des procédés devient plus complexe dans le cas où le pseudo-équilibre n'est pas satisfait. C'est le cas de la cémentation à partir des hydrocarbures, pour laquelle l'atmosphère reste en constante évolution. Les mécanismes de décomposition des hydrocarbures sont amplement traités dans la littérature[19, 24, 25, 35, 42] et font partie du Chapitre 3.

1.3 Transport de Matière à l'État Solide

Le transport de matière, *i.e.* la diffusion à l'état solide, se fait par la migration des atomes 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 atomique[33]. Compte tenu de la grande difficulté ou même de l'impossibilité de mesurer ces grandeurs, la définition du coefficient phénoménologique de diffusion D_k permet, à une échelle beaucoup plus grande que celle du cristal, de quantifier une valeur « moyenne » du flux de transport de matière.

Les principes de la théorie de diffusion se trouvent dans la première Loi de Fick, qui décrit le flux de matière dans la direction perpendiculaire à une surface solide[26, 33] en fonction du gradient de potentiel chimique μ . Si l'on suppose $\mu \equiv c$, où c désigne la concentration, on obtient l'Équation 1.8. Le bilan de matière sur l'Équation 1.8 conduit à la deuxième Loi de Fick exprimée par l'Équation 1.9[12]. Sous cette forme, la deuxième Loi de Fick ne tient pas compte des interactions entre les éléments présents, ce qui a pu être intégré grâce la généralisation introduite par Onsager[44], laquelle permet de prendre en compte l'influence du gradient de concentration d'un élément sur la migration des autres éléments.

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \right) \quad (1.9)$$

Le logiciel *Dictra*[10]ⁱⁱⁱ qui est utilisé pour les simulations de diffusion en systèmes multi-composants dans ce travail prend en compte cette généralisation. *Dictra*[10] a été développé pour prévoir le taux de transformation de phases dans des alliages réels. Il est employé dans un grand nombre de problèmes différents et notamment pour simuler des traitements thermochimiques[10, 12]. Le traitement de la diffusion en système multi-composants se fait en 1-D et le logiciel est couplé aux bases de données de *Thermocalc*[10] pour le calcul des facteurs thermodynamiques requis pour la détermination des coefficients de diffusion[10]. L'Annexe A présente le formalisme employé dans ce logiciel.[12].

1.4 Approche Thermodynamique

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*^{iv}, dans les années 1970 le calcul des diagrammes de phase avec l'aide d'ordinateurs est devenu populaire[47]. Pour les aciers faiblement alliés, les travaux de Hillert[13, 31] ont amené une contribution forte : modèle de sous-réseaux de Hillert et Staffansson[30]. Cette section présente quelques résultats de la littérature concernant le calcul et la validation des diagrammes de phases binaires et ternaires des alliages de Fe contenant des atomes de Cr, Ni, Mo, Mn, C et de N. Ces éléments ont été pris en compte pour les simulations thermodynamiques des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 réalisées à l'aide du logiciel *Thermocalc*[10]. Dans un premier temps, l'objectif principal est d'atteindre la saturation de l'espèce dont on souhaite enrichir la surface, condition permettant d'obtenir le flux maximal de diffusion possible. La formation des précipités lors du revenu sera traitée ultérieurement.

Thermocalc[10] est un logiciel fondé sur l'approche *CALPHAD* pour décrire les systèmes thermodynamiques formés par plusieurs groupes de matériaux. La description détaillée du logiciel *Thermocalc*[10] et ses utilisations sont décrites dans les références [49] et [9]. Les différents intérêts d'utiliser un tel logiciel pour l'étude et la mise au point de traitements thermochimiques sont : (i) comprendre la formation des précipités lors du

iii. De l'anglais *Diffusion Controlled Transformations - Dictra*[10], Transformations Contrôlés par Diffusion.

iv. Dans cette méthode, l'énergie de Gibbs de 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 l'énergie selon une méthode numérique.

Tableau 1.1 – Composition typique des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5.

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

traitement, ce qui s'accompagne d'une consommation des éléments d'alliage de la matrice austénitique, (ii) simuler les limites de solubilité des phases dans les alliages en fonction des teneurs en éléments interstitiels, (iii) déterminer le potentiel chimique minimal dans la phase gazeuse pour saturer la surface, (iv) estimer les fractions de phases à chaque température et (v) fournir des bases de données pour le calcul des coefficients de diffusion effectifs et des profils de diffusion, comme cela est fait dans l'interface avec *Dictra*[10].

La description des alliages à base de fer commence avec celles des systèmes connus les plus simples : les diagrammes Fe–Cémentite^v, Fe–N et Fe–C–N. Le diagramme Fe–Cémentite présente les domaines monophasés de la ferrite « CCC » (α), de l'austénite « CFC » (γ), de la cémentite Fe_3C et de la phase δ « CCC » près de la température de fusion. Pour la cémentation, les frontières entre les domaines $\alpha + \gamma$ et $\gamma + Fe_3C$ 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 la saturation de l'austénite.

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 « CCC », γ' , phase intermétallique $Fe_4N_{(1-x)}$ non-stoichiométrique de structure cubique face centre « CFC », et ε , phase intermétallique $Fe_2N_{(1-x)}$ non-stoichiométrique de structure hexagonale compacte « HC »[17, 22]. La Figure 1.1 présente les phases en équilibre de 600K à 1300K. Dans la plage de températures employées pour la carbonitruration, l'allure de ce diagramme est semblable à celle observée dans le système Fe–Cémentite et la limite $\alpha + \gamma/\gamma$ détermine la température minimale pour le procédé tandis que la frontière $\gamma/\gamma + \varepsilon$ donne la saturation en azote. Pour le système ternaire Fe–N–C, les mêmes configurations que dans celles trouvées dans le binaire Fe–N sont possibles, auxquelles il faut ajouter la présence des domaines biphasés $Fe_3C + \varepsilon$ et $\alpha + \varepsilon$ [22].

v. Pour des raisons cinétiques le diagramme Fe–C proprement dit ne s'avère pas utile pour la majorité des traitements des aciers.

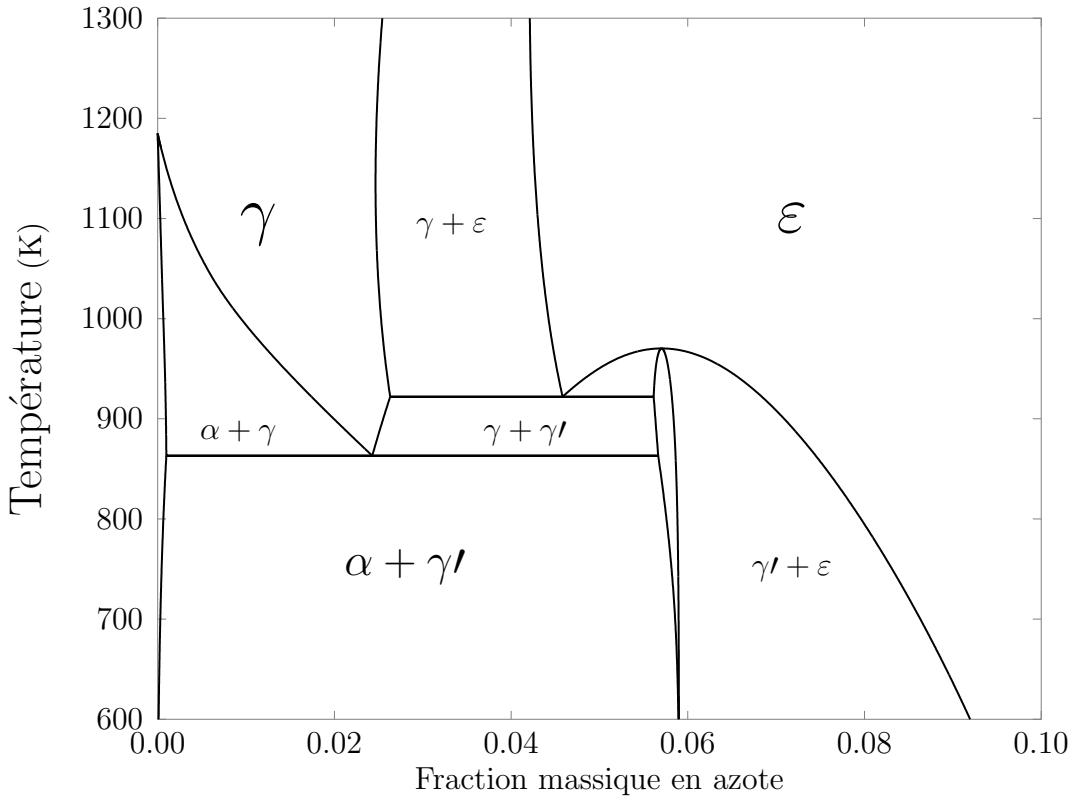


FIGURE 1.1 – Diagramme d'équilibre Fe-N.

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 formées à partir du fer uniquement. Dans le coin riche en fer des systèmes contenant Cr, Mo et le Mn, ces atomes de substitution ont pour effet principal de stabiliser le carbure $M_{23}C_6$ et déplacent la composition eutectoïde vers des valeurs plus faibles en carbone. Le nickel, en tant qu'élément non-carburigène, ouvre le domaine de phase austénitique pour des températures moins élevées. Le chrome favorise quant à lui la formation de nitrures du type MN, nitrures pour lesquels le chrome est toujours l'élément prépondérant[50].

Les diagrammes ternaires, qui font partie de la description adoptée pour la simulation des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5, montrent que pour les teneurs en éléments d'alliage étudiées, c'est la cémentation qui précipite lors de la saturation en carbone du domaine monophasé de l'austénite[13, 29, 31, 38]. Les Figures 1.2 et 1.3 montrent l'extension du domaine austénitique pour les systèmes Fe–Mo–C et Fe–Cr–C, respectivement. Pour une température de 1173K les deux diagrammes montrent des limites de solubilité

d'environ 1,2% massique avec la formation de cémentite.

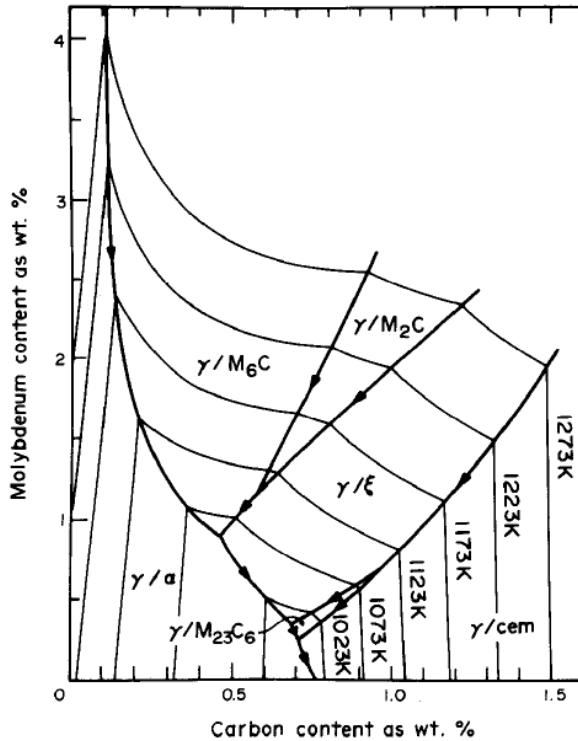


FIGURE 1.2 – Extension de la phase γ pour différentes températures dans le système Fe–Mo–C selon l'évaluation de Hillert[13]. Les lignes avec des flèches représentent l'équilibre entre l'austénite et deux autres phases.

Lors de la saturation en carbone, le Mo se situe principalement dans la cémentite alliée (M_3C) et sa répartition entre le M_3C et l'austénite diminue avec l'augmentation de la température et/ou de sa concentration [13]. Un comportement similaire est observé pour le coefficient de répartition du manganèse dans le système Fe–Mn–C, soit pour le M_3C comme pour le $M_{23}C_6$ [31]. Les carbures sont enrichis plus rapidement en éléments d'alliage que la matrice austénitique, comme cela a été mis en évidence par les comparaisons entre données expérimentales et résultats de simulation obtenus par Lee et al.[38] pour le système Fe–Cr–Mn–C. Hillert[29] montre Figure 1.4 à partir de calculs thermodynamiques et de données expérimentales que la séquence de précipitation en fonction de la teneur en carbone suit la séquence $M_3C \longrightarrow M_7C_3 \longrightarrow M_{23}C_6$ et qu'il existe une limite pour la répartition du Cr entre les carbures et la matrice. Dans ces systèmes qui contiennent Fe, Cr, Mo et Mn à basse température (à savoir les mêmes températures que celles du revenu), les carbures M_3C et $M_{23}C_6$ sont les plus stables. Cela sera mis en évidence dans la Section 1.5 à partir de résultats expérimentales disponibles dans la littérature.

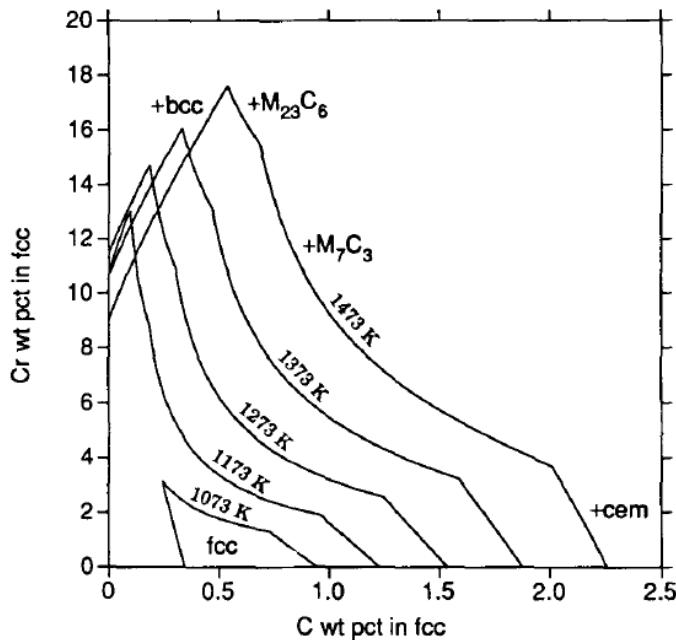


FIGURE 1.3 – Extension de la phase γ pour différentes températures dans le système Fe–Cr–C selon l'évaluation de Hillert[29].

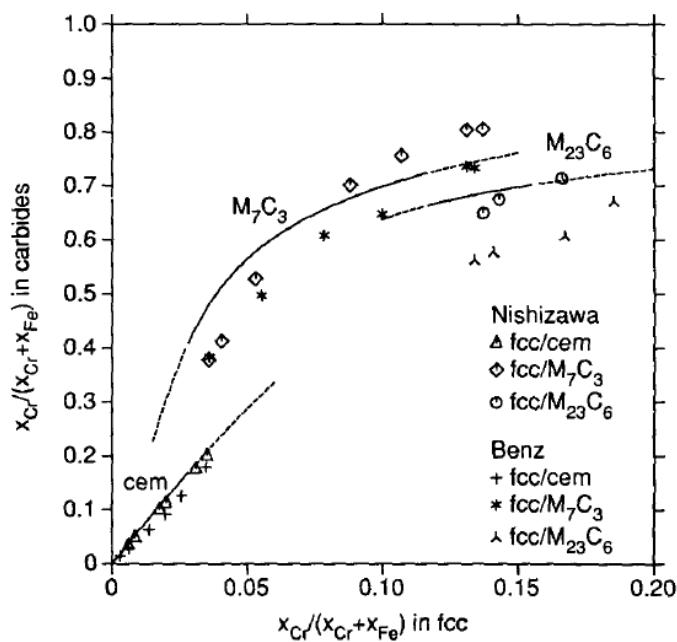


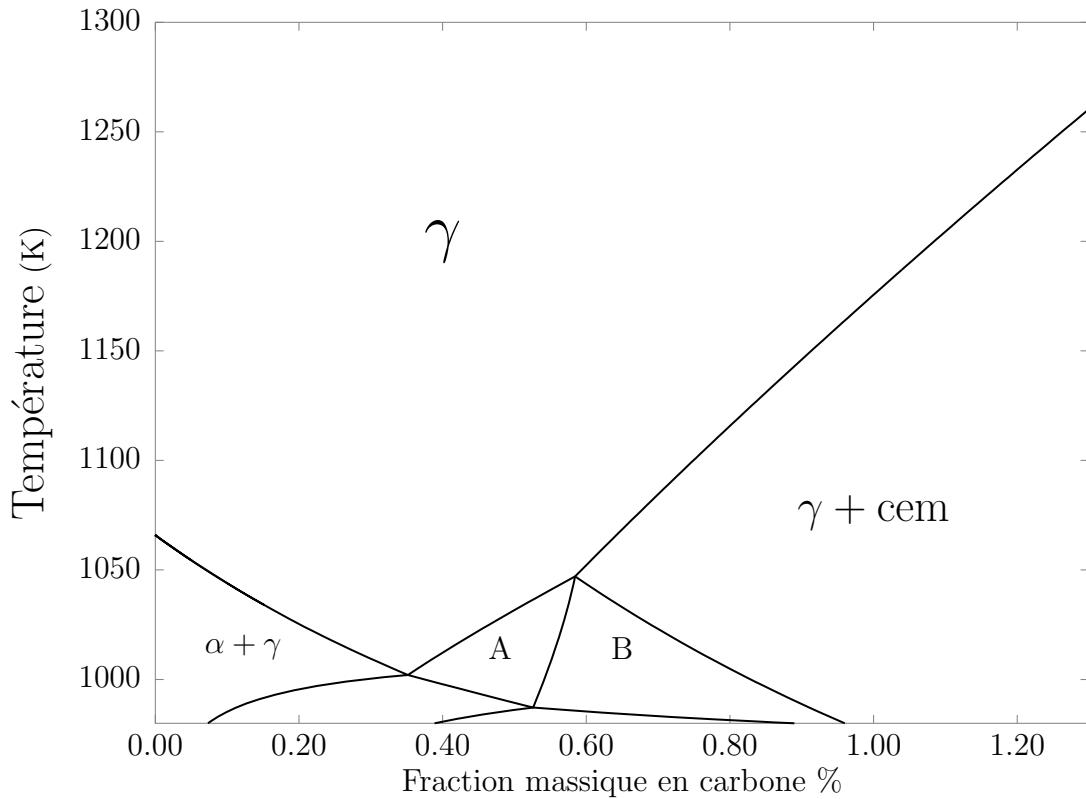
FIGURE 1.4 – Évolution des types de carbures formés en fonction de la fraction-U de Cr pour une température de 1273K selon Hillert [29].

Les diagrammes de phases pour les nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 sont simulés en fonction des fractions massiques en carbone. Ces simulations ont été conduites avec la base de données TCFE7^{vi}. Cela permet d'identifier la limite de solubilité en carbone lorsque les autres éléments sont fixés. On observe sur la Figure 1.5 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'insertion des domaines multi-phasés « A » et « B » pour l'équilibre des carbures du type $M_{23}C_6$ à des températures plus basses. Pour les deux nuances, la fraction massique en carbone pour atteindre la saturation en surface dans la plage allant de 1143K à 1213K se situe entre 0,90 et 1,10% et varie linéairement.

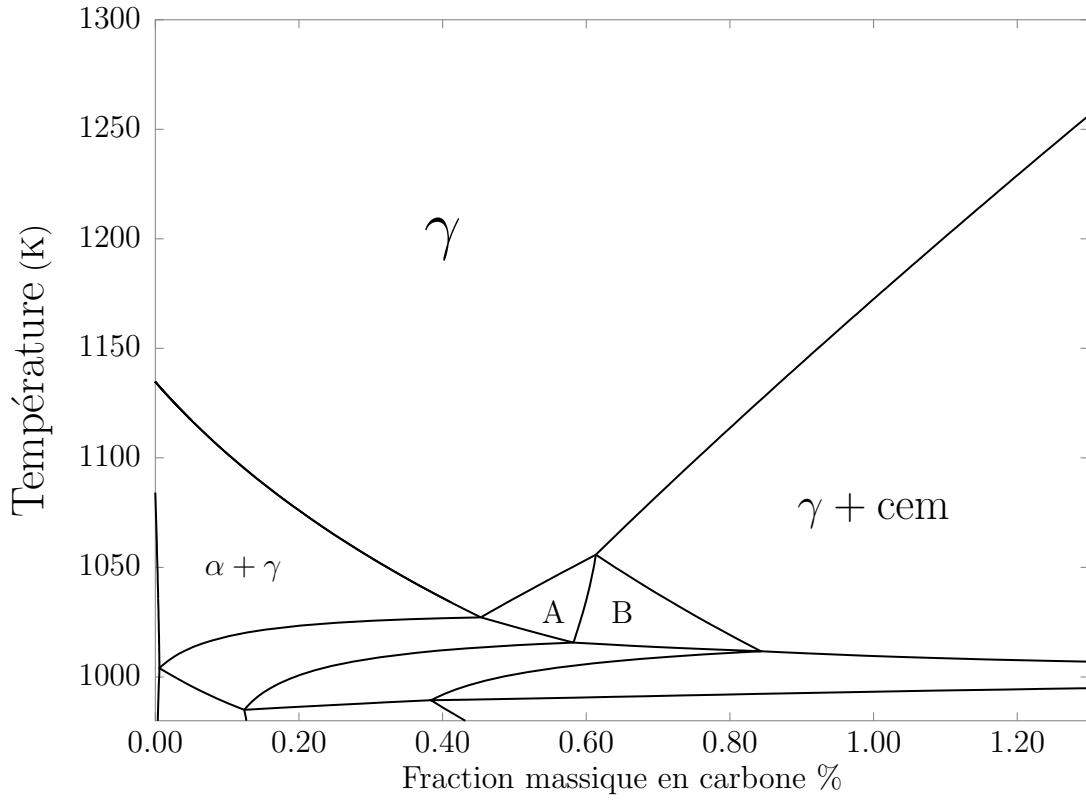
La Figure 1.6 présente les coupes isoplèthes simulées en fonction des teneurs en carbone et en azote. Grâce à la présence de chrome, les deux alliages précipitent des nitrides du type MN riches en Cr et Mo même pour des fractions massiques en azote bien en-dessous de celles visées dans les matériaux carbonitrurés. Cette limite de solubilité réduite a pour conséquence la consommation inévitable du chrome issu de la matrice austénitique, impliquant la formation de nitrides à haute température qui ne favorisent pas la mise en contrainte de compression des surfaces traitées et donc le durcissement. Dans ces diagrammes, $M(C, N)_1$ désigne un nitride contenant une fraction massique en Cr de l'ordre de 0,7 et en Mo de 0,1. Pour ce précipité, la teneur en carbone est largement inférieure à celle en azote et il s'agit donc d'un nitride mixte de chrome et molybdène. Dans les deux diagrammes de la Figure 1.6, la partie inférieure gauche représente l'austénite (γ) et le domaine dans le coin inférieur droit la région de stabilité de $\gamma + M(C, N)_2 + cem$. Le carbonitride $M(C, N)_2$ contient les mêmes teneurs en Cr et Mo que son équivalent dans les plus faibles teneurs en carbone, mais celui-ci possède un rapport entre les fractions massiques de N et C de l'ordre de 3.

La limite de solubilité de l'azote est presque indépendante de la teneur en carbone : on observe une ligne droite horizontale qui sépare les domaines $\gamma/\gamma + M(C, N)_1$ dans les diagrammes de la Figure 1.6. Les coupes isoplèthes en fonction des activités en carbone et en azote sont tracées sur la Figure 1.7, où on identifie les domaines qui n'ont pas pu être identifiés dans la Figure 1.6. L'état de référence pour le carbone est le graphite.

vi. Thermo-Calc Software TCFE7 Steels/Fe-alloys database version 7.

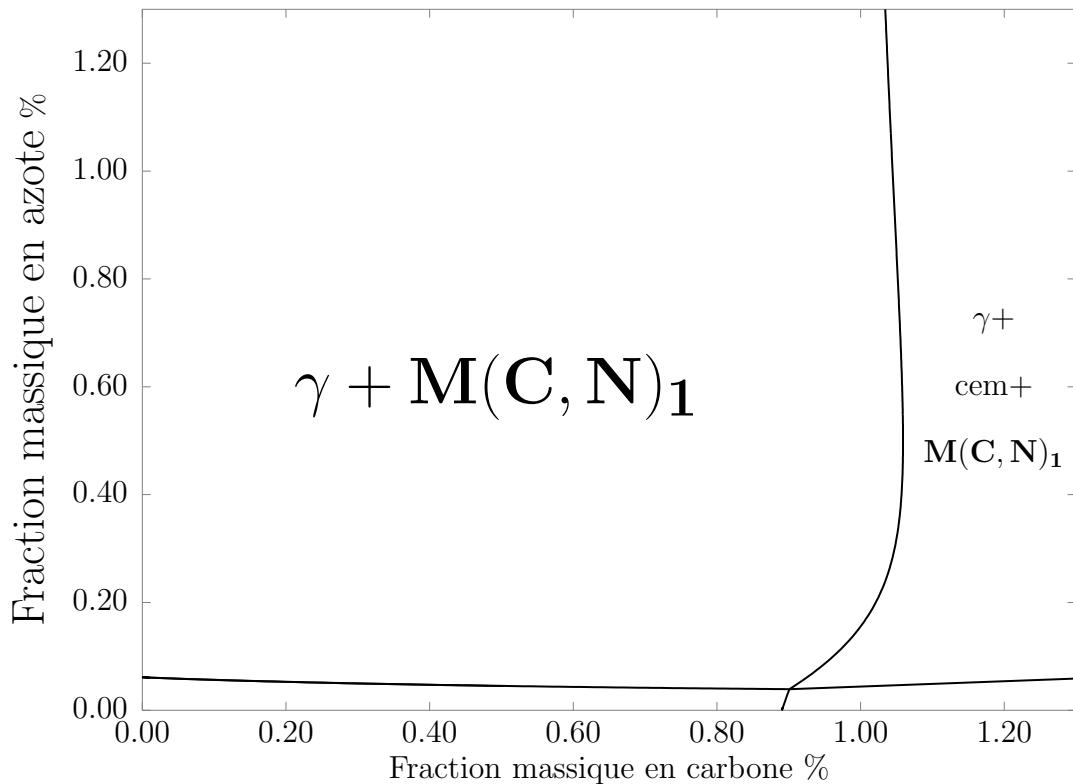


(a) Alliage 16NiCrMo13.

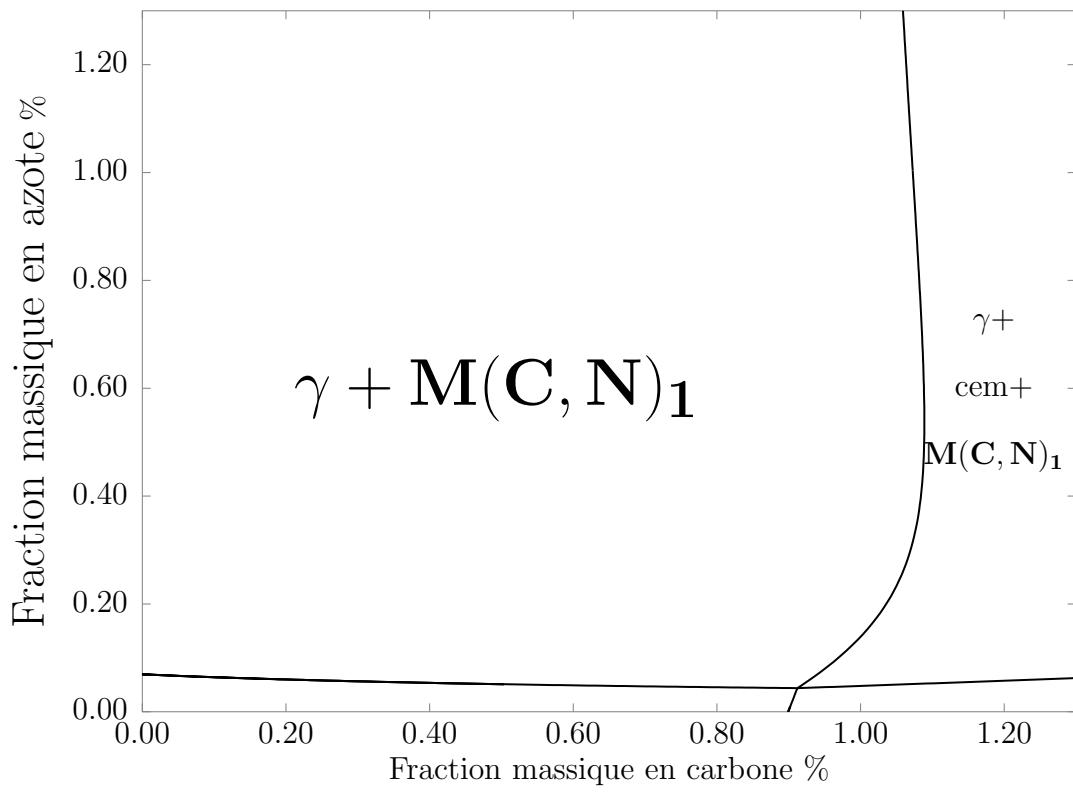


(b) Alliage 23MnCrMo5.

FIGURE 1.5 – Diagrammes pseudo-binaires déterminés avec l'aide de *Thermocalc*[10].



(a) Alliage 16NiCrMo13.



(b) Alliage 23MnCrMo5.

FIGURE 1.6 – Coupes isoplèthes à 1143K déterminés avec *Thermocalc*[10].

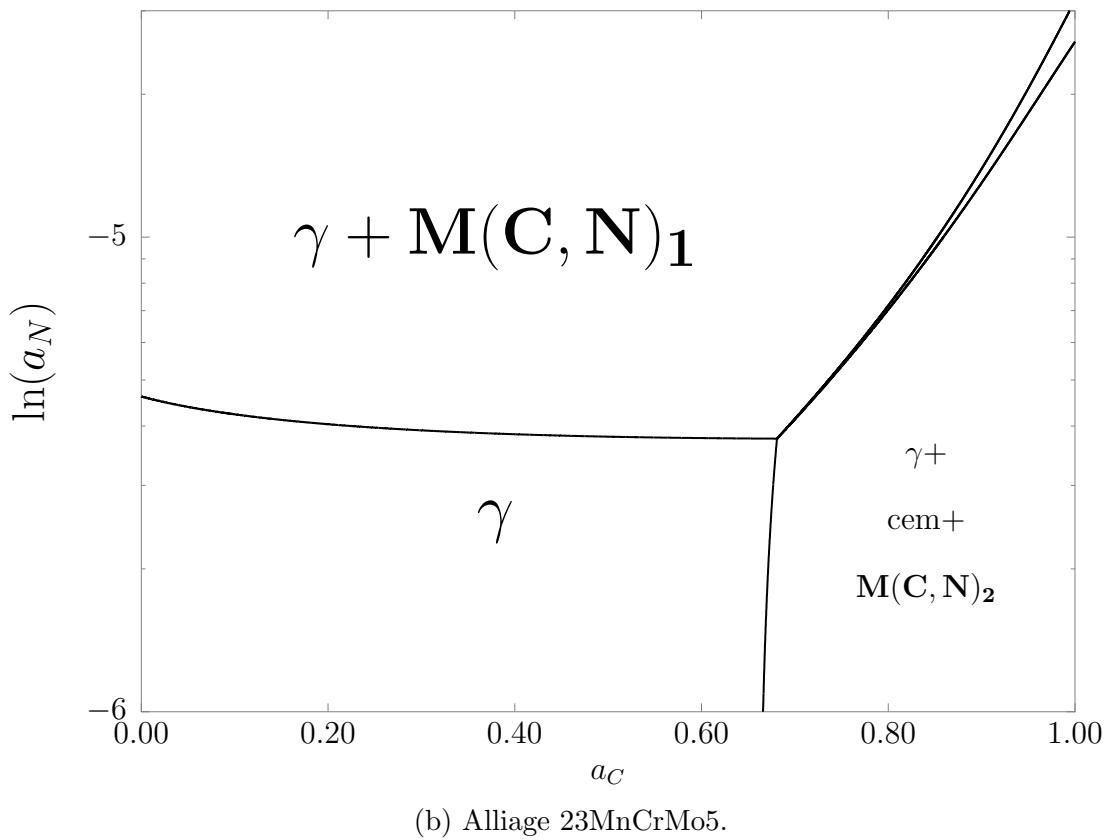
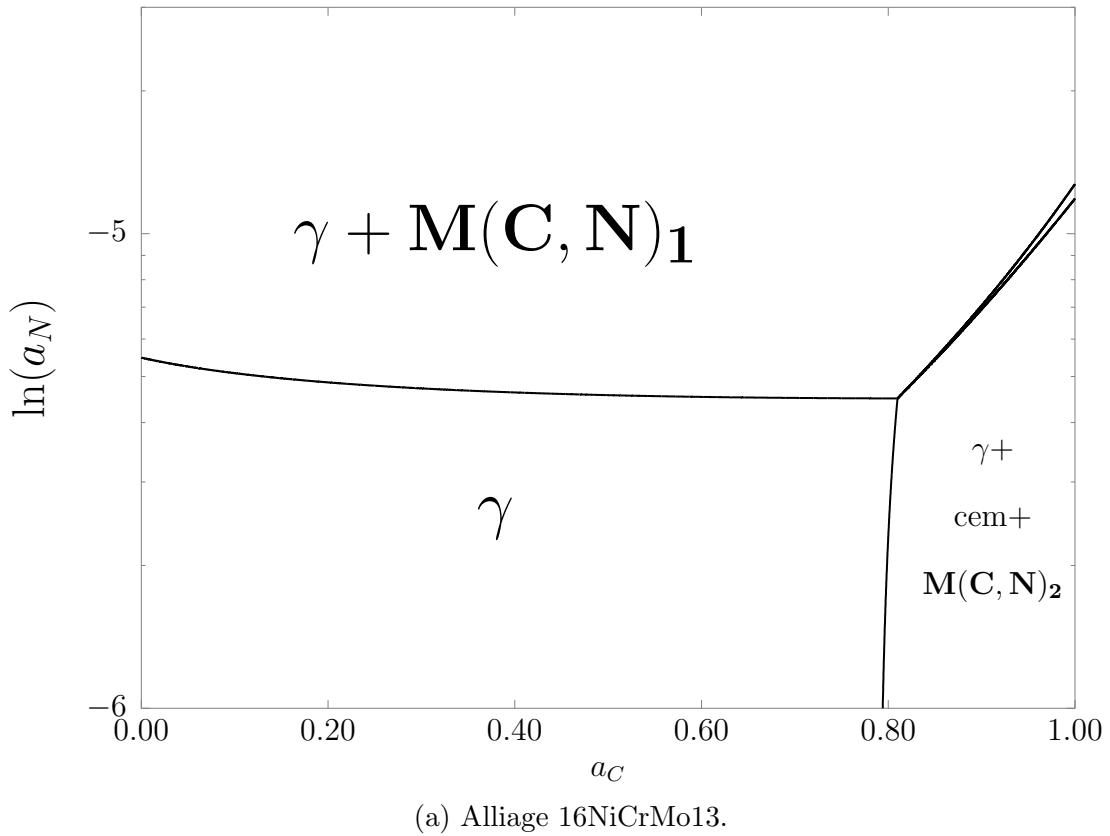


FIGURE 1.7 – Coupes isoplèthes à 1143K déterminées avec *Thermocalc*[10].

1.5 Développement des Couches Carbonitrurées

Loukachenko [39] a étudié la stabilité thermique des couches cémentées pour l'alliage 15NiMoCr10 modifié au silicium et des couches carbonitrurés pour les alliages 27CrMo4 et 27MnCr5 jusqu'à 573K pour des applications devant répondre à des contraintes de Hertz de l'ordre de 2,5GPa. La modification au Si de l'alliage 15NiMoCr10 a pour objectif d'éviter la décomposition des carbures $\varepsilon - \text{Fe}_{2-4}\text{C}$ précipités durant le revenu en cémentite, permettant ainsi une minimisation de la diminution de dureté. Les alliages 27CrMo4 et 27MnCr5 ont été choisis pour vérifier la validité de certains résultats présentés dans la littérature sur l'alliage 20Cr4, résultats qui proposaient que l'alliage pouvait conserver sa dureté de trempe même après un revenu à 573K grâce à une précipitation secondaire de nitrures du type Fe_4N . Ces résultats n'ont pas pu être reproduits, l'auteur [39] ayant mis en évidence une décroissance continue de la dureté lors du revenu à 573K.

Pour l'alliage 15NiMoCr10, la cémentation suivie d'un revenu a conduit à la formation d'une couche contenant des carbures de types M_{23}C_6 et M_6C insérés dans une microstructure de morphologie martensitique en lattes contenant une forte densité de dislocations et exempte d'austénite résiduelle. La présence de ces types de carbures est en accord avec la simulation thermodynamique de cet alliage au moyen du logiciel *Thermocalc*[10]. La présence de carbures ε métastables a été confirmée à l'aide de la microscopie électronique à transmission. Même en présence de Si, la dureté après trempe n'est pas conservée totalement en surface après le revenu.

Les fractions d'austénite résiduelle obtenues par Loukachenko[39] pour la nuance 15NiMoCr10 en fonction de la température du milieu de trempe présentent un comportement en bon accord avec l'équation de Koistinen[36] exprimée par l'Équation 1.10. Le traitement de passage par le froid est considéré comme une continuation directe de la trempe. Yahia [51] présente une étude expérimentale et bibliographique sur l'austénite résiduelle dans les aciers faiblement alliés pour valider l'approche de Koistinen [36] et montre sa validité dans le cas de l'azote dissous dans l'austénite à haute température.

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

Pour l'alliage 27CrMo4, Yahia[51] observe après trempe des précipités polyédriques avec des dimensions de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ aux anciens joints de grains austénitiques. La formation des précipités sous forme de bâtonnets avec des longueurs de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ et sous forme de polyèdre avec une longue diagonale de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ a aussi été mise en évidence. Ces précipités ont été observés et identifiés par microscopie électronique à transmission. Les bâtonnets sont CrN aléatoirement dispersés dans la matrice austénitique (hors contour de grain), tandis que les précipités sous forme de polyèdre sont des carbures du type M_3C contenant Fe, Mn et Cr[51].

La formation d'une faible densité de précipités le long des contours des grains austénitiques a été observée pour la cémentation et la carbonitruration de l'alliage 27MnCr5, à des teneurs massiques en carbone supérieures à 0,65%, contrairement à l'alliage 27CrMo4, ce qui n'a pas été mis en évidence après nitruration. Grâce à des analyses par microsonde électronique et diffraction des rayons X, ces précipités ont été identifiés comme étant des carbures de type M_3C contenant Fe, Mn et Cr. D'après la Section 1.4, pour la nuance 23MnCrMo5 ces carbures doivent aussi contenir du Mo et leur formation implique un appauvrissement en Mo de la matrice austénitique. Dans le cas des nitrures, comme cela a été discuté dans la Section 1.4 le Mo peut représenter jusqu'à 30% en masse.

Ces résultats[39, 51] pour l'alliage 27CrMo4 seront confrontés dans ce mémoire avec ceux obtenus pour la nuance 16NiCrMo13. Une attention particulière sera prêtée aux niveaux d'austénite résiduelle après trempe, compte tenu du fait que leur différence réside dans la teneur en Ni. La Figure 1.9 présente une comparaison faite par Loukachenko[39] pour les nuances 27CrMo4 et 27MnCr5 avant et après continuation de la trempe dans du méthanol liquide à 173K. La zone entre la surface et une profondeur d'environ $500 \mu\text{m}$ présente une augmentation significative de dureté produite par la décomposition de l'austénite résiduelle en martensite. Une réduction d'environ 50% en fraction volumique d'austénite résiduelle a été mesurée par diffraction des rayons X (XRD). La profondeur pour laquelle la dureté augmente lors du passage par le froid coïncide avec celle pour laquelle le matériau a été enrichi en azote. Cela devient évident en comparant les Figures 1.9 et 1.8. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la nuance 16NiCrMo13 dans ce mémoire donne une quantification de l'effet du nickel sur la rétention d'austénite et de la variation de dureté lors du passage par le froid. Cette approche sera conduite dans le Chapitre 2.

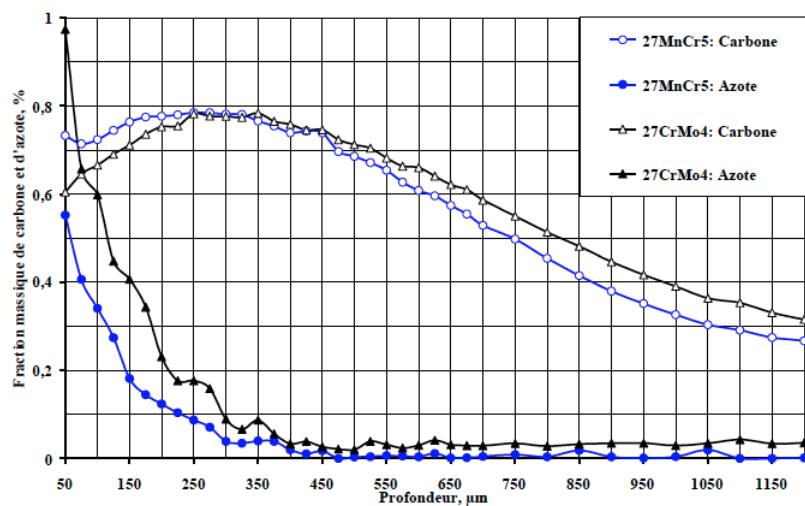


FIGURE 1.8 – Profils de fraction massique en azote et en carbone des aciers 27MnCr5 et 27CrMo4 après traitement de carbonitruration profonde (Fig. 2.13 de Loukachenko [39]).

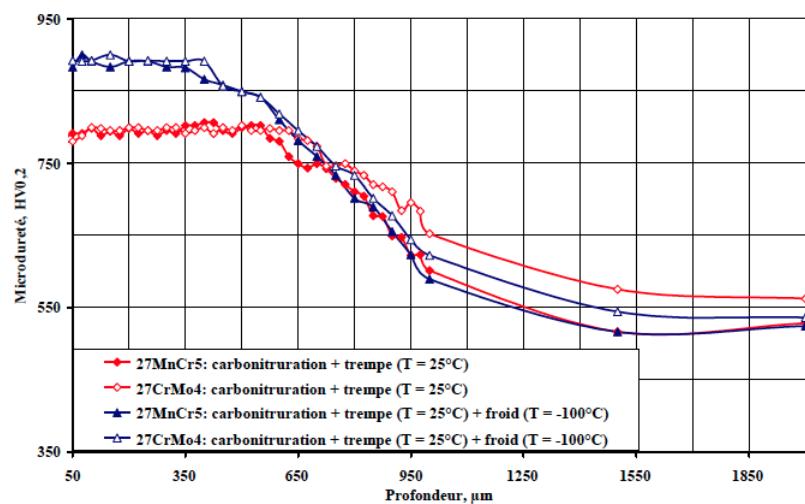


FIGURE 1.9 – Comparaison entre les profils de micro-dureté des aciers 27MnCr5 et 27CrMo4 après carbonitruration profonde suivie d'une trempe dans une solution de polymère à 298K et d'un passage par le froid à 173K (Fig. 2.17 de Loukachenko [39]).

1.5.1 Les Interactions Carbone-Azote dans l’Austénite

Ce paragraphe a pour but de présenter brièvement le comportement de l’interaction entre le carbone et l’azote en diffusion/précipitation dans le domaine austénitique dans des matrices de fer et des aciers faiblement alliés. Les résultats expérimentaux de Yahia[51] sont résumés et discutés.

Selon Yahia[51], 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, 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.

Afin de valider certains résultats de la littérature, Yahia[51] effectue une série d’expériences avec différents alliages en alternant des étapes de cémentation et de nitruration en phase austénitique, avec ou sans périodes intermédiaires de diffusion. Pour la nitruration austénitique de l’alliage XC65 à une température de 1143K, l’auteur observe une décarburation de la surface. En supposant la teneur en carbone initiale homogène, ce phénomène s’explique par l’augmentation de l’activité du carbone en fonction de l’insertion de l’azote, ce qui confirme le signe positif de l’énergie d’interaction ε_{C-N}^γ entre ces deux éléments dans l’austénite. La diffusion du carbone vers la surface se produit car il n’existe pas de gradient négatif qui favorisera la migration de l’élément à l’intérieur de l’échantillon. L’augmentation du débit total de NH₃, qui reflète une augmentation de la concentration totale en azote et enhydrogène sur la surface, implique une augmentation de la décarburation observée. Il est proposé que l’espèce responsable de l’élimination du carbone en surface est l’hydrogène atomique. La Figure 1.10 présente les profils de carbone et d’azote mesurés par Yahia [51].

L’introduction de l’azote dans l’acier non-allié en présence d’un gradient négatif de carbone vers l’intérieur favorise un traitement sans décarburation. Les profils plats de carbone permettent une décarburation lors de l’insertion de l’azote. Il a été montré que l’énergie d’interaction entre le carbone et l’azote dans l’austénite est inférieure à celle due à l’interaction entre le carbone et lui-même. Pour les aciers faiblement alliés 27CrMo4 et 27MnCr5, aucune décarburation mesurable n’a été observée lors de l’introduction de l’azote, même pour des profils plats en carbone. Ceci s’explique par la présence d’éléments

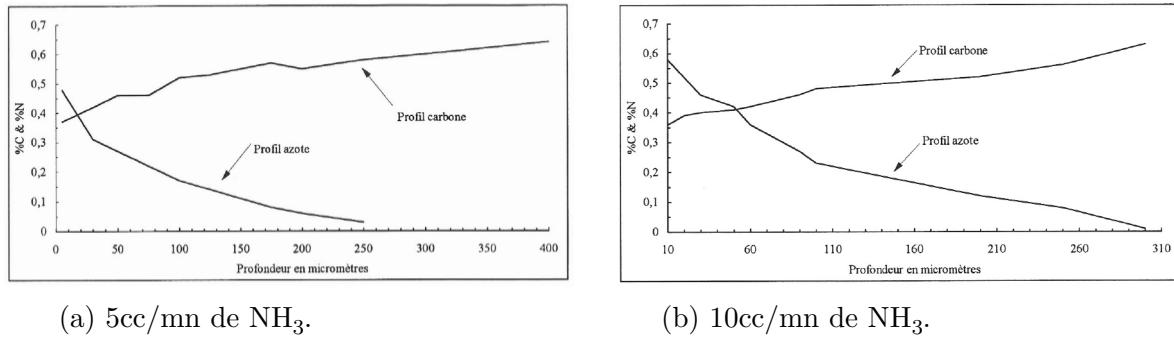


FIGURE 1.10 – Profils de carbone et d'azote pour la nuance XC65 après nitruration à 1143K pendant 60 minutes. Adapté de Yahia [51], Figures II-4 et II-5.

carburigènes, tels que Cr, Mn et Mo, qui réduisent l'activité du carbone, compensant ainsi les effets liés à l'introduction de l'azote [51].

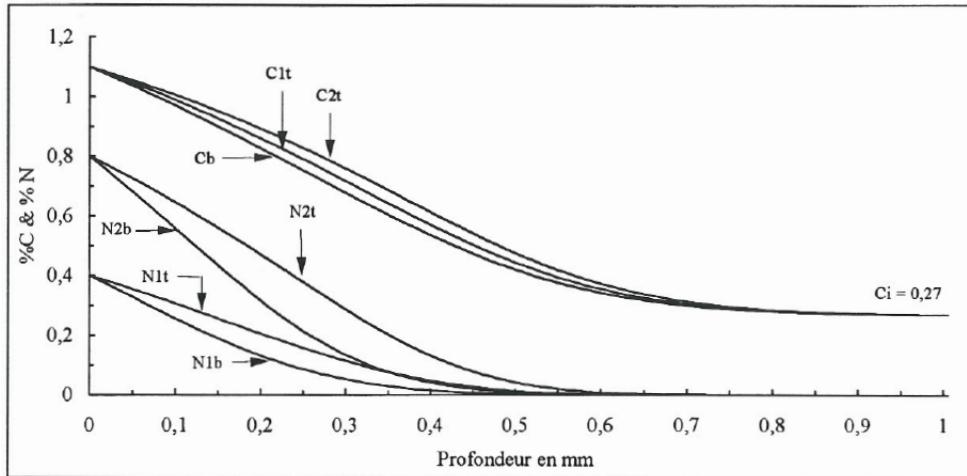


FIGURE 1.11 – Simulations des profils de C et N dans une matrice en fer. Les courbes représentent : C_b : diffusion de C en système Fe-C ; C_{1t} : diffusion de C en système Fe-C-N pour une teneur (en poids) d'azote de 0,4% en surface ; C_{2t} : diffusion de C en système Fe-C-N pour un teneur (en poids) d'azote de 0,8% en surface ; N_{1b} : diffusion de N en système Fe-N pour une teneur (en poids) d'azote de 0,4% en surface ; N_{1t} : diffusion de N en système Fe-C-N pour une teneur (en poids) d'azote de 0,4% en surface ; N_{2b} : diffusion de N en système Fe-N pour une teneur (en poids) d'azote de 0,8% en surface ; N_{2t} : diffusion de N en système Fe-C-N pour une teneur (en poids) d'azote de 0,8% en surface. Adaptée de Yahia[51], Figure II-24.

Afin de valider les résultats, Yahia[51] effectue encore des simulations numériques des procédés. La Figure 1.11 montre des courbes obtenues. Comme discuté par l'auteur [51], la comparaison entre les courbes C_b : C_{1T} et C_b : C_{2T} montre 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. Ces résultats corroborent les observations expérimentales.

1.5.2 Formation de Porosités dans les Couches Enrichies

La formation de porosités dans les couches carbonitrurées a aussi été abordée par Yahia[51]. L'auteur souligne que ce type de défaut est connu depuis longtemps et détériore considérablement les propriétés mécaniques des pièces traitées, en particulier la résistance à la fatigue et la ténacité. L'apparition de ce type de défaut est due à la très faible solubilité de l'azote gazeux dans l'austénite, défaut qui nécessite une pression partielle d'azote externe de plusieurs centaines d'atmosphères pour rester en solution. L'équilibre entre l'azote en solution solide austénitique et l'état gazeux est exprimé par :



À partir de l'équilibre thermodynamique de la réaction ci-dessus, on peut écrire :

$$p(\text{N}_2)_{eq} = \frac{[\text{N}]^2}{K_{eq}^2} \quad (1.11)$$

Où $p(\text{N}_2)$ est la pression partielle de N_2 en équilibre avec de l'azote dissous dans l'austénite. Pour une température donnée, K peut être exprimé par [51] :

$$\ln[K(T)] = \frac{450}{T} - 1,955 \quad (1.12)$$

Pour une température de 1143K et une teneur en azote dans l'austénite de 1,0% en poids, la pression partielle de N_2 pour l'équilibre est d'environ 1326 atmosphères. Une telle pression ne peut pas être reproduite expérimentalement avec nos moyens actuels de traitement. Cependant, même à basse pression, l'équilibre métastable de l'ammoniac avec la surface permet l'introduction d'azote dans le matériau. L'équilibre relatif à l'ammoniac peut être décrit par la réaction ci-dessous.



Lors de l'interruption de l'apport en NH_3 , le mécanisme de rétro-diffusion d'azote est régi par la réaction indirecte, ce qui provoque une perte importante de masse. Le procédé peut encore conduire à la formation de gaz N_2 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 rédhibitoires.

Les paramètres importants pour la compréhension de la formation de porosité sont donc la température, la durée du traitement et de l'activité de l'azote dans l'austénite[51]. Yahia[51] observe la formation de porosité dans les échantillons de nuance XC10 avec une teneur de 0,6% en poids d'azote 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 dans l'austénite. Comme cette limite se situe au-delà de celle définie dans cette étude, la formation importante de porosité n'est pas prévue pour les conditions visées.

1.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de traiter les fondements métallurgiques des traitements de carbonitruration réalisés au moyen d'un procédé thermique . On a vu que le procédé de carbonitruration peut être contrôlé sitôt que l'hypothèse d'un pseudo-équilibre gaz-solide est vérifiée. Nous avons établi qu'une telle hypothèse n'est toutefois pas justifiée dans le cas où la source de carbone est un hydrocarbure. Pour traiter ce cas spécifique, il nous faudra modéliser de façon couplée l'hydrodynamique du réacteur employé et la cinétique de décomposition thermique du gaz carburant, ce qui sera conduit dans le Chapitre 3.

Les résultats présents dans la littérature pour les systèmes métallurgiques « modèles » pour les alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 sont en bon accord avec les simulations réalisées en employant le logiciel *Thermocalc*[10]. Cela nous a fourni un point de départ pour discuter les réponses métallurgiques des deux alliages étudiés, réponses qui seront abordées dans le Chapitre 2. Le logiciel *Dictra*[10] sera employé comme moyen de vérification des profils de diffusion obtenus par rapport aux prédictions théoriques.

Dans l'objectif d'une optimisation des traitements, on essayera de définir des condi-

tions telles que les résistances de transfert de matière gaz-surface et surface-matériau soient minimisées. Cela comprend l'emploi d'un réacteur dont l'hydrodynamique sera connue et maîtrisable et d'un mélange gazeux carburant dont les compositions et la chimie à haute température sont disponibles et calculables. Dans ce cas, le développement des profils de diffusion est entièrement défini par le transport en phase solide et les conditions aux limites du problème, ce qui inclue notamment les concentrations de surface des réactifs et des produits, comportement spécifique de chaque matériau pour une température et une pression totale fixée. Pour éviter la formation de porosité dans les couches, les limitations de la Section 1.5.2 seront considérées comme un minimum requis.

CHAPITRE 2

Démarche à la Pression Atmosphérique

2.1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de fournir les éléments de bases nécessaires à l'étude qui nous concerne. On a montré que la limitation principale pour le contrôle des atmosphères à base d'hydrocarbures est l'absence d'équilibre thermodynamique et l'impossibilité même de considérer un pseudo-équilibre gaz-solide indépendamment de l'hydrodynamique du réacteur employé. Nous avons aussi présenté les réponses métallurgiques de certains aciers faiblement alliés contenant Ni–Cr–Mo–Mn, sachant que nous ne disposons pas à ce stade des éléments bibliographiques permettant de connaître précisément les réponses des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 à la carbonitruration. Dans ce Chapitre 2, nous présentons les trois approches expérimentales qui ont été réalisées dans le réacteur à pression atmosphérique, à savoir :

- a. la caractérisation hydrodynamique du réacteur employé ;
- b. l'étude par chromatographie en phase gazeuse des atmosphères carburantes formées à partir de la pyrolyse de l'acétylène et
- c. l'étude de la réponse métallurgique des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 à la cémentation, à la carbonitruration et à la nitruration austénitique.

La connaissance de l'hydrodynamique de notre réacteur de traitement nous permettra de présenter les éléments de base permettant de décrire comment la décomposition thermique des hydrocarbures se produit dans l'enceinte spécifique que nous utilisons. Cet aspect, couplé aux mesures par chromatographie en phase gazeux, constitue la base de notre approche expérimentale devant servir à la validation des simulations hydrodynamiques du procédé à pression atmosphérique d'abord, puis sous vide ensuite. Par ailleurs,

les essais métallurgiques réalisés ont eu pour but (i) d'évaluer les interactions entre carbone et azote dans l'austénite, (ii) de comparer les prédictions des profils de diffusion obtenus avec les simulations *Dictra*[10] (iii) et de vérifier l'influence de l'azote lors de la transformation martensitique sur la dureté des alliages.

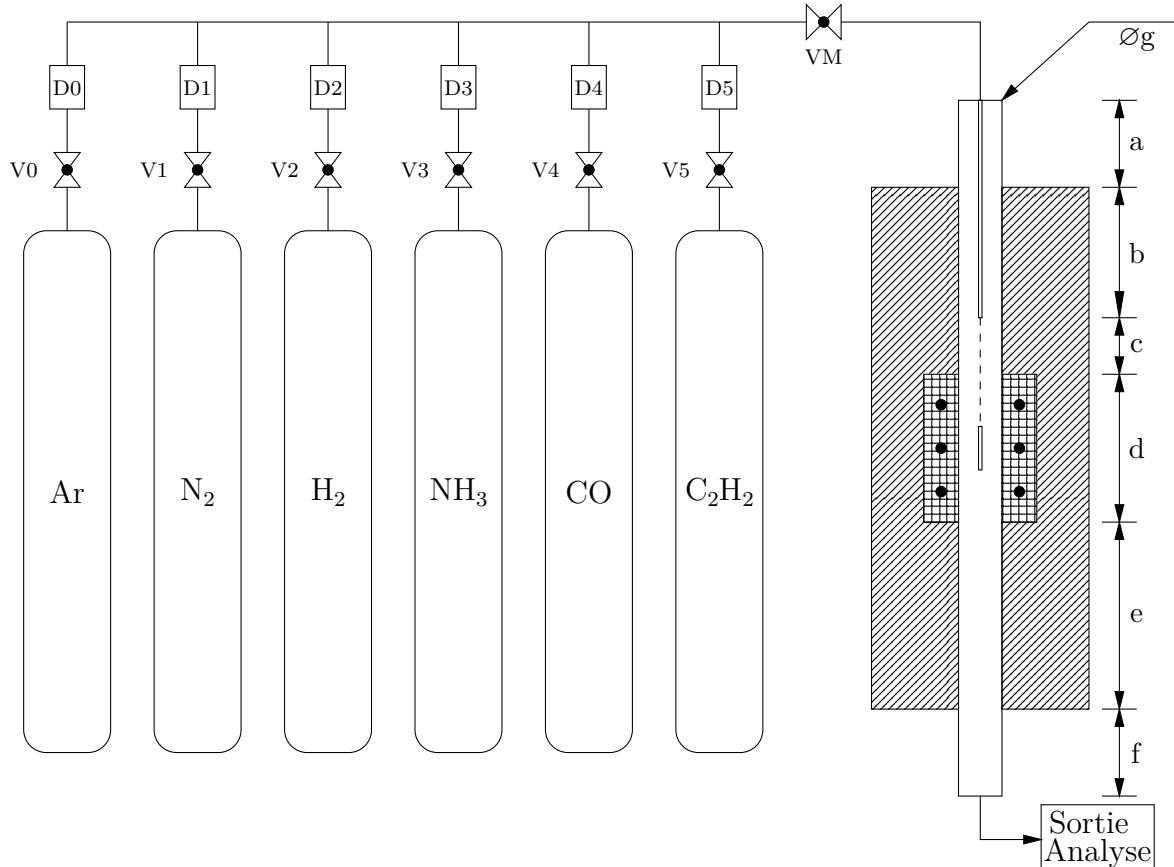


FIGURE 2.1 – Diagramme schématique du réacteur employé pour les traitements thermochimiques. Dimensions : $a = 100\text{mm}$, $b = 150\text{mm}$, $c = 50\text{mm}$, $d = 100\text{mm}$, $e = 200\text{mm}$, $f = 100\text{mm}$ et $g = 50\text{mm}$.

Pour cela, nous avons utilisé le réacteur tubulaire en alumine de la Figure 2.1 présentant un rapport surface-volume de $s/v = 0,8\text{cm}^{-1}$. Pour les traitements thermochimiques, nous avons utilisé des atmosphères classiques, *i.e* des mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ pour les phases de cémentation et $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ pour les phases de nitruration. Les enrichissements ont été conduits à concentration constante en surface, ce qui a été rendu possible compte-tenu de la maîtrise acquise sur le réacteur à pression atmosphérique, condition dont on rappelle ici qu'elle conduit à ce que la diffusion à l'état solide soit l'étape limitante du procédéⁱ.

i. Voir Section 1.3.

2.2 Hydrodynamique du Réacteur

Le temps de séjour d'un élément de volume d'un gaz hors équilibre thermodynamique dans un réacteur est la variable régissant l'avancement de sa décomposition thermique. 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 qu'il reste 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 (*DTS*) comme « la densité de probabilité qu'un volume de gaz reste dans le réacteur dans un intervalle compris entre les temps de séjour t et $t + dt$ ». Si l'on considère la distribution de temps de séjourⁱⁱ dans le cas d'un réacteur particulier, on peut dans une première approche, déterminer le type d'écoulement qui caractérise ce réacteur et expliciter comment se produit en moyenne l'avancement de la réaction de pyrolyse. Le comportement macroscopique du réacteur peut être mesuré par chromatographie en phase gazeuse (Section 2.3) à la sortie du réacteur.

Pour évaluer ce comportement hydrodynamique moyen, nous avons injecté dans un intervalle de temps très court (par rapport au temps de séjour) un volume de 10ml de CH₄ à l'entrée du réacteur et nous avons suivi la réponse (en tension) d'un détecteur FIDⁱⁱⁱ en fonction du temps. Le méthane a été choisi comme traceur étant donné son faible taux de décomposition à haute température par rapport aux autres hydrocarbures. Pour ces mesures, la zone la plus chaude du réacteur a été fixée à 1173K et trois débits de gaz porteur (N₂) ont été employés : 250, 500 et 1000cm³. mn⁻¹. Deux acquisitions ont été effectuées pour chaque condition, de manière à s'assurer de la reproductibilité des résultats, et en l'absence d'échantillon, c'est-à-dire avec le four vide. La *DTS* avec le four chargé d'une éprouvette de dimensions 40mm × 15mm × 4mm placé à 100mm de l'injecteur de gaz dans l'axe du réacteur a été déterminée pour les seuls débits de 500 et 1000cm³. mn⁻¹, les autres conditions restant inchangées. La face de 15mm × 4mm était tournée vers le jet de gaz dans cette expérience. Un essai additionnel à 1023K avec un débit de 500cm³. mn⁻¹ a aussi été fait avec le four d'abord vide puis chargé.

Numériquement, la *DTS* (noté $E(t_s)$) est calculée selon l'Équation 2.1, où I est

ii. Voir Fogler[21] pour l'approche théorique.

iii. Voir Section 2.3 et Rouessac[45].

l'intensité du signal donné par le détecteur FID et t_s le temps d'acquisition. L'Équation 2.2 sert à la normalisation des signaux.

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad (2.1)$$

où

$$S = \int_0^\infty I(t_s) dt_s \quad (2.2)$$

Le temps de séjour moyen est défini par le premier moment de la *DTS*, ce qui correspond à l'Équation 2.3. D'autres grandeurs statistiques peuvent aussi être obtenues grâce aux moments d'ordres supérieurs, tels que la variance (ordre 2).

$$t_m = \int_0^\infty t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (2.3)$$

Ces grandeurs ne permettent pas une comparaison directe des performances respectives de réacteurs différents. Cela se fait en définissant une grandeur que l'on appelle « temps réduit », $\theta = t_s/\tau$, 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. Si l'on choisit d'exprimer le temps réduit en fonction du temps de séjour moyen expérimental, la comparaison des distributions d'un réacteur à l'autre doit être établie à partir de la transformée suivante :

$$E(\theta) = t_s \cdot E(t_s) \quad (2.4)$$

L'intégration de cette expression nous permet de caractériser le comportement hydrodynamique moyen du réacteur. Dans deux cas extrêmes, on trouve le réacteur dit parfaitement agité (*RPA*) et le réacteur dit piston. La distribution cumulative de temps de séjour $F(\theta)$ est alors définie par :

$$F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta) d\theta \quad (2.5)$$

Le Tableau 2.1 rassemble les temps moyens de séjour déterminés avec le réacteur chargé et non-chargé. L'augmentation du débit diminue le temps moyen de séjour et

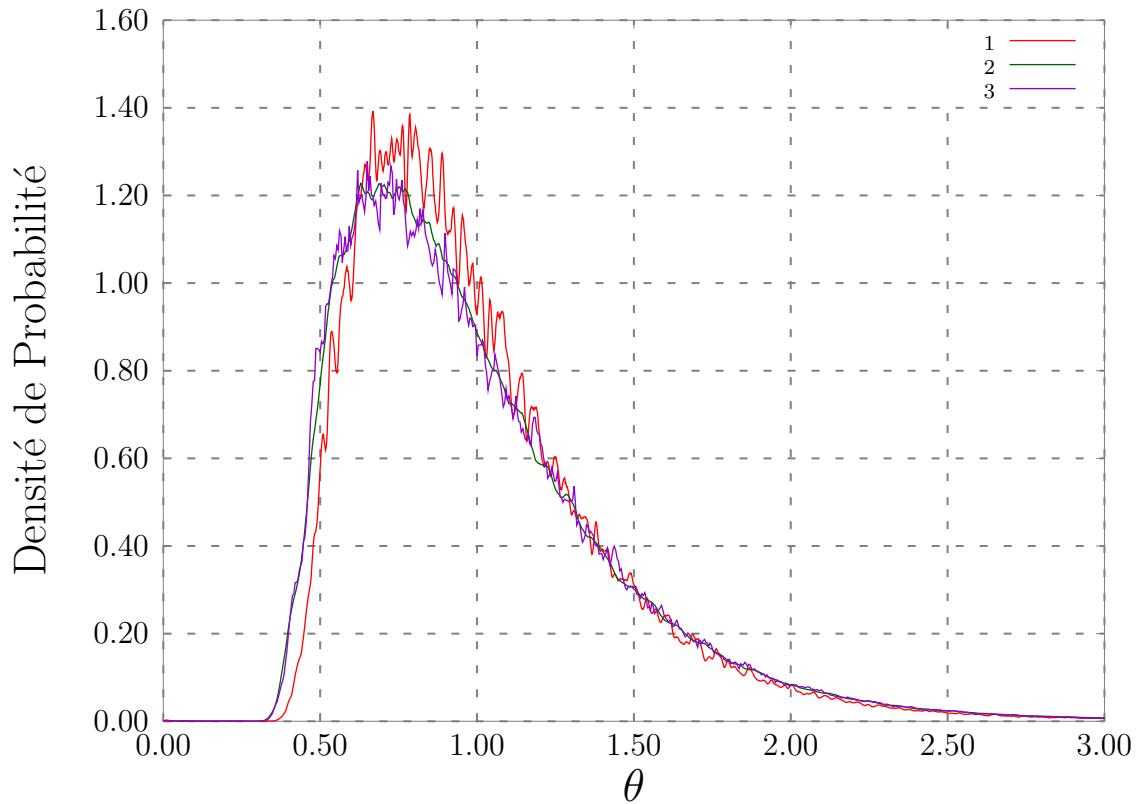
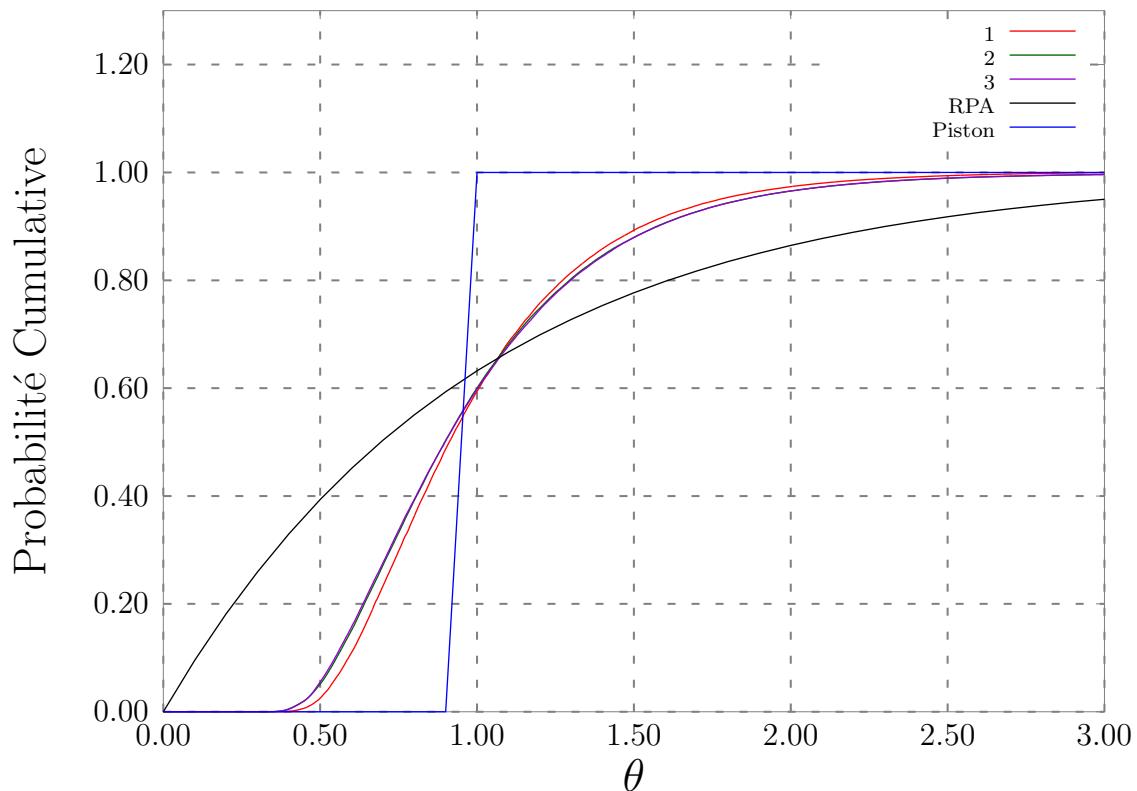
réduit aussi la largeur du pic de la *DTS*, ce que l'on vérifie dans le comportement de la grandeur σ , le moment d'ordre 2 de la distribution. La Figure 2.2b met en évidence ce comportement du réacteur non-chargé en fonction des différents débits employés. On observe un comportement qui a tendance à se rapprocher de celui d'un réacteur piston avec l'augmentation du débit. Pour un débit fixe, l'augmentation de la température produit le même type d'effet, ce qui dans ce cas est lié à la réduction de la densité du gaz. Le chargement du réacteur agit quant à lui dans le sens d'une augmentation du temps moyen de séjour.

Pour permettre l'intégration des mesures expérimentales aux calculs cinétiques en régime 0-D (Chapitre 3), nous avons ajusté mathématiquement les données expérimentales avec une fonction d'interpolation ayant la forme donnée par l'Équation 2.6. Les paramètres se trouvent dans le Tableau 2.1 pour chaque débit employé.

$$E(t) = \frac{A}{1 + \exp\left(-\frac{t - t_0 + 0.5w_1}{w_2}\right)} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{t - t_0 - 0.5w_1}{w_3}\right)} \right] \quad (2.6)$$

Tableau 2.1 – Comparaison entre t_m et τ pour différents débit de gaz porteur.

Condition	T (K)	Débit	t_m	σ	τ_{rpa}	$A \times 10^3$	w_1	w_2	w_3
Non-chargé	1173	250	466	187	330	3,90	233,65	25,60	129,21
Non-chargé	1023	500	250	112	165	-	-	-	-
Non-chargé	1173	500	217	98	165	7,99	115,15	11,55	66,98
Non-chargé	1173	1000	136	61	83	12,01	80,47	6,29	41,05
Chargé	1023	500	254	109	165	-	-	-	-
Chargé	1173	500	241	103	165	-	-	-	-
Chargé	1173	1000	127	62	83	-	-	-	-

(a) Distribution du temps de séjour – *DTS*.

(b) Distribution du temps de séjour intégrée.

FIGURE 2.2 – Distributions du temps de séjour pour trois débits de gaz porteur différents et pour le four vide ; 1 – $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$; 2 – $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$; 3 — $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

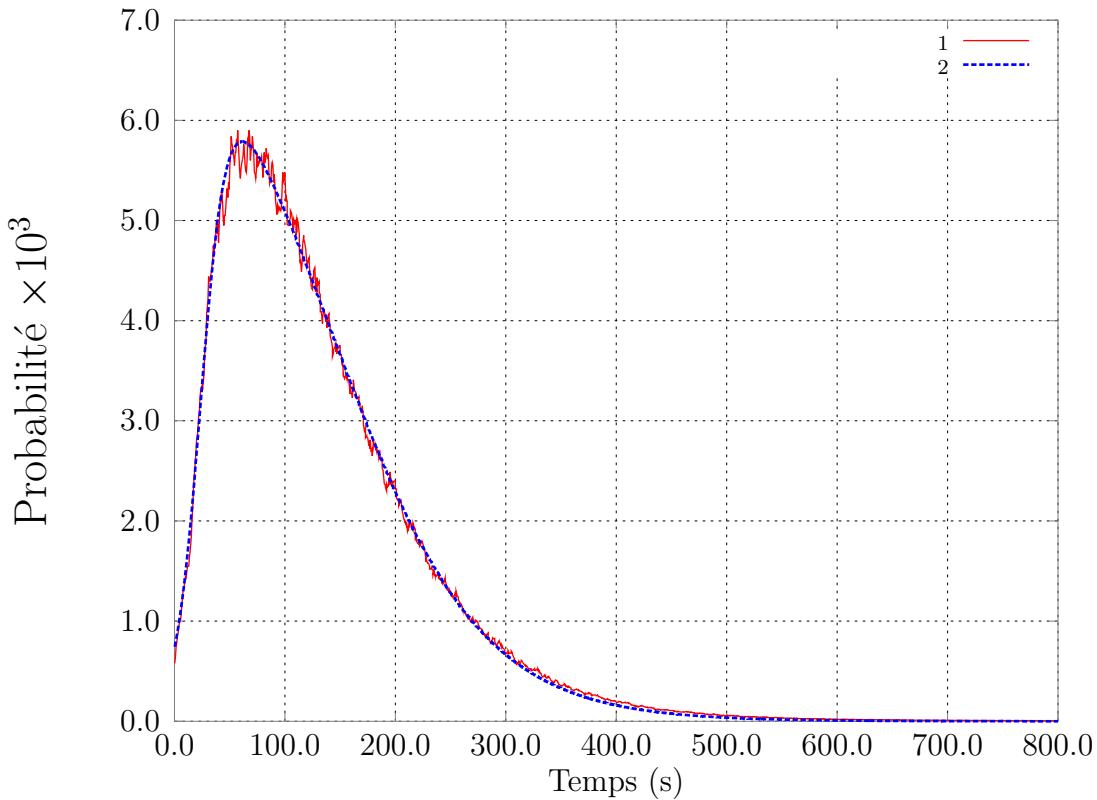


FIGURE 2.3 – Comparaison entre les *DTS* (1) mesurées et (2) calculées au moyen de la fonction d’interpolation proposée.

2.3 Chromatographie en Phase Gaz

2.3.1 Concepts Fondamentaux

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 telle façon que les solubilités des composants de l’échantillon soient différentes pour chaque phase. La migration différentielle des composants assure alors leur séparation[45].

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 corrélés aux temps de rétention des espèces pures[45]. La méthode présente trois inconvénients principaux[45] : (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-chimiques.

2.3.2 Pyrolyse de l'Acétylène

L'emploi de la méthode vise (i) premièrement, à fournir des résultats pour la validation des modèles développés et (ii) deuxièmement, à fournir des indications sur les mécanismes de surface régissant les traitements évalués. 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 1. le débit massique total, 2. le débit de l'espèce étudiée, 3. le débit de dihydrogène, 4. la température dans la zone de contrôle et 5. le gaz porteur.

La première série d'expériences (on l'appellera « S1 ») a été conduite en employant N₂ comme gaz porteur et nous a permis de suivre la pyrolyse de l'acétylène dans la plage de températures [873 - 1223K]. Un équipement Carlo Erba Instruments modèle GC6000 Vega Series 2 équipé d'un détecteur FID a été utilisé pour tous les essais de la série « S1 ». Dans ce cas, l'atmosphère contenait une fraction massique de C₂H₂ égale à 0,02 à l'entrée du réacteur. Les mesures ont permis d'évaluer les concentrations de C₂H₂, CH₄ et de C₂H₄ à la sortie du réacteur avec l'aide d'un détecteur *FID* et de H₂ avec un détecteur *TCD*^{iv}. Les résultats sont présentés Figure 2.5.

iv. Pour plus de détails, consulter l'Annexe B.

On observe Figure 2.5a qu'en dessous de 900K, 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 a produit une plus faible conversion du gaz source en sous-produits. L'augmentation du débit de 500 à 1000cm³. mn⁻¹ n'a pas seulement réduit le temps moyen de séjour des volumes élémentaires de gaz à l'intérieur du four, mais aussi a diminué la largeur du pic de densité de probabilité (voir Tableau 2.1), les deux effets conduisant aux réponses mesurées. Les premières espèces ^v mesurables issues de la pyrolyse de l'acétylène sont le méthane et l'éthylène, qui atteignent des concentrations importantes à partir de 900K. La Figure 2.4 présente les chromatogrammes obtenus pour un débit de 500cm³. mn⁻¹. Etant donné que les temps de séjour sont beaucoup plus longs que ceux employés par Norinaga[41, 42], la décomposition de l'acétylène et les formations de CH₄ et C₂H₄ ont été détectées dans un état beaucoup plus avancé. Les résultats se rapprochent bien des observations faites par Graf[25] et Khan[35]. ^{vi}

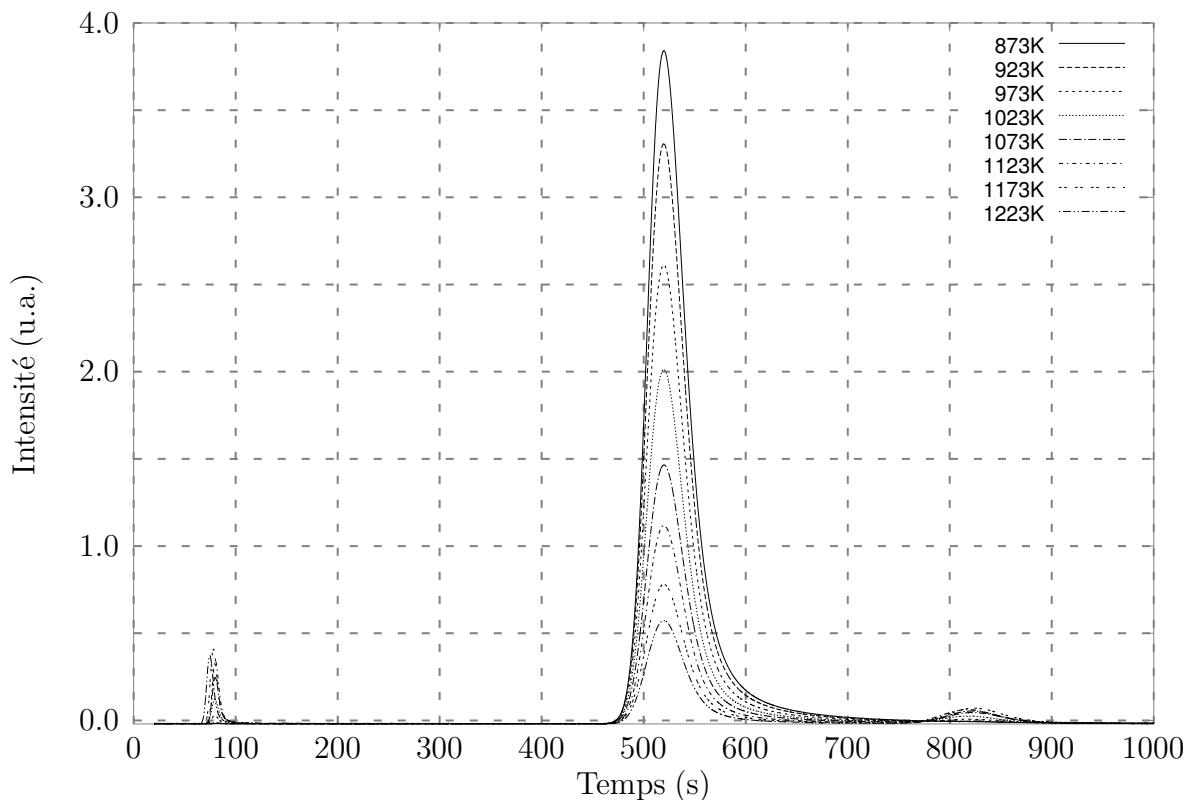


FIGURE 2.4 – Acquisition de données pour la « S1 ». Débit de 500 cm³. mn⁻¹.

v. La colonne employée permet la détection des hydrocarbures avec moins de trois carbones.

vi. Comme dans cette première partie de l'étude les hydrocarbures plus lourds (liquides ou solides à la température et pression ambiantes) n'ont pas été condensés, les résultats sont indisponibles pour une comparaison plus complète pour l'instant.

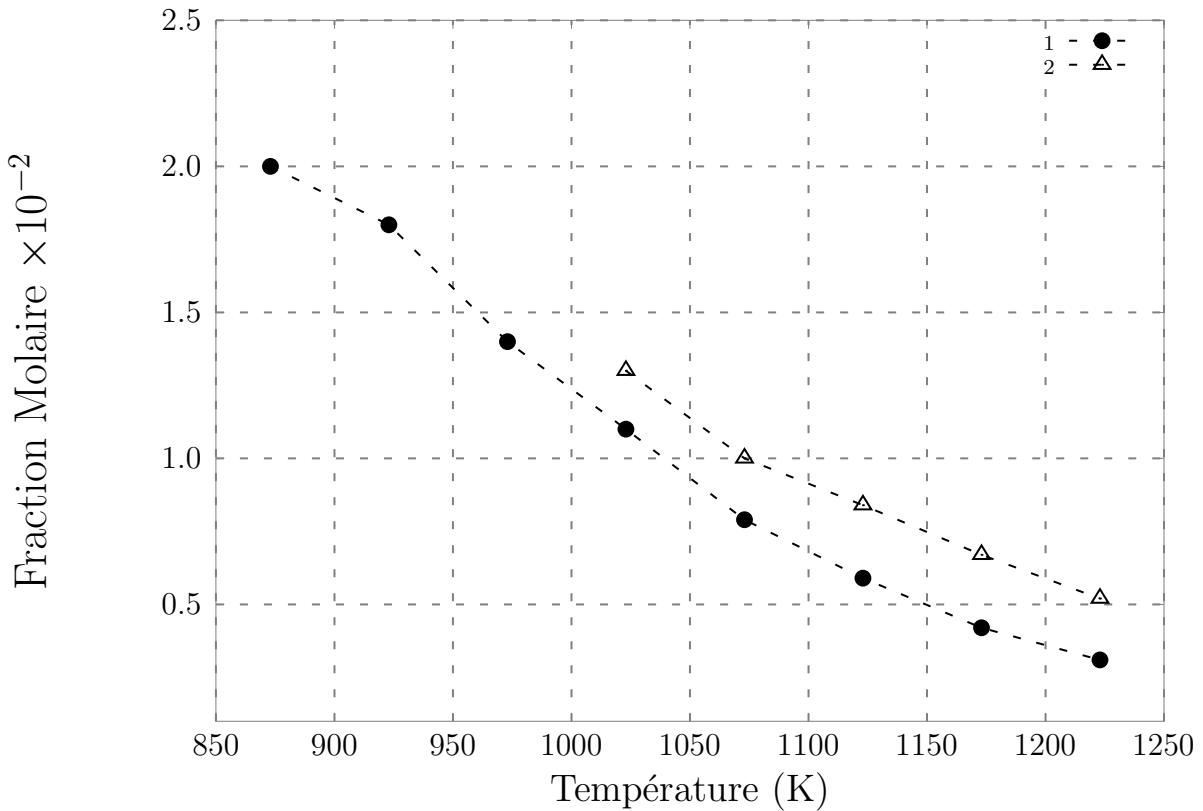
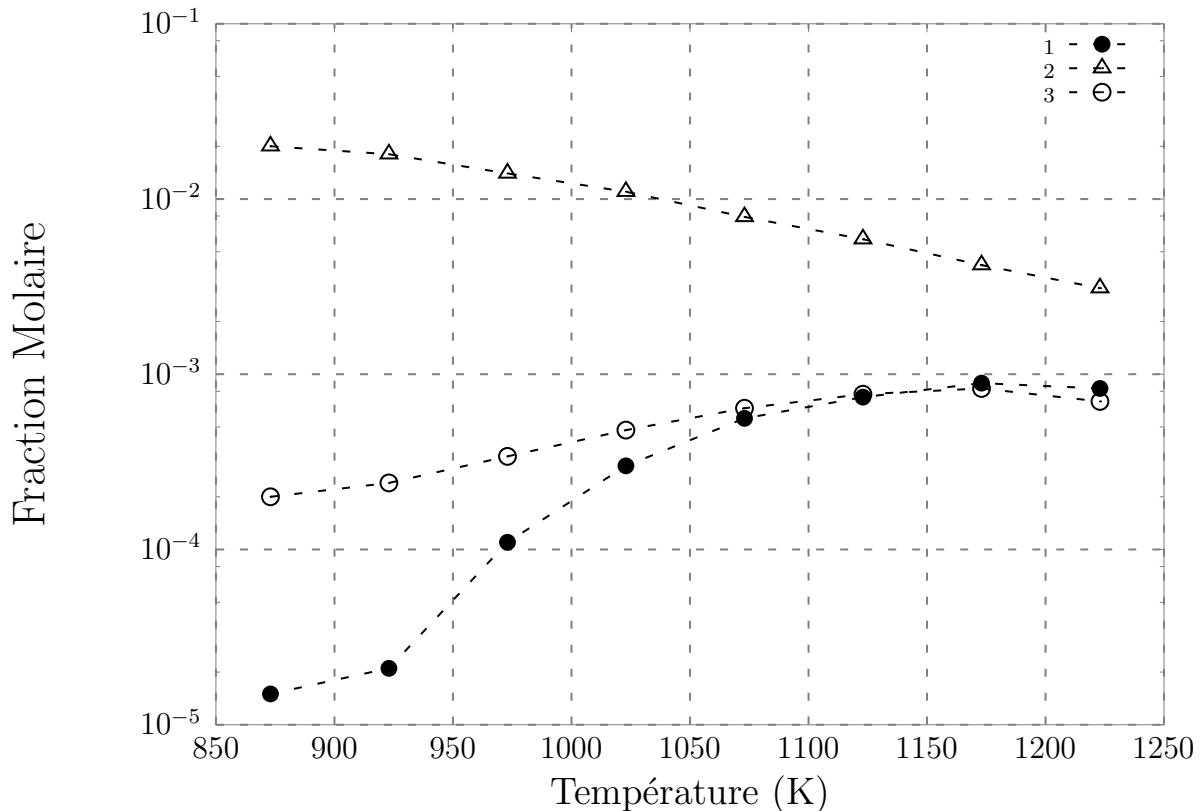
(a) Décomposition de l'acétylène pour des débits de (1) – $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ et (2) – $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.(b) Évolution des fractions de (1) CH_4 (2) C_2H_2 et (3) C_2H_4 avec la température.

FIGURE 2.5 – Évolution de la pyrolyse du C_2H_2 en fonction de la température.

La contribution d'une espèce j au nombre initial dans le mélange d'un type d'atome qui la constitue i peut être calculée selon l'Équation 2.7 si le système peut être considéré comme dilué. Dans cette expression $n_{i,j}$ désigne le nombre d'atomes i de l'espèce j et x_j sa fraction molaire. Comme C_2H_2 est la seule source d'atomes de carbone, on détermine aisément la valeur de $c_{\text{C,C}_2\text{H}_2}$ à l'entrée du réacteur. En plus de cette valeur, on peut calculer la contribution de chaque espèce mesurée à la sortie du réacteur à la « localisation » du carbone sur ces espèces.

$$c_{i,j} = n_{i,j}x_j \quad (2.7)$$

De cette façon, on définit dans l'Équation 2.8 la grandeur Ψ qui rend compte de la contribution de chaque espèce à la sortie du réacteur à la localisation des atomes de carbone. Le même raisonnement s'applique aussi avec l'hydrogène.

$$\Psi_{i,j} = \frac{n_{i,j}x_j}{n_{i,\text{C}_2\text{H}_2}x_{\text{C}_2\text{H}_2}} \quad (2.8)$$

À partir des apports en carbone et en hydrogène de chaque espèce, il est possible de réaliser un bilan de matière. Dans la Figure 2.6 CT désigne le carbone total identifié à la sortie du réacteur. Comme le système n'est composé que d'hydrocarbures, ce carbone total est la fraction de carbone qui se localise dans les trois hydrocarbures à moins de 3 atomes de carbone détectées, soit CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 . On vérifie, par exemple, que dans la plage de température typique pour la cémentation/carbonitruration (1173-1223K) il reste moins de 30% de carbone sous forme d'hydrocarbures légers pour le temps de séjour considéré. Environ 70-80% du carbone se trouve sous forme d'hydrocarbures plus lourds ou de suies non mesurés. La courbe HC fournit l'évolution de la fraction d'atomes d'hydrogène situés dans des molécules d'hydrocarbures légers. On observe que le rapport C/H augmente dans la plage de températures étudiée, ce qui implique une réduction des insaturations dans les hydrocarbures.

Comme l'hydrogène a aussi été mesuré indépendamment des hydrocarbures, il est possible d'établir son bilan total. HH désigne la fraction d'atomes d'hydrogène sous forme de H_2 et si l'on somme cette quantité à HC, la courbe HT peut être tracée. Contrairement au carbone, à haute température la localisation de l'hydrogène est presque complètement connue. Selon Benziger[11] le ratio C/H est souvent employé dans des calculs d'équilibre pour des hydrocarbures. Selon les ratios identifiés, on peut supposer le type d'espèce

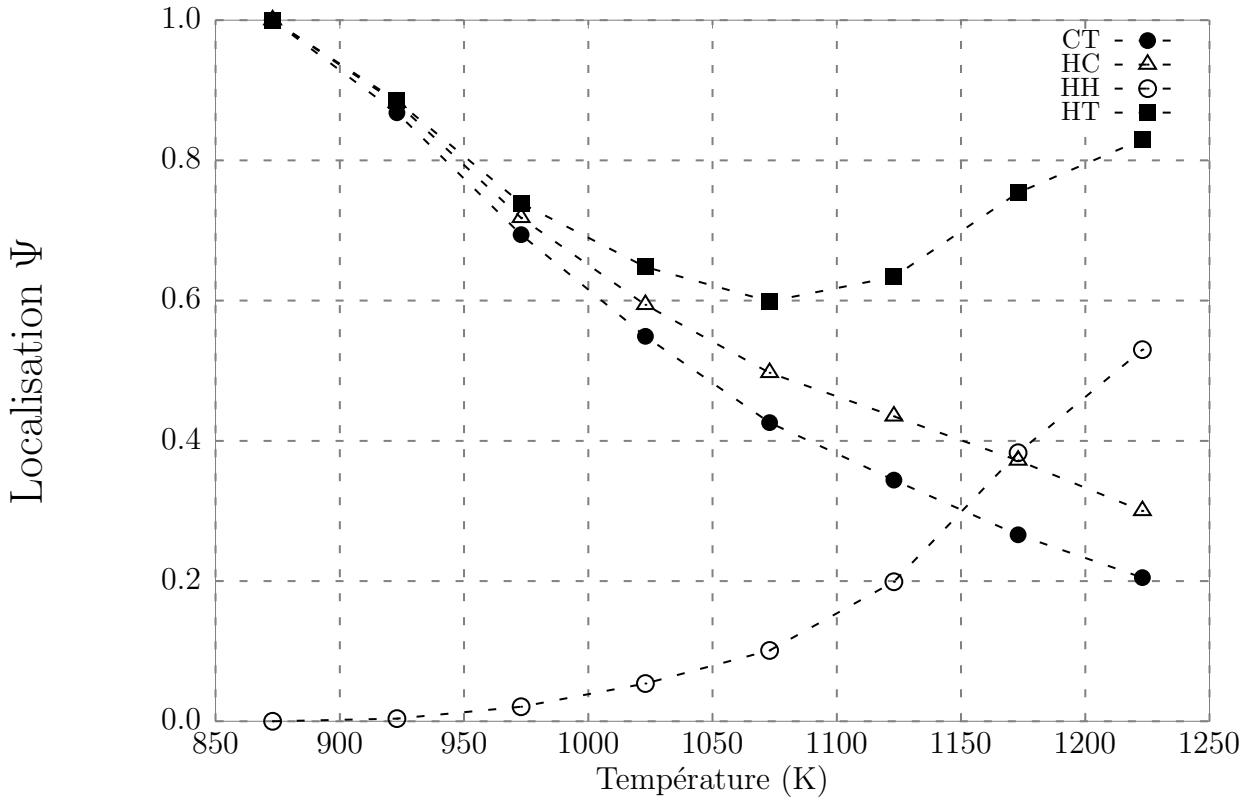


FIGURE 2.6 – Fractions atomiques de carbone et d’hydrogène mesurées en fonction de la température. Débit de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

formée. À partir de cela, la courbe correspondante peut être tracée pour ce ratio spécifique dans toute la plage de températures étudiée.

La Figure 2.7 présente le ratio C/H en fonction de la température. Cette figure ne permet pas des inférences directes sur le mécanisme de décomposition de l’acétylène en raison du fait que la DTS est aussi modifiée par la température. Cependant, elle permet l’identification du type majoritaire d’hydrocarbure « non-localisé » en fonction de la température. Par exemple, sur plus de 200 espèces présentes dans le modèle cinétique compilé par Norinaga[41], à peine une dizaine d’entre elles possèdent un ratio C/H , à savoir ceux de la famille du coronène. La majorité des composants aromatiques légers se situe entre 1 et 2. Le benzo(a)pyrene présente $C/H = 1,67$. Les ratios au-delà de 3 représentent des radicaux riches en carbone (C_3H , C_6H , etc.) ou des dépôts de carbone issus de la pyrolyse. On observe qu’au-delà de 1150K, ce ratio monte rapidement, condition pour laquelle la pollution du four et la formation de dépôts est favorisée.

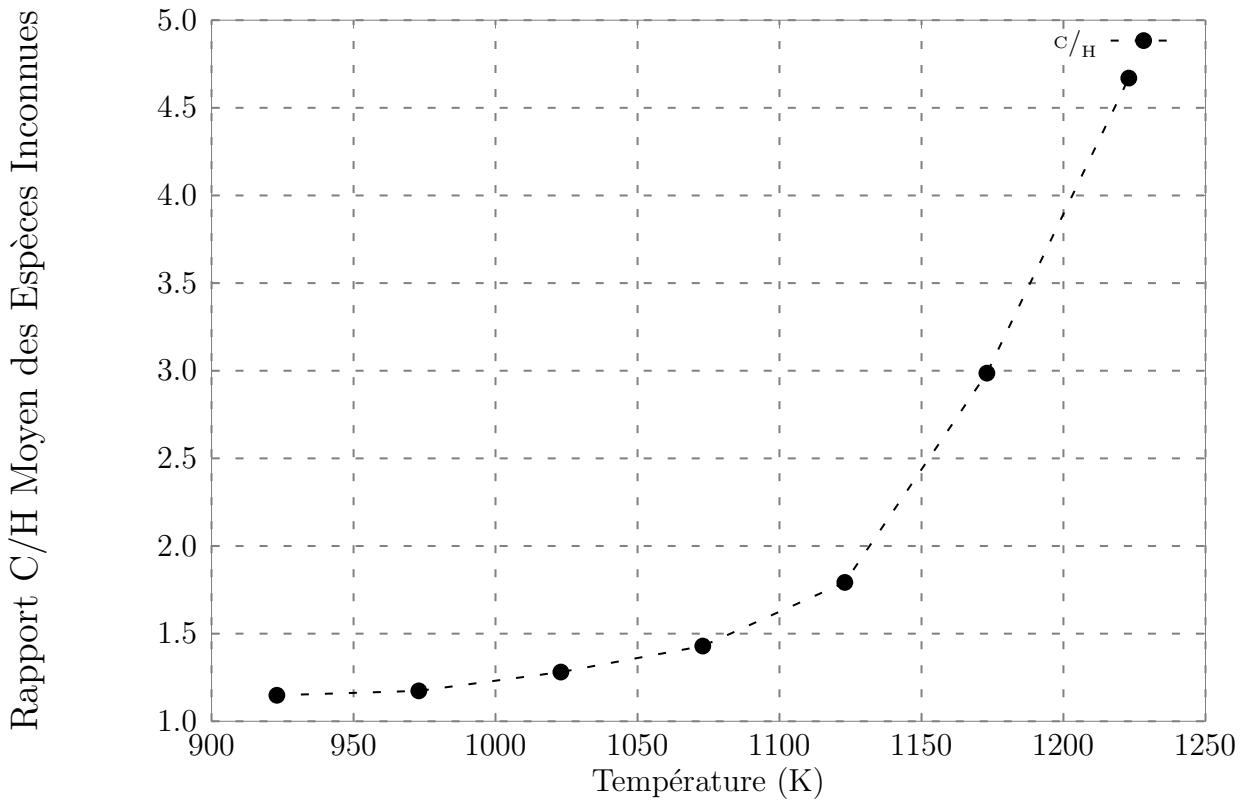


FIGURE 2.7 – Rapport entre les fractions atomiques de carbone et d’hydrogène non-détectées. Débit de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

2.4 Étude Expérimentale de la Carbonitruration

Cette section présente les traitements thermochimiques conduits à la pression atmosphérique en utilisant des atmosphères classiques $\text{CO} + \text{H}_2$ et/ou NH_3 . Pour étudier les interactions C–N dans γ , des traitements de (i) cémentation, (ii) carbonitruration et (iii) nitruration ont été réalisés. Les sommes des prises de masse des traitements de cémentation et de nitruration sont comparées avec celles mesurées en carbonitruration. Les profils de diffusion pour chaque cas ont été simulés avec *Dictra*[10] et sont comparés aux profils obtenus par microanalyse chimique. Au final, la réponse métallurgique de chaque alliage sera présentée sous forme de profils de dureté et de microstructures obtenues.

Tous les traitements décrits dans cette section ont été effectués à une température de 1173K et l’atmosphère inerte employée pendant les mises en température est un mélange contenant $\text{N}_2 + 0.20 \text{ H}_2$ avec un débit total de $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$. Les enrichissements en carbone ont été réalisés à partir de l’atmosphère décrite dans le Tableau 2.2 et ceux en

azote à partir de celle fournie dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.2 – Atmosphère carburante.

N ₂	CO	H ₂	Débit Total
40%	20%	40%	500 cm ³ ·mn ⁻¹

Tableau 2.3 – Atmosphère nitrurante.

H ₂	N ₂	NH ₃	Débit Total
72%	24%	4%	415 cm ³ ·mn ⁻¹

À l'aide de l'Équation 1.5 et des expressions complémentaires présentées dans la Section 1.2 la température de point de rosée pour l'atmosphère carburante a été calculée pour les deux alliages^{vii}. Cela nous conduit à une valeur de l'ordre de 258K (-15°C) dans les deux cas, étant que donné que l'équilibre est faiblement influencé par les éléments d'alliage présents. Si l'on suppose satisfaite la condition de saturation de surface appliquée pour ce calcul, il est possible de suivre la température de point de rosée pendant les phases d'enrichissement en carbone des alliages.

La composition présentée dans le Tableau 2.3 représente la composition à l'entrée du réacteur. L'approche de pseudo-équilibre présentée dans la Section 1.2 s'applique dans ce cas. À partir de l'Équation 1.6 on vérifie qu'il reste environ une fraction molaire de 0,5% en ammoniac pour apporter de l'azote au matériau (entrée 4% en NH₃). L'Équation 1.7 permet le calcul de l'activité en azote dissous dans l'austénite en équilibre avec cette atmosphère, ce qui est ensuite transformé en fraction massique en azote à l'aide du logiciel *Thermocalc*[10]. La démarche inverse peut être appliquée pour corriger la concentration à l'entrée du réacteur.

Les durées d'enrichissement pour les deux alliages se trouvent dans les Tables 2.4 et 2.5. La carbonitruration a été conduite de façon à ce que le temps de diffusion du carbone reste le même que pour la cémentation. Les durées de traitement ont été choisies de

vii. Le lecteur est invité à consulter la référence [18] pour les détails du calcul et les différentes approches utilisées pour le contrôle des atmosphères carburantes.

façon à produire des profils en carbone similaires dans les deux alliages après la période d'enrichissement. Dans les traitements de cémentation et de carbonitruration, la durée totale de diffusion de carbone reste constante. Le traitement de nitruration pendant 3 heures permet d'atteindre la profondeur d'enrichissement en azote visée, comme cela sera mis en évidence avec des simulations conduites avec *Dictra*[10] plus loin dans ce chapitre.

Tableau 2.4 – Traitements thermochimiques conduits à la pression atmosphérique pour la nuance 16NiCrMo13.

	Enrichissement en carbone	Diffusion de carbone à Flux Nul	Enrichissement en azote
Carbonitruration	2 heures	1 heure	3 heures
Cémentation	2 heures	4 heures	-
Nitruration	-	-	3 heures

Tableau 2.5 – Traitements thermochimiques conduits à la pression atmosphérique pour la nuance 23MnCrMo5.

	Enrichissement en carbone	Diffusion de carbone à Flux Nul	Enrichissement en azote
Carbonitruration	2 heures	-	3 heures
Cémentation	2 heures	3 heures	-
Nitruration	-	-	3 heures

Les profils de durcissement des deux alliages ont été évalués pour trois conditions de post-traitement pour chaque traitement effectué : (i) l'alliage dans l'état obtenu après traitement et trempe, (ii) l'alliage traité, trempé puis soumis au passage par le froid^{viii} et revenu de 69 heures à 453K et (iii) idem mais avec un revenu de 18 heures à 573K. Les échantillons ont été polis d'abord au papier de verre jusqu'à la résolution 2400mesh puis

viii. Azote liquide (77K).

ensuite avec une suspension abrasive de diamant. Finalement, une attaque au Nital 5% a été réalisée pour mieux révéler les phases en présence.

2.5 Réponse Métallurgique de l'Alliage 16NiCrMo13

On retrouve Figure 2.8 les filiations de dureté obtenues pour la nuance 16NiCrMo13 après nitruration, cémentation et carbonitruration, les trois traitements ayant été suivis par une trempe à l'huile. Les traitements de cémentation et carbonitruration ont conduit à des filiations de dureté semblables. L'écart de dureté en fond de couche s'interprète par les différences entre les teneurs en carbone obtenues lors des deux essais, ce qui a été mis en évidence par microanalyse chimique dans la Figure 2.9 : un enrichissement en carbone légèrement plus important a été obtenu par cémentation. L'allure des filiations est en bon accord avec les profils de diffusion de carbone et/ou d'azote visés.

Le durcissement après trempe pour la carbonitruration est le résultat de la transformation martensitique induite par la présence de carbone et d'azote dissous dans la matrice austénitique à la température de traitement, le deuxième élément étant en quantités relativement faibles (Figure 1.6a). Dans le cas de la nitruration, seul l'azote en solution solide et précipité est le responsable du durcissement de la matrice. La Figure 2.11a présente la microstructure de l'alliage 16NiCrMo13 obtenue après carbonitruration suivi d'une trempe à l'huile. Cette figure met en évidence des nitrures précipités (points gris-noirs) dans la matrice martensitique. Leur faible densité est liée à la fraction massique totale de 0,35% en azote obtenue après traitement. À côté, Figure 2.11b montre les différentes régions formées après carbonitruration, comme cela est présenté ci-après.

Après revenu à 453K (R1 dans la Figure 2.10) et à 573K (R2 dans la Figure 2.10), l'alliage présente une réponse équivalente en durcissement pour la carbonitruration et pour la cémentation. Le traitement à 453K pendant 69 heures produit une chute de dureté d'environ 75HV0.3 en surface. À plus haute température pendant une durée plus courte (18 heures à 573K), cette valeur est de l'ordre de 125HV0.3, soit un gain effectif de dureté en surface d'environ 150HV0.3 par rapport au matériau non-traité.

La Figure 2.12 présente les microstructures obtenues après le revenu à 573K pendant 18 heures pour l'alliage 16NiCrMo13 carbonitruré. Le profil microstructural obtenu correspond à les duretés mesurées : une zone avec une importante précipitation de carbures

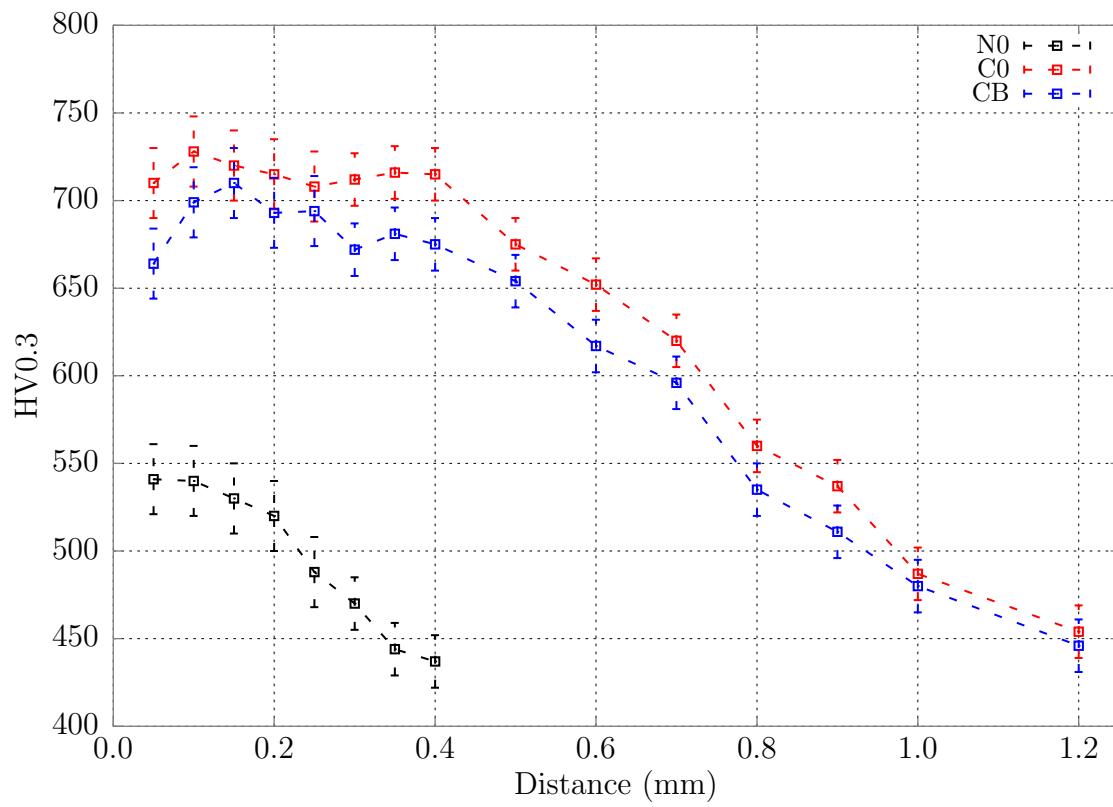


FIGURE 2.8 – Filiations de dureté pour les trois traitements thermochimiques suivis de trempe pour l'alliage 16NiCrMo13 après N0 – nitruration, C0 – cémentation et CB – carbonitruration.

et de nitrures apparaît près de la surface, produisant un durcissement important^{ix} et est suivi d'une zone de transition jusqu'à $1000\mu m$ où l'on trouve une microstructure qui se rapproche de celle du matériau non-traité trempé. Les microstructures obtenues à partir du revenu à 473K et observées au microscope optique ne peuvent pas être différencieres de celles présentées dans la Figure 2.12^x.

ix. Il faut noter que les carbures sont formés lors du revenu et les nitrures sont précipités dans l'austénite pendant l'enrichissement du matériau en azote – voir Figure 2.11a.

x. Dans une prochaine étape, l'étude par MEB permettra une distinction plus précise entre les microstructures obtenues

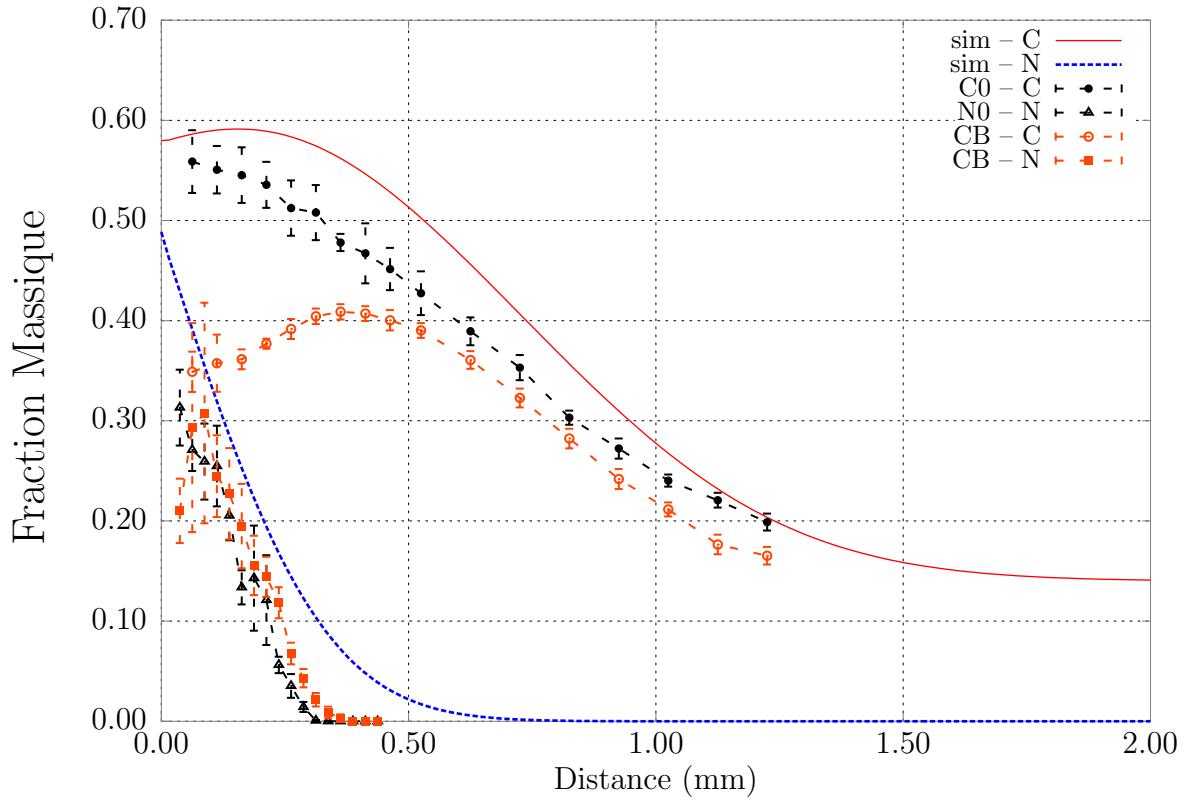


FIGURE 2.9 – Profils de diffusion en carbone et en azote mesurés dans l'alliage 16NiCrMo13 après C0 – cémentation, N0 – nitruration et CB – carbonitruration.

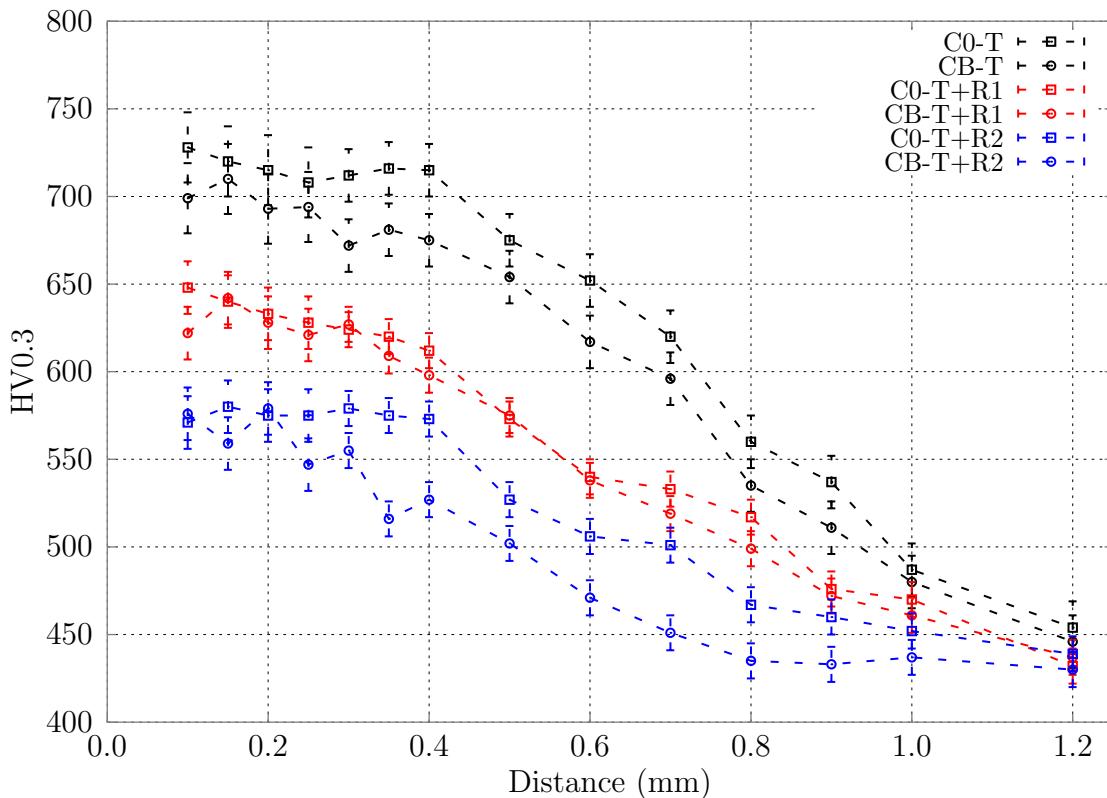


FIGURE 2.10 – Comparaison des filiations de dureté pour CB – carbonitruration et C0 – cémentation de l'alliage 16NiCrMo13.

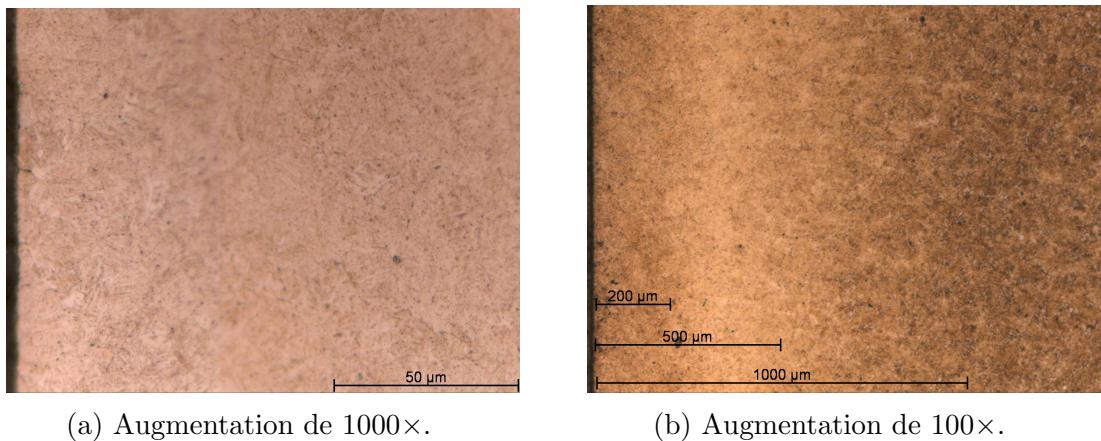


FIGURE 2.11 – Coupes transversales de l'alliage 16NiCrMo13 carbonitruré et trempé à l'huile.

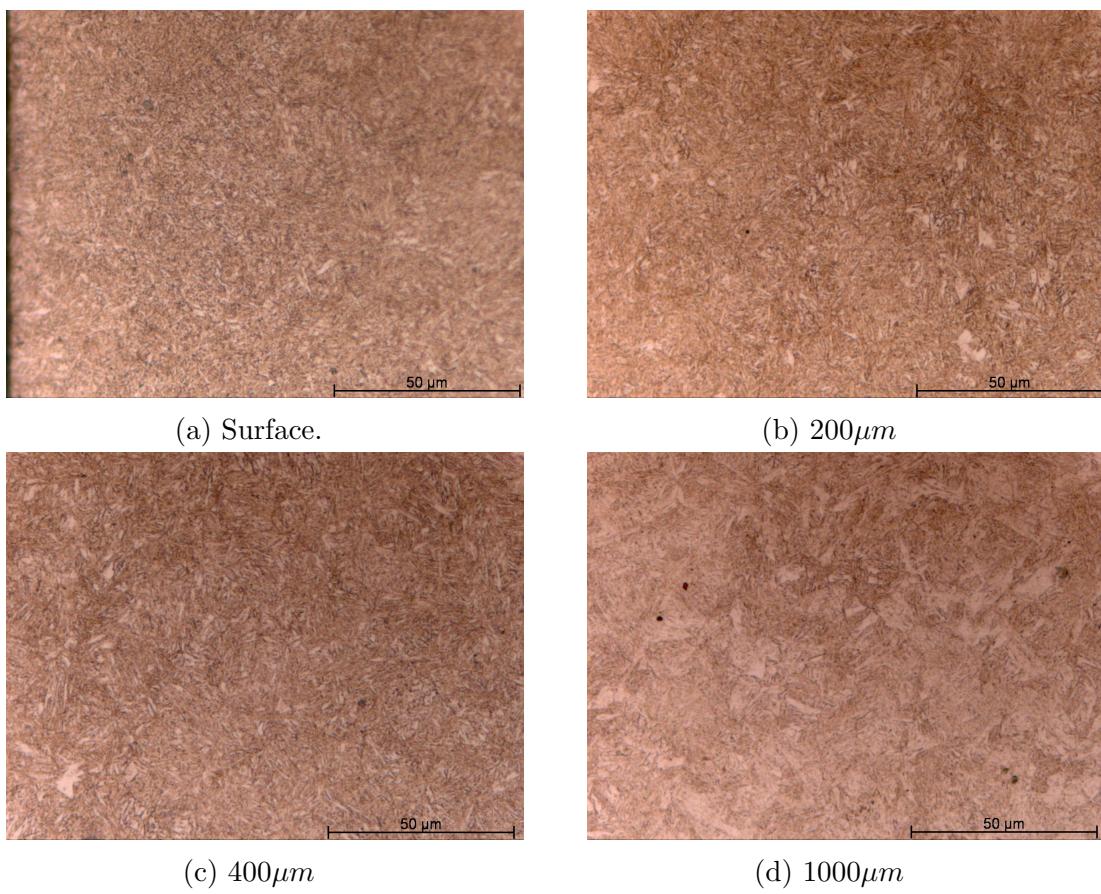


FIGURE 2.12 – Coupes transversales de l'alliage 16NiCrMo13 carbonitruré en fonction de la distance à la surface après revenu à 573K pendant 18 heures. Zoom de 1000×.

Contrairement à la réponse globale obtenue après carbonitration, pour la nitru-

ration Figure 2.13 on observe que le rôle de la durée du traitement de revenu est plus importante celui de la température sur la cinétique de décroissance de la dureté dans les conditions choisies. Dans le cas de la nitruration, l'alliage 16NiCrMo13 conserve sa dureté d'après trempe même après un revenu à 573K pendant une durée de 18 heures, mais présente une chute de dureté pour des traitements plus longs même à plus basse température (revenu R2). La décarburation pendant la nitruration du matériau non-enrichi en carbone est négligeable par rapport de ce qui a été observé pour la carbonittruration Figure 2.9.

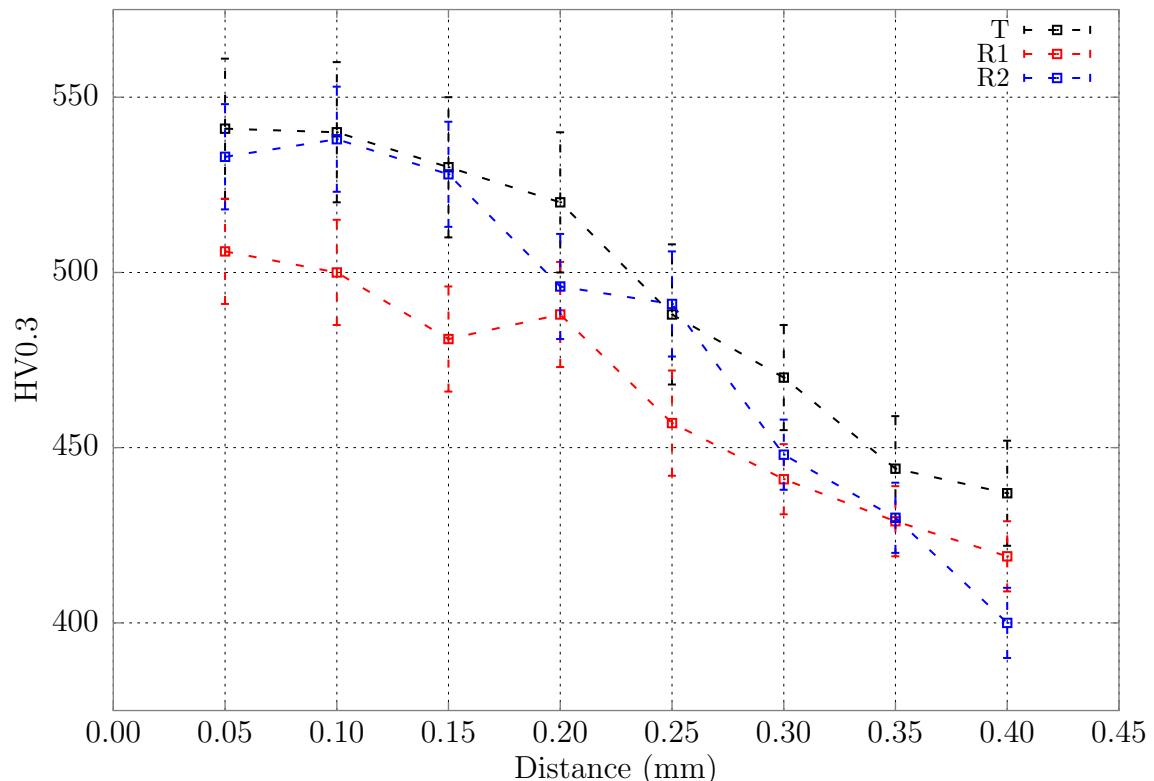


FIGURE 2.13 – Filiations de dureté mesurées dans un échantillon nitruré de l'alliage 16Ni-CrMo13 après T – trempe, R1 – revenu à 453K pendant 69 heures et R2 – revenu à 573K pendant 18 heures.

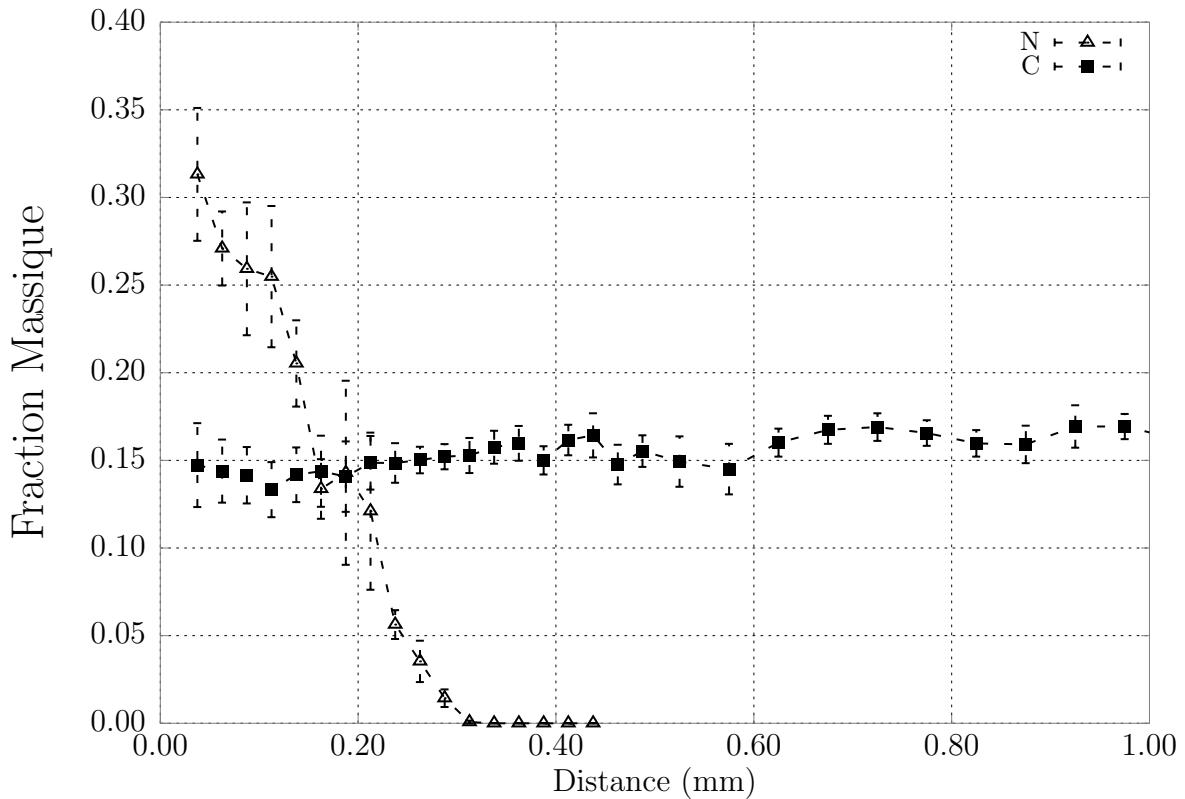


FIGURE 2.14 – Profils de diffusion en carbone et en azote mesurés dans un échantillon nitruré de l'alliage 16NiCrMo13.

2.6 Réponse Métallurgique de l'Alliage 23MnCrMo5

Pour l'alliage 23MnCrMo5, le fait d'être parvenu à reproduire fidèlement les profils de carbone par carbonitruration et par cémentation a permis d'obtenir des filiations de dureté précises et présentées dans la Figure 2.8. Ils se superposent dans toute la profondeur d'enrichissement. Figure 2.16 fournit les profils en carbone pour les traitements de cémentation et carbonitruration. La superposition des profils en carbone de l'alliage une fois cémenté et une fois carbonitruré confirme l'hypothèse d'une interaction répulsive faible entre carbone et azote lors de l'introduction des éléments d'alliage qui favorisent la précipitation de carbures et de nitrures. L'appauvrissement en carbone s'explique par la décarburation seulement, et n'est pas liée à l'interaction répulsive avec l'azote à l'état solide : les profils en fond de couche se superposent.

L'important enrichissement en azote par rapport à la teneur visée a produit une réponse en dureté importante après revenu, tel qu'on peut le voir sur la Figure 2.18.

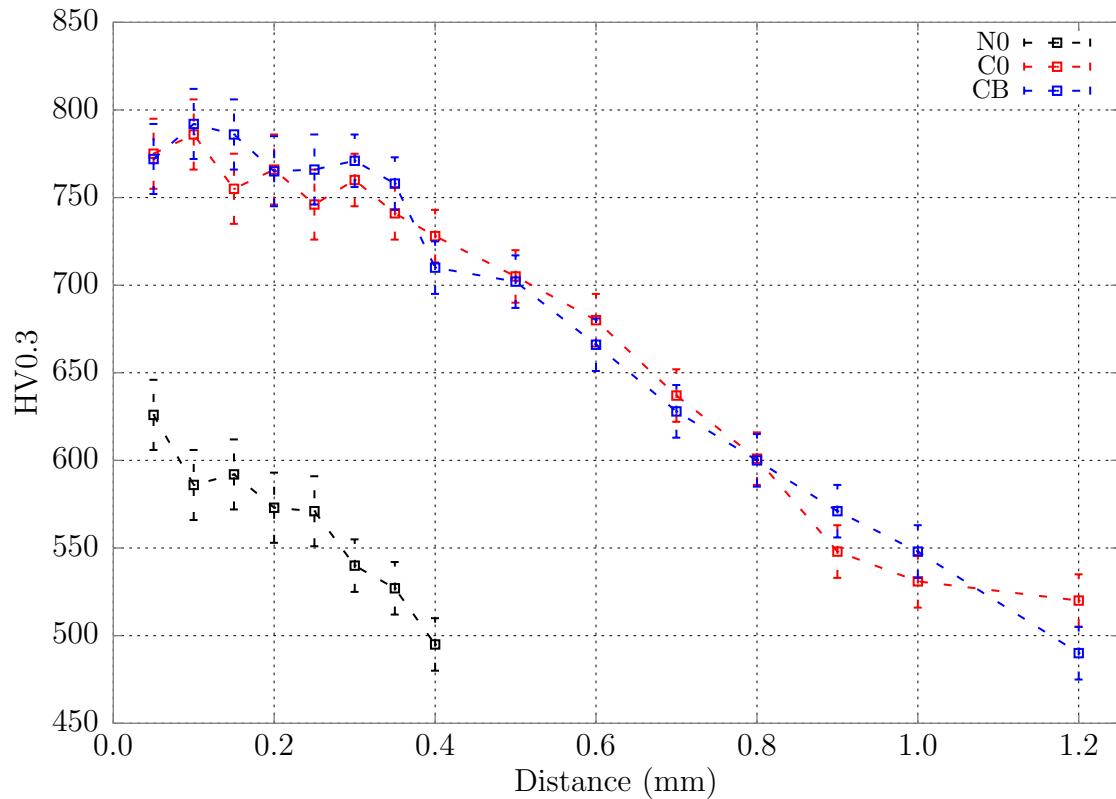


FIGURE 2.15 – Filiations de dureté pour les trois traitements thermochimiques suivis d'une trempe pour l'alliage 23MnCrMo5 après N0 – nitruration, C0 – cémentation et CB – carbonitruration.

Le gain de dureté dans ce cas est de 230HV0.3 après revenu à 573K par rapport au matériau non-traité. Le teneur en azote obtenue a produit une précipitation de nitrides apparemment sphériques sur une profondeur équivalente à la zone enrichie en azote Figure 2.17. Dans ce cas, on observe une forte précipitation liée au fait que le profil arrive à une fraction massique de 0,90% en azote près de la surface. La dispersion homogène implique une précipitation inter- et intra-granulaire : en revanche, sur Figure 2.21, la nitruration de l'alliage 23MnCrMo5 sans enrichissement préalable en carbone produit un réseau de nitrides aux anciens joints de grain austénitiques même pour une plus faible teneur en azote (0,60% en poids) dans le matériau seulement nitruré.

Néanmoins, les duretés mesurées dans ce cas ne peuvent pas être uniquement liées à la dureté de la martensite formée, car elles résultent d'une « moyenne globale » entre la matrice martensitique et des nitrides (du type MN).^{xi}

xi. Ce type de réponse peut être dans certains cas intéressant pour la résistance à l'usure par des abrasifs, mais ne présente probablement aucun intérêt pour l'amélioration de la résistance à la fatigue, et

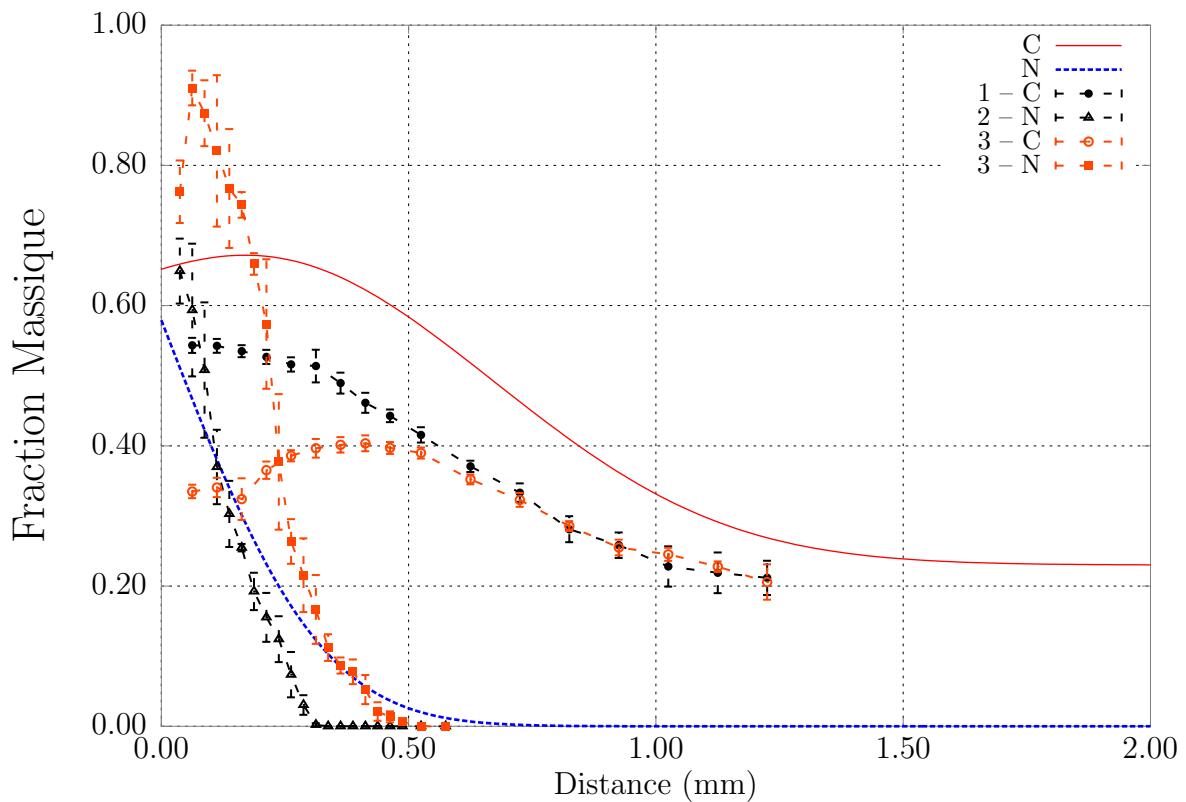


FIGURE 2.16 – Profils de diffusion en carbone et en azote mesurés dans l'alliage 23Mn-CrMo5 après C0 – cémentation, N0 – nitruration et CB – carbonitruration.

La dureté de trempe après nitruration n'est pas conservée dans l'alliage 23Mn-CrMo5 après revenu, ce qui peut être lié à la plus forte teneur en carbone de l'alliage. Le phénomène mérite encore quelques clarifications. La Figure 2.20 met en évidence la décarburation produite pendant la nitruration. Dans ce cas, la décarburation est plus évidente que celle observée avec l'alliage 16NiCrMo13 - Figure 2.14 en raison du gradient en carbone plus important qui existe entre le matériau et l'atmosphère.

s'avèrerait même certainement indésirable en raison des multiples interfaces matrice-nitrure formées.

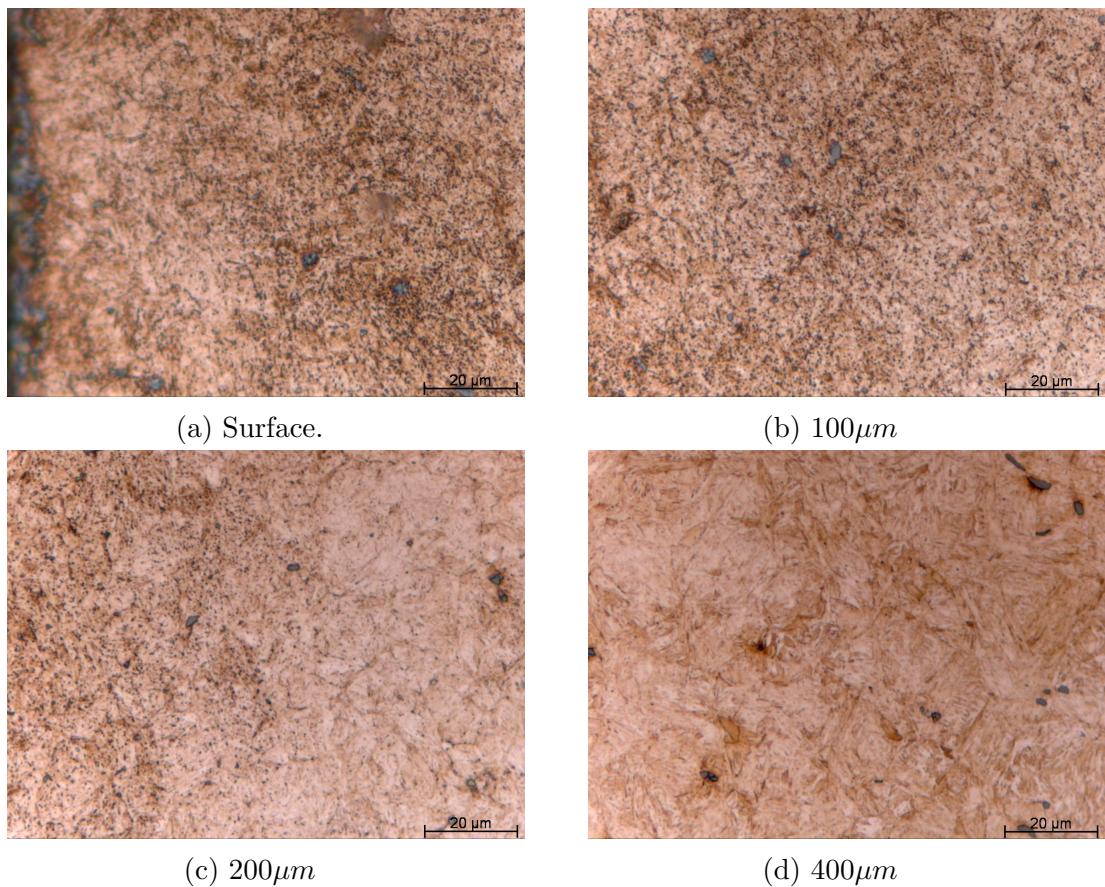


FIGURE 2.17 – Coupes transversales de l'alliage 23MnCrMo5 carbonitruré (après trempe à l'huile) en fonction de la distance à la surface. Zoom de 1250×.

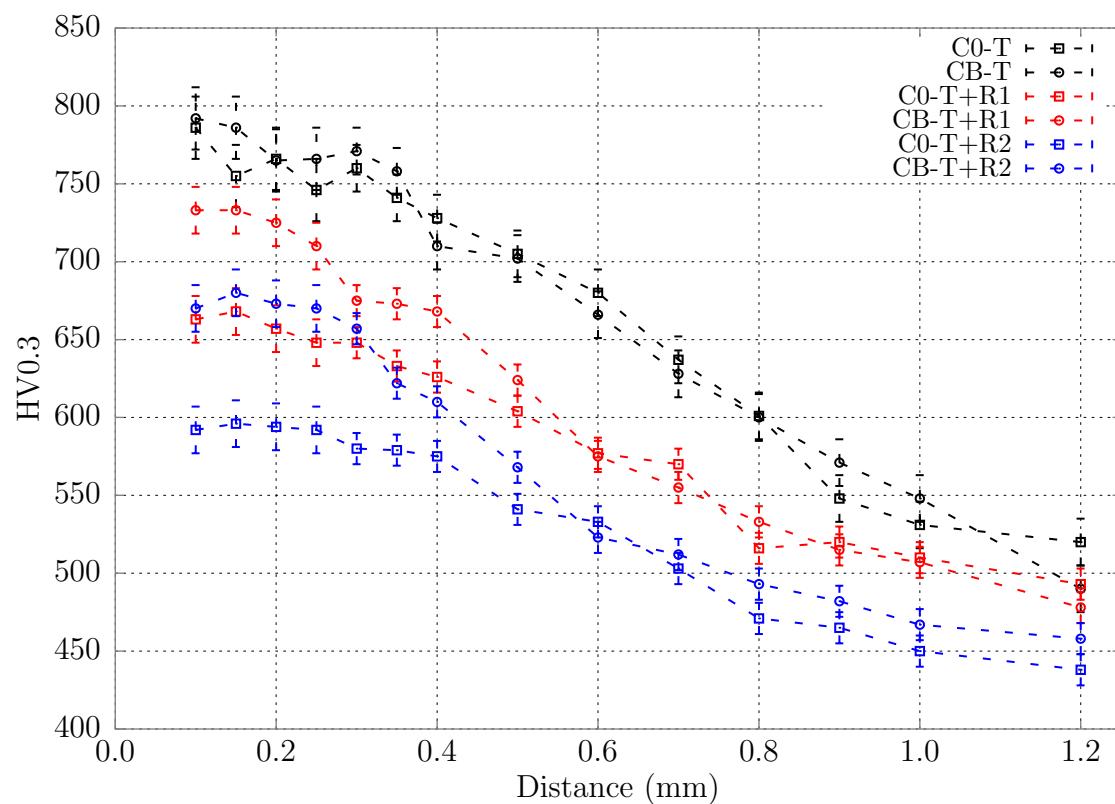


FIGURE 2.18 – Comparaison des filiations de dureté pour CB – carbonitruration et C0 – cémentation de l'alliage 23MnCrMo5.

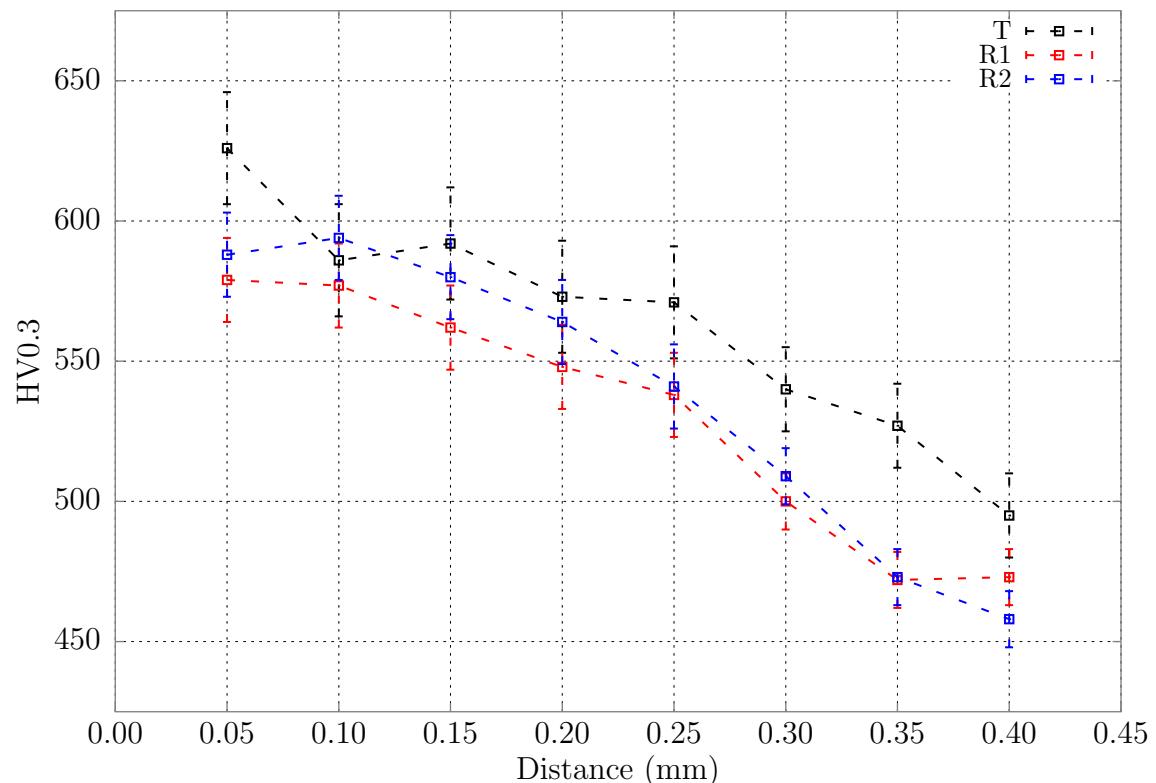


FIGURE 2.19 – Profils de diffusion en carbone et en azote mesurés dans un échantillon nitruré de l'alliage 23MnCrMo5 après T – trempe, R1 – revenu à 453K pendant 69 heures et R2 – revenu à 573K pendant 18 heures.

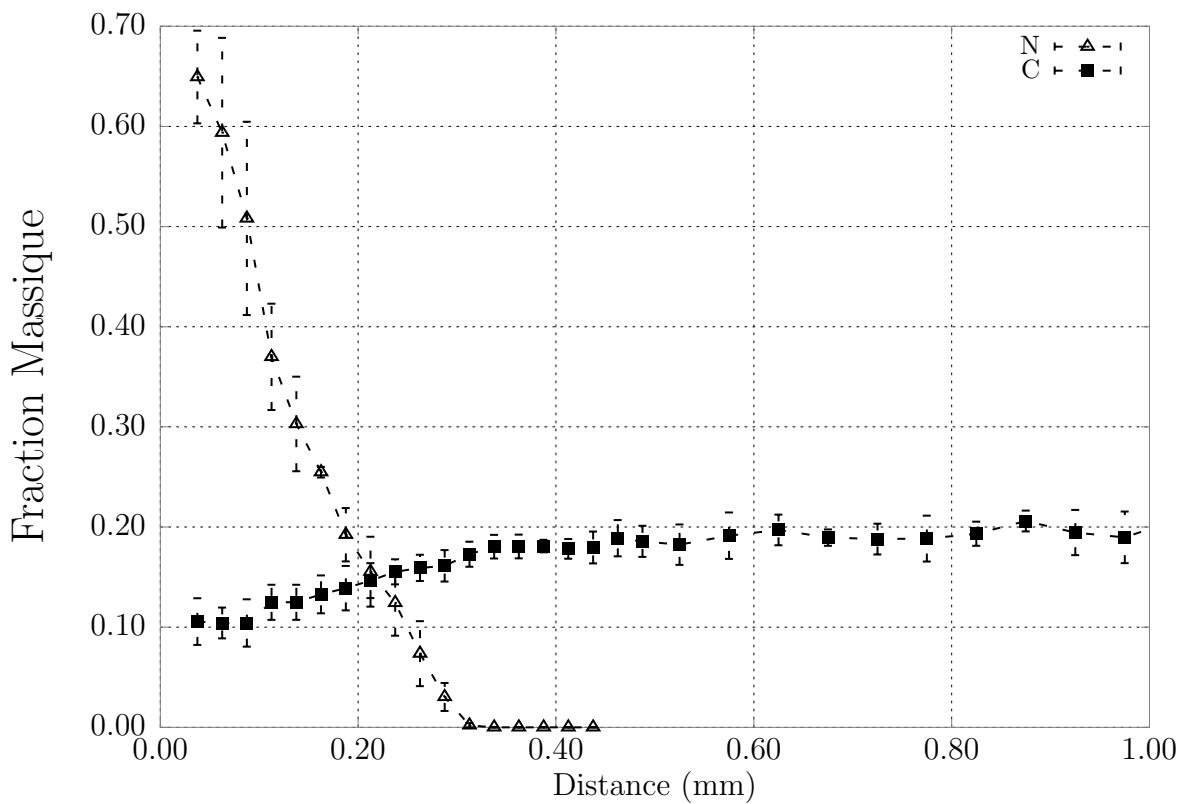


FIGURE 2.20 – Profils de diffusion en carbone et en azote mesurés dans un échantillon nitruré de l'alliage 23MnCrMo5.

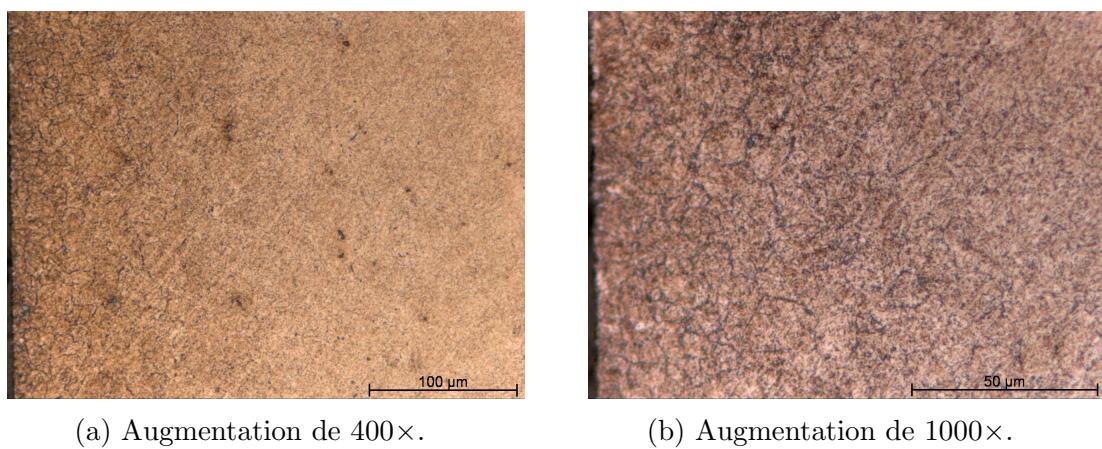


FIGURE 2.21 – Coupes transversales de l'alliage 23MnCrMo5 (b) nitruré.

2.7 Prise de Masse

Si l'on suppose que la densité ρ des couches traitées reste constante et que la fraction massique des éléments interstitiels reste faible ($y_C \ll 1$, $y_N \ll 1$ et $y_{C+N} \ll 1$), on peut utiliser l'Équation 2.9 pour estimer la prise de masse de l'échantillon en connaissant le profil des fractions massiques des éléments interstitiels $y_i(x)$ en fonction de la profondeur enrichie d . Dans cette expression $y_{i,0}$ désigne la fraction massique initiale de l'élément considéré. Les prises de masse calculées à partir des profils théoriques présentés Figures 2.9 et 2.16 sont comparées aux données expérimentales issues des Tableaux 2.6 et 2.7 pour les nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5, respectivement.

$$\sigma = \rho \int_0^d (y_i(x) - y_{i,0}(x)) dx \quad (2.9)$$

Le suivi des prises de masse par unité de surface des échantillons a été réalisé pour vérifier l'additivité ou non des traitements de cémentation et de nitruration austénitique en les considérant comme des étapes indépendantes lors de la carbonitruration. Cette approche vise à montrer que pour les alliages étudiés, on peut négliger les interactions carbone-azote dans l'austénite^{xii} ce qui permet, par exemple, de modéliser la diffusion plus simplement, sans devoir prendre en compte l'approche thermodynamique généralisée d'Onsager. Cela a déjà été partiellement montré dans les Sections 2.5 et 2.6.

Les résultats montrent une prise de masse toujours inférieure à la valeur simulée en considérant la concentration en surface constante. Cela signifie tout d'abord que la condition à la limite fixée n'est pas strictement vérifiée dans le réacteur employé, en raison notamment du couplage hydrodynamique-cinétique qui a lieu dans ce cas. L'écart plus prononcé pour la carbonitruration s'explique par la décarburation pendant le traitement, ce qui a déjà été évoqué à la Section 2.8.

xii. Les interactions sont considérées comme négligeables pour la diffusion, mais nous les prenons en compte naturellement pour ce qui a trait à la réponse mécanique et métallurgique des matériaux.

Tableau 2.6 – Comparaison des prises de masse pour la nuance 16NiCrMo13.

Traitement	Prise de masse Mesurée	Prise de masse Équation 2.9	Prise de masse Simulée
Carbonitruration	$22,1g \cdot m^2$	$19,7g \cdot m^2$	$32,8g \cdot m^2$
Cémentation	$28,8g \cdot m^2$	$21,0g \cdot m^2$	$25,1g \cdot m^2$
Nitruration	$6,3g \cdot m^2$	$4,3g \cdot m^2$	$7,7g \cdot m^2$

Tableau 2.7 – Comparaison des prises de masse pour la nuance 23MnCrMo5.

Traitement	Prise de masse Mesurée	Prise de masse Équation 2.9	Prise de masse Simulée
Carbonitruration	$29,0g \cdot m^2$	$31,8g \cdot m^2$	$36,3g \cdot m^2$
Cémentation	$20,5g \cdot m^2$	$15,3g \cdot m^2$	$27,1g \cdot m^2$
Nitruration	$8,5g \cdot m^2$	$7,8g \cdot m^2$	$9,2g \cdot m^2$

2.8 Décarburation Pendant la Nitruration

Pour mieux comprendre la décarburation produite lors des étapes de nitruration pendant la carbonitruration, le diagnostic *in situ* de l'atmosphère réactive a été conduit pendant le traitement complet. Ces expériences ont été réalisées avec les mêmes atmosphères que celles présentées précédemment mais avec une température plus élevée lors de l'étape de cémentation (1223K) afin d'obtenir des profils initialement prévus malgré la perte de masse causée par la décarburation. Les traitements ont été réalisés en trois étapes : (i) cémentation à 1223K pendant 1,5 heure, (ii) suivie d'une étape de cémentation en température décroissante pendant 30 minutes jusqu'à 1173K (iii) puis d'une étape de nitruration pendant 3 heures à cette dernière température. Pour obtenir un état de référence, un essai de cémentation a été réalisé avec les mêmes conditions, suivi d'une trempe avant l'étape de nitruration.

Aucun hydrocarbure n'a été détecté pendant la phase d'enrichissement en carbone même à une température supérieure à celle de la nitruration. Cela met en évidence le faible pouvoir décarburant de l'hydrogène moléculaire (et atomique) même en forte quantité (40% en volume). Lors de l'introduction de l'ammoniac, la formation de méthane a été mise en évidence par chromatographie (apparition du pic correspondant dans le chromatogramme). Seul CH₄ a été détecté dans ces conditions expérimentales avec l'équipement employé^{xiii}.

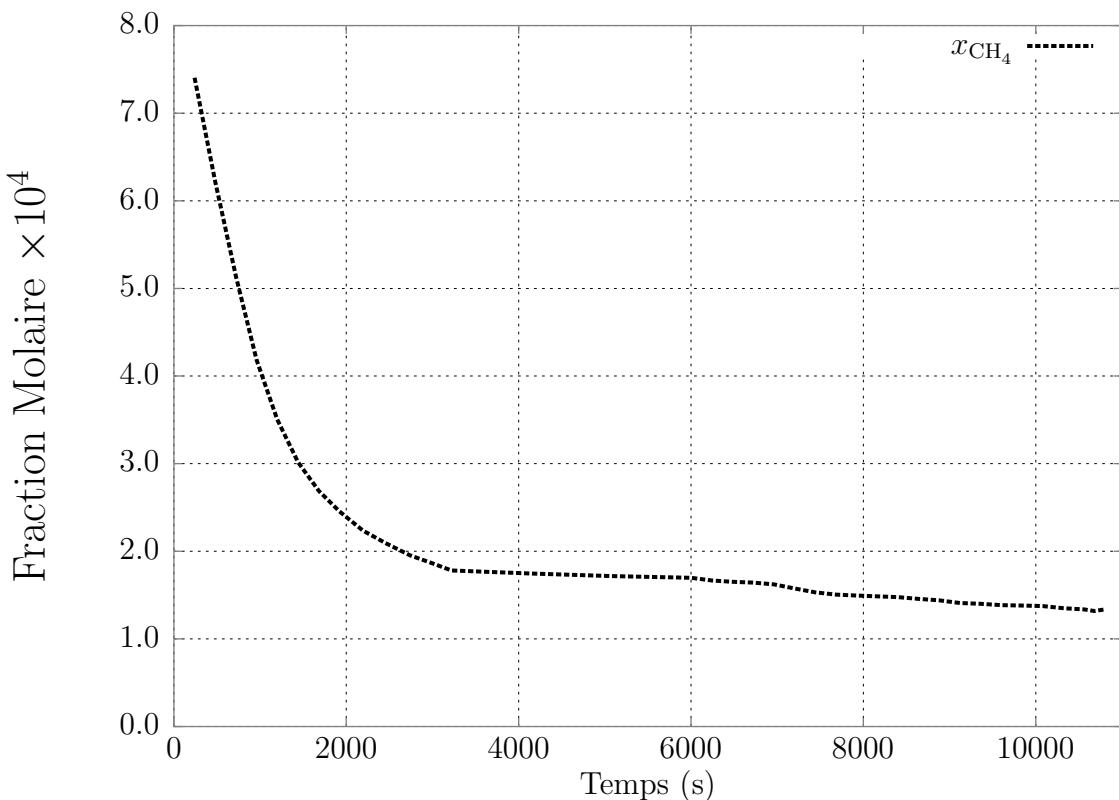


FIGURE 2.22 – Suivi de la fraction molaire du méthane produit par la décarburation pendant l'étape de nitruration d'un traitement de carbonitruration de l'alliage 16NiCrMo13.

La Figure 2.22 présente la fraction molaire de méthane détectée au cours du traitement. Comme la concentration en CH₄ est très réduite par rapport aux espèces majoritaires dans le système, *i.e.* H₂ et N₂, sa masse totale produite pendant le traitement peut être calculée à partir de l'Équation 2.10 qui résulte de la loi des gaz parfaits et de l'hypothèse d'un système dilué. Dans cette expression m_{CH_4} désigne la masse de méthane

xiii. La colonne utilisée permet la détection des hydrocarbures C1-C3, c'est-à-dire avec 1, 2 ou 3 atomes de carbone. La formation uniquement de méthane montre sans ambiguïté que c'est là le seul hydrocarbure qui puisse être formé dans les conditions typiques de nitruration austénitique.

produite entre les instants t_0 et t_{end} , ρ est la densité du gaz et \dot{Q} son débit volumique total.

$$m_{\text{CH}_4} = \rho \dot{Q} \int_{t_0}^{t_{end}} x_{\text{CH}_4}(t) dt \quad (2.10)$$

L'intégration produit une valeur de $6,1mg$ de méthane, soit $4,6mg$ de carbone qui est sorti du matériau. Exprimé en masse par unité de surface traitée, cela représente $5,5g.m^{-2}$ de carbone enlevé du matériau. Si l'on considère que tout ce carbone a été transformé en méthane et que la réaction est première ordre en fonction du carbone dissous dans l'austénite, alors le flux de diffusion en surface doit être en équilibre avec la vitesse de réaction et on a $\vec{J} = -\dot{\omega}_C$.

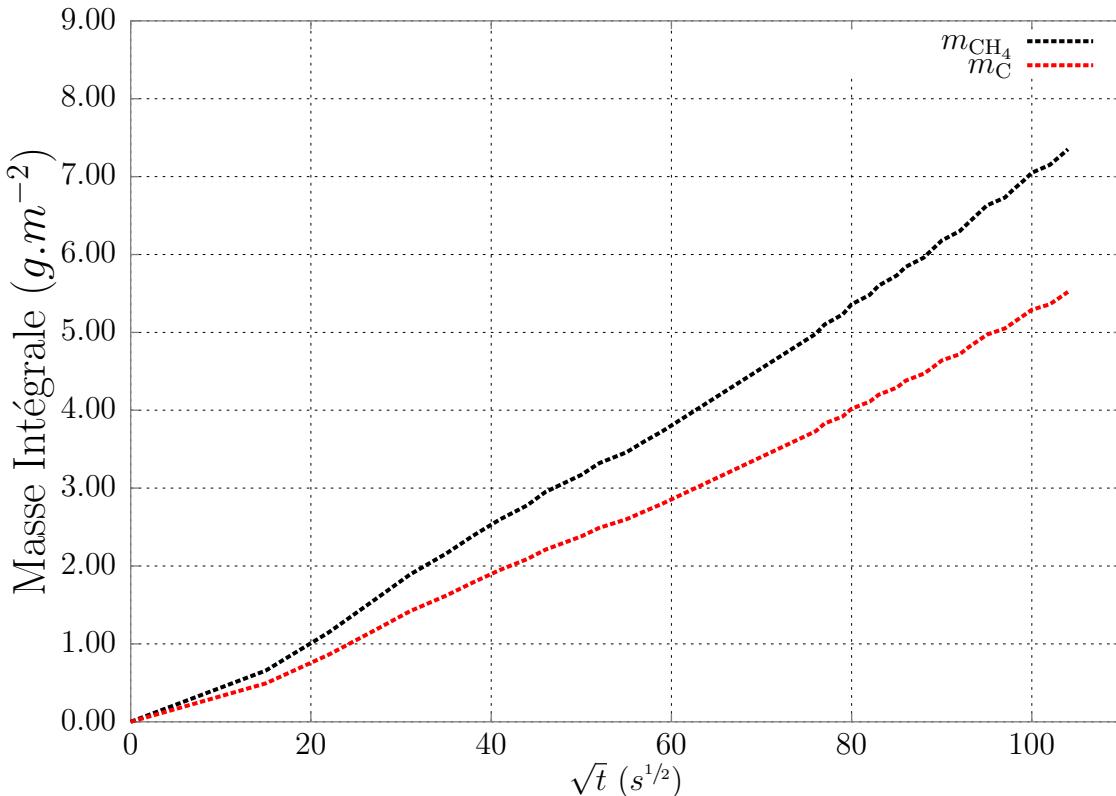


FIGURE 2.23 – Intégrale tracée en fonction de la racine carrée du temps de la masse de méthane produite et de la valeur absolue de la masse de carbone enlevée à l'austénite et obtenue à partir de l'Équation 2.10 avec les données de la Figure 2.22,. Les données sont normalisées à la surface exposée de l'échantillon.

L'allure de ces courbes tracées en fonction de la racine carrée du temps met en évidence le contrôle par diffusion de la production du méthane et par conséquence de la

décarburation^{xiv}. L'écart au comportement idéal dans les $20(s^{1/2})$ initiales est lié au comportement hydrodynamique du réacteur donné par la *DTS* caractéristique des conditions opérationnelles.

2.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche générale permettant d'étudier expérimentalement l'hydrodynamique du réacteur et son couplage avec la cinétique de pyrolyse des hydrocarbures et de l'ammoniac. La méthode consiste à suivre le signal d'un traceur stable en fonction du temps, permettant ainsi la détermination de la distribution du temps de séjour des espèces dans le réacteur. Les expressions dérivées ici nous seront utiles dans les chapitres qui suivent pour l'interprétation des résultats de simulations des réactions chimiques. Le comportement du réacteur dans la gamme de débits comprise entre 250 et $1000\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ reste constant, entre la limite d'un réacteur parfaitement agité et celle d'un réacteur piston.

L'analyse des produits à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gazeuse a montré quels sont les principaux composants présents dans l'atmosphère carburante. Les résultats sont en bon accord avec la littérature[35, 41]. La réponse de la pyrolyse à une augmentation du débit se trouve en bon accord avec les *DTS* mesurées. Pour les conditions typiquement employées dans les traitements de cémentation/carbonitruration, le bilan de matière indique une formation de radicaux riches en carbone responsables du dépôt de suies dans le réacteur.

Finalement, les traitements thermochimiques ont montré l'additivité des étapes de cémentation et de nitruration pendant la carbonitruration. Aucun alliage n'a conservé la dureté obtenue après carbonitruration/cémentation suivie par une trempe à l'huile après le revenu. Pour l'alliage 16NiCrMo13 nitruré seulement, la dureté après trempe a été conservée en surface après le revenu à 573K pendant 18 heures, ce qui n'a pas été mis en évidence pour l'alliage 23MnCrMo5 même pour des teneurs plus importantes en azote.

L'enrichissement excessif en azote a produit une importante précipitation de nitrides dans les anciens joints de grains austénitiques. Ce type de précipitation est indésirable pour la majorité des applications où la durée de vie en fatigue est requise.

^{xiv}. La masse de carbone prélevé du matériau sera comparée aux valeurs issues des profils chimiques après passage des échantillons à la microanalyse chimique.

L'hypothèse de faible interaction répulsive entre le carbone et l'azote dans l'austénite a été confirmée. Il a été montré que la phase de nitruration d'un traitement de carbonitruration ne produit que de la décarburation qui conduit à la formation de méthane. Dans aucune condition le carbone n'a été « poussé » vers le centre des échantillons.

CHAPITRE 3

Thermodynamique et Pyrolyse des Hydrocarbures et de l'Ammoniac

3.1 Introduction

La connaissance précise du comportement de l'atmosphère carburant/nitrurant est fondamentale pour la maîtrise industrielle des procédés thermochimiques. Selon Dulcy[18] « 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 ».

Comme cela a déjà été discuté au cours de ce rapport, 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 surface [18], ce qui pour un matériau donné représente l'optimum possible du transport à l'état solide. Nous avons montré dans la Section 2.2 que le réacteur employé dans l'étude expérimentale se rapproche assez bien du comportement d'un réacteur parfaitement agité, lequel représente la limite optimale d'homogénéité pour l'atmosphère réactive.

Cela nous a conduit à vouloir écrire un chapitre pour 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.

Ce chapitre présente les fondements théoriques de la cinétique chimiqueⁱ pour ensuite décrire les systèmes cinétiques modélisés. Les simulations présentées dans ce chapitre ont été conduites en considérant une approche 0-D. Cette description peut facilement être transposée au cas des réacteurs agités, ce qui requiert des simulations couplées à des mesures hydrodynamiques qui seront conduites dans le Chapitre 2.

3.2 Processus en Phase Gaz

La grande majorité des réactions chimiques ne passe pas par une transformation directe des réactifs en produits. Ces transitions s'opèrent par une série d'étapes intermédiaires aux niveaux atomique et moléculaire. Chacune de ces interactions moléculaires est une réaction dite élémentaire[5, 28]. Un traitement détaillé des fondements physiques de ce sujet est disponible dans les travaux de Henriksen et Hansen[28]. Les réactions élémentaires permettent en général l'expression des lois de vitesse avec des ordres entiers et identiques aux coefficients stoechiométriques des espèces participant à la réaction. Ce type de loi de vitesse est aussi dit élémentaire[21] et les coefficients cinétiques possèdent un sens physiqueⁱⁱ, 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 existants[2–4, 6, 34, 43], en particulier le développement des matrices Jacobiennes analytiques pour établir la solution du problème à la manière à Tchem[6]. 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 grands écarts 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 implicite[15].

Soit \mathbf{g} le vecteur des inconnues d'un système cinétique, comprenant les variables thermodynamiques et les concentrations des espèces. De manière discrète, on peut écrire les vitesses de variation dans le temps pour ces variables avec l'Équation 3.1. Dans cette expression h désigne l'intervalle de temps sur lequel la discréttisation est faite et $\dot{\mathbf{g}}$ les

i. Dans cette version préliminaire seulement en phase homogène.

ii. Voir par exemple Henriksen et Hansen[28] – Part 1.

dérivées premières de \mathbf{g} par rapport au temps. Le choix de prendre la dérivée à l'instant $n + 1$ vient du fait que l'on décide d'employer une méthode implicite.

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \frac{\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n}{h} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h\dot{\mathbf{g}}_{n+1} \quad (3.1)$$

Les valeurs de $\dot{\mathbf{g}}_{n+1}$ ne sont pas connues. On peut les estimer en utilisant un développement limité au premier ordre :

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \dot{\mathbf{g}}_n + \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|_n \cdot (\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \quad (3.2)$$

Si l'on substitue l'Équation 3.2 dans l'Équation 3.1 et qu'on arrange le résultat obtenu, on obtient l'Équation 3.3, dite « semi-implicite »ⁱⁱⁱ qui peut être résolue directement. La matrice aux dérivées partielles $\frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}}$ est la matrice Jacobienne du système et peut être calculée analytiquement en prenant les dérivées du vecteur $\dot{\mathbf{g}}_i$ en fonction de chacune des variables thermodynamiques indépendantes et des espèces présentes. Ce résultat implique qu'à chaque pas de temps, il faut procéder à l'inversion d'une matrice carrée de taille $(N_S + N_T)^2$, où N_S représente le nombre d'espèces dans le système et N_T le nombre de variables thermodynamiques indépendantes.

$$\mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \left[\mathbf{I} - h \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right]^{-1} \cdot \dot{\mathbf{g}}_i \quad (3.3)$$

De cette façon, on cherche à exprimer la matrice Jacobienne analytique pour obtenir la solution donnant l'évolution temporelle de ce système dynamique. Le système traité est considéré comme étant à la pression P et à la température T et il n'y a aucune source d'échange de matière entre le gaz et les parois. Ces hypothèses impliquent que le système doit pouvoir faire varier son volume $V = m/\rho$ sans restriction, n'étant limité que par la variation du nombre total de moles dans le gaz et particulièrement de la masse molaire moyenne \bar{M} du mélange qui contrôle dans ce cas sa densité notée ρ . La dérivation formelle des termes de cette matrice se trouvent dans l'Annexe C.

Comme équation d'état pour décrire la densité du gaz, nous avons choisi l'équation des gaz parfaits, exprimée par l'Équation 3.4. On note Y_i la fraction massique d'une espèce i de masse molaire M_i . Dans les expressions qui suivent, on notera N_S le nombre d'espèces

iii. Du fait que la dérivée en $n + 1$ a été estimée à partir des données connues en n .

dans le système et N_R le nombre de réactions.

$$\rho = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad \text{où} \quad \bar{M} = \left(\sum_{i=1}^{N_S} \frac{Y_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

La concentration d'une telle espèce est donnée par le rapport entre le nombre de moles de cette espèce et le volume occupé par le système. Il s'avère utile d'exprimer les concentrations en fonction des fractions massiques des espèces et de la densité ρ du gaz.

$$c_i = \frac{N_i}{V} = \rho \frac{Y_i}{M_i} \quad (3.5)$$

À partir des hypothèses présentées, on définit le vecteur Φ^{iv} contenant les variables dont on désire obtenir l'évolution au cours du temps et le vecteur des vitesses d'évolution de ces grandeurs donné par l'Équation 3.7.

$$\Phi = \{\rho, Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_S}\}^T \quad (3.6)$$

$$f = \frac{d\Phi}{dt} = \left\{ \frac{d\rho}{dt}, \frac{dY_1}{dt}, \frac{dY_2}{dt}, \dots, \frac{dY_{N_S}}{dt} \right\}^T \quad (3.7)$$

La première étape pour établir la solution du problème consiste à déterminer des expressions pour tous les termes du vecteur des dérivées donné par l'Équation 3.7. Ensuite, pour employer la méthode proposée précédemment, il faut dériver la matrice Jacobienne du système, définie formellement par :

$$J_{i,j} = \frac{\partial f_i}{\partial \Phi_j} \quad (3.8)$$

Cela nous conduit à une matrice carrée contenant $(N_S+1)^2$ ^v éléments dont l'inverse devra être calculée à chaque pas de temps. À partir de cette définition et de la séquence des éléments donnés par les Équations 3.6 et 3.7, on détermine la forme de cette matrice comme illustré Figure 3.1. Sur cette figure, on identifie 4 régions qui correspondent à différentes formes générales de dérivées partielles^{vi} nécessaires à la solutions du système.

iv. Notation qui se substitue au \mathbf{g} des équations précédentes.

v. Lorsque la seule variable thermodynamique indépendante non-constante du système est la densité ρ .

vi. Le point sur une variable représente la dérivée en fonction du temps et on a :

$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial \rho}$		$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial Y_j}$
$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial \rho}$		$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial Y_j}$

FIGURE 3.1 – Forme général de la matrice Jacobienne.

3.3 Expressions des Vitesses de Réaction

Avant de s'attacher à la dérivation des équations différentielles régissant le problème, présentons les expressions qui nous permettent le calcul des vitesses de réaction pour une espèce. Cela se fera à partir de la loi d'action de masse et des bilans de matière pour chaque réaction. D'abord, considérons l'équation chimique hypothétique :



Si la loi d'action de masse est valable, on peut écrire la vitesse R de la réaction conformément à l'Équation 3.10, où c_i désigne la concentration et ν_i le coefficient stoechiométrique de l'espèce i , k_f la constante de la réaction directe et k_b celle de la réaction indirecte. Les constantes cinétiques présentent, en général, une dépendance exponentielle avec la température, ce qui peut être exprimé par une loi d'Arrhenius. Les données disponibles dans la littérature se trouvent le plus souvent exprimées sous forme de coefficients pour l'Équation 3.11, 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 et $E_{a,i}$ l'énergie d'activation, qui représente un seuil énergétique à dépasser pour activer la réaction.

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{d\rho}{dt} \right) = \frac{\partial \dot{\rho}}{\partial \rho} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial Y_j} \left(\frac{d\rho}{dt} \right) = \frac{\partial \dot{\rho}}{\partial Y_j} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{dY_i}{dt} \right) = \frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial \rho} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial Y_j} \left(\frac{dY_i}{dt} \right) = \frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial Y_j}$$

À l'équilibre thermodynamique $R = 0$ et la constante de réaction indirecte peut être exprimée par le rapport entre la constante de la réaction directe et la constante d'équilibre (en unités de concentration) du système[37, 48], soit $k_b = \frac{k_f}{K_c}$.

$$R = k_f c_A^{\nu_a} c_B^{\nu_b} - k_b c_C^{\nu_c} c_D^{\nu_d} \quad (3.10)$$

$$k_{f,i} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (3.11)$$

On peut généraliser l'expression des vitesses R_m pour chaque réaction m parmi les N_R réactions considérées dans un système contenant N_S espèces en utilisant l'Équation 3.12.

$$R_m = k_{f,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu'_{l,m}} - k_{b,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu''_{l,m}} \quad (3.12)$$

Si l'on fait un bilan stoechiométrique par espèce i , $\nu_{i,m} = \nu''_{i,m} - \nu'_{i,m}$, dans chaque réaction m , où $\nu''_{i,m}$ désigne le coefficient de cette espèce considéré comme produit et $\nu'_{i,m}$ son coefficient comme réactif, on obtient la vitesse molaire de production/consommation de chaque espèce dans le système, $\dot{\omega}_i$, l'Équation 3.13.

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} R_m \quad (3.13)$$

L'Équation 3.13 n'est valable que dans les processus cinétiques simples comme ceux de l'exemple hypothétique fait pour introduire les vitesses de réaction. En réalité, d'autres facteurs peuvent intervenir dans les vitesses de réaction et on généralise cette expression par l'Équation 3.14. Les vitesses de réaction généralisées sont données par $q_m = C_m R_m$, où le multiplicateur C_m permet de compléter l'Équation 3.12.

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} q_m = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} C_m R_m \quad (3.14)$$

Les coefficients C_m dépendent du type de phénomène supposé intervenir dans chaque réaction et sont définis par :

$$\mathbb{C}_m = \begin{cases} 1 & \text{réaction simple} \\ \sum_{l=1}^{N_S} \alpha_{l,m} c_l & \text{réaction à trois corps} \\ \frac{P_{r,m}}{1 + P_{r,m}} F_m & \text{réaction « fall-off » unimoléculaire/recombinaison} \\ \frac{1}{1 + P_{r,m}} F_m & \text{réaction bimoléculaire activée chimiquement} \end{cases}$$

Dans le cas d'une réaction simple, $q_m = R_m$. Pour les réactions à trois corps, \mathbb{C}_m représente la concentration effective du troisième corps, où $\alpha_{l,m}$ est l'efficacité du troisième corps pour l'espèce l dans la réaction m et c_l sa concentration. Si toutes les espèces interviennent de manière équivalente en tant que troisième corps, les facteurs $\alpha_{l,m}$ sont tous unitaires et la concentration effective est la concentration du mélange. Les processus de dissociation unimoléculaire et de recombinaison 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 $P_{r,m}$ est définie par l'Équation 3.15^{vii}.

$$P_{r,m} = \frac{k_{0,m}}{k_{\infty,m}} \sum_{k=1}^{N_S} \alpha_{l,m} c_l \quad (3.15)$$

Les constantes $k_{\infty,m}$ dans la limite des pressions élevées et $k_{0,m}$ dans la limite des pressions basses nécessaires à la description des réactions de types « fall-off » et bimoléculaires activés chimiquement sont données comme des fonctions de la température selon l'Équation 3.11.^{viii}

La fonction F_m modélise la transition entre les régimes de haute et basse pression et s'appelle fonction de « fall-off ». Le formalisme de Troe est souvent employé pour décrire

vii. Par défaut, l'efficacité du troisième corps d'une espèce est unitaire. Si certaines espèces jouent un rôle sur la vitesse de réaction, seules les concentrations de ces espèces sont prises en compte par cette expression.

viii. Dans le cas des réactions unimoléculaires et/ou de recombinaison, 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, sont les valeurs de $k_{0,m}$ qui doivent être utilisées.

cette fonction qui est donnée par l'Équation 3.16.

$$\log_{10} F_m = \left[1 + \left(\frac{A}{B} \right)^2 \right]^{-1} \log_{10} F_{cent,m} \quad (3.16)$$

Où :

$$F_{cent,m} = (1 - a_m) \exp\left(-\frac{T}{T_m^{***}}\right) + a_m \exp\left(-\frac{T}{T_m^*}\right) + \exp\left(\frac{T_m^{**}}{T}\right) \quad (3.17)$$

$$A = \log_{10} P_{r,m} - 0,67 \log_{10} F_{cent} - 0,4 \quad (3.18)$$

$$B = 0,806 - 1,1792 \log_{10} F_{cent} - 0,141 \log_{10} P_{r,m} \quad (3.19)$$

3.4 Équations Différentielles du Système

La vitesse de variation du nombre de moles d'une espèce dans l'enceinte d'un réacteur est donnée par la vitesse molaire de formation/consommation de cette espèce multipliée par le volume du réacteur. Cela nous conduit à la forme générale représentée par :

$$\frac{dN_i}{dt} = \int_V \dot{\omega}_i dV \quad (3.20)$$

L'Annexe C présente les étapes de dérivation pour l'obtention de l'équation des espèces sous forme différentielle exprimée par l'Équation 3.21 décrivant les éléments [2; N_S] dans l'Équation 3.7.

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad (3.21)$$

À partir de l'Équation 3.4 et des hypothèses de température et de pression constantes et à l'aide de l'Équation 3.21, on obtient le premier élément du vecteur donné par l'Équation 3.7, dont la dérivation se trouve dans l'Annexe C.

$$\frac{d\rho}{dt} = -\bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \dot{\omega}_i \quad (3.22)$$

3.5 Modèle Cinétique Réduit de l'Acétylène

Le modèle cinétique réduit proposé par Graf[25] pour des applications CFD est présenté dans le Tableau 3.1. Ce modèle contient 7 espèces et 9 réactions et a été développé pour la simulation de la pyrolyse de l'acétylène sous vide ou sous forme diluée. Khan[35] et Graf[25] l'ont employé dans un contexte assez proche de celui traité ici, permettant sa validation pour des simulations CFD de la cémentation. Lorsqu'il s'agit d'un modèle réduit d'ordre global non entier, les unités des A_i 's sont des puissances elles aussi non entières des unités mol/m^3 multipliées par $1/\text{s}$. Les énergies d'activation E_i sont données en kJ/mol . Donc, en utilisant des concentrations données en mol/m^3 on obtient les vitesses de réaction en $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$.

Tableau 3.1 – Modèle cinétique simplifié de la pyrolyse de l'acétylène selon Graf[25].

No.	Réaction	Taux de réaction	A_i	n_i	E_i
01	$1 \text{C}_2\text{H}_2 + 1 \text{H}_2 \longrightarrow 1 \text{C}_2\text{H}_4$	$r_1 = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^{0,36}$	$4.40 \times 10^{+03}$	0.0	103.0
02	$1 \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 1 \text{C}_2\text{H}_2 + 1 \text{H}_2$	$r_2 = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^{0,50}$	$3.80 \times 10^{+07}$	0.0	200.0
03	$1 \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_4$	$r_3 = k_3 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{0,35} \cdot [\text{H}_2]^{0,22}$	$1.40 \times 10^{+05}$	0.0	150.0
04	$2 \text{CH}_4 \longrightarrow 1 \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$	$r_4 = k_4 \cdot [\text{CH}_4]^{0,21}$	$8.60 \times 10^{+06}$	0.0	195.0
05	$1 \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{C} + 1 \text{H}_2$	$r_5 = k_5 \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_2]^{1,90}}{1 + 18 \cdot [\text{H}_2]}$	$5.50 \times 10^{+06}$	0.0	165.0
06	$2 \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 1 \text{C}_4\text{H}_4$	$r_6 = k_6 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,60}$	$1.20 \times 10^{+05}$	0.0	120.7
07	$1 \text{C}_4\text{H}_4 \longrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_2$	$r_7 = k_7 \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,75}$	$1.00 \times 10^{+15}$	0.0	335.2
08	$1 \text{C}_4\text{H}_4 + 1 \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 1 \text{C}_6\text{H}_6$	$r_8 = k_8 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,30} \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,60}$	$1.80 \times 10^{+03}$	0.0	64.5
09	$1 \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow 6 \text{C} + 3 \text{H}_2$	$r_9 = k_9 \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_6]^{0,75}}{1 + 22 \cdot [\text{H}_2]}$	$1.00 \times 10^{+03}$	0.0	75.0

3.5.1 Produits de réaction en fonction de la température

Les simulations conduites dans cette section ont été faites avec des températures comprise dans une plage allant de 600K à 1280K à la pression atmosphérique^{ix}. Une fraction molaire d'acétylène initiale de 0,02 a été choisie, soit une pression partielle de 2026,5Pa ($\sim 20\text{mbar}$). L'intégration du système d'équations régissant la cinétique a été effectué dans l'intervalle de temps allant de 0s à 500s avec un code dédié en employant un pas de temps $\Delta t = 10^{-3}\text{s}$. Toutes les autres espèces d'hydrocarbures ont été initialisées avec une fraction molaire égale à 1.0×10^{-6} , celle du gaz porteur inerte étant définie comme le complémentaire à un.

Pour un temps de séjour de 300s et dans la plage de températures au-dessus de 900K, les espèces les plus concentrées après le C_2H_2 , C et H_2 quand on part d'un mélange contenant 2% molaire d'acétylène sont, par ordre décroissant, le CH_4 , C_2H_4 , C_4H_4 et C_6H_6 . Pour ce temps de séjour, le maximum de concentration de ces espèces se situe près de 950K, sauf pour le benzène, qui présente son maximum à 825K environ. À partir de 825K, la concentration de benzène décroît jusqu'à 950K, quand un palier de concentration est établi. Celui-ci continue jusqu'à 1025K, température à partir de laquelle le benzène ne fait que se décomposer.

La température de 1000K représente la limite où toutes les espèces minoritaires sont en régime de décroissance. Quant aux espèces majoritaires, le dihydrogène accroît sa concentration jusqu'à 900K et reste stable à partir de cette température. Le carbone présente un comportement qui ressemble à celui de H_2 , mais avec une petite variation dans la plage 1000-1050K. Ce comportement du carbone est lié à celui du C_6H_6 dans cette région.

Si l'on augmente la concentration initiale de C_2H_2 à 5% molaire, les maxima des concentrations en CH_4 et C_2H_4 augmentent de 2, 3 fois environ pour un temps de séjour de 200s. Ce comportement semble naturel puisque les vitesses de décomposition de ces deux espèces sont proportionnelles à leurs concentrations. On doit donc prévoir des augmentations de leurs concentrations inférieures à la variation de leur source dans le système, à savoir l'acétylène.

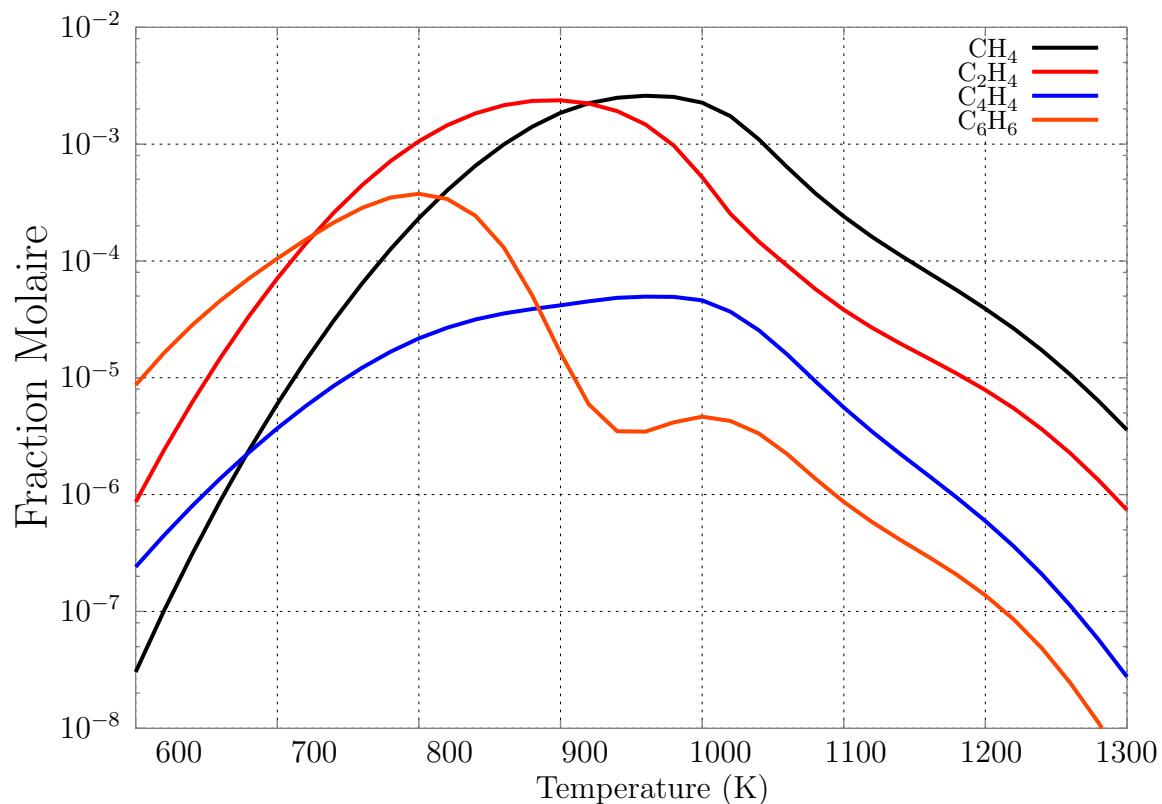
En revanche, l'augmentation du maximum de C_6H_6 est d'un facteur 8,3. Si l'on compare ce comportement à celui de C_4H_4 qui ne change pas de concentration en réponse à l'augmentation de la concentration initiale en acétylène, on peut conclure que tout le C_4H_4

ix. Pression atmosphérique = 101325Pa.

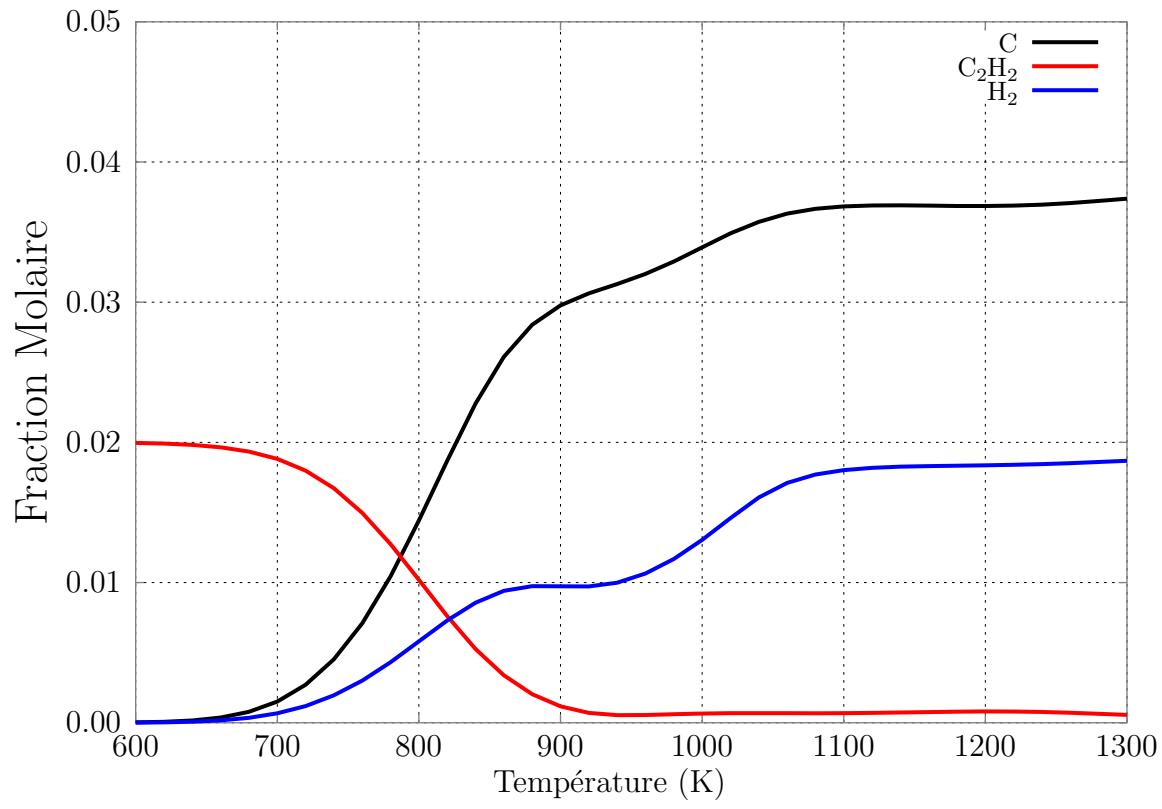
produit en excès a été consommé pour assurer la formation du benzène. L'équation globale #08 dans la Tableau 3.1 met ça en évidence, mais le mécanisme régissant ce phénomène n'est disponible que dans le modèle détaillé. On reviendra sur ce sujet ultérieurement.

Pour une température de 1100K, de l'ordre de la température de cémentation, l'augmentation de la concentration en méthane devient plus importante que celle en éthylène, soit 5,5 fois contre 3,5 fois par rapport aux concentrations de ces espèces simulées à partir d'une concentration initiale de 2% molaire en C₂H₂. La variation de concentration en C₆H₆ reste toujours plus élevée si on la compare aux variations des autres espèces considérées lors de l'augmentation de la concentration initiale en l'acétylène.

En résumé, l'effet principal de l'augmentation de la concentration initiale en acétylène est de favoriser sa propre décomposition et de former de plus en plus d'hydrocarbures stables à haute température. Cela comprend principalement le méthane et le benzène dans le système étudié.



(a) Espèces minoritaires.



(b) Espèces majoritaires.

FIGURE 3.2 – Évolution des produits de décomposition de l'acétylène en fonction de la température pour un temps de séjour de 300s et une concentration initiale de 2% molaire.

3.5.2 Évolution de la pyrolyse en fonction du temps

Pour l'étude du système cinétique en fonction du temps, la température de 1143K a été fixée. Les autres paramètres à l'exception de la fraction molaire initiale de l'hydrogène, que l'on a fait varier entre 0,0 et 0,2, sont les mêmes que ceux utilisés dans la Section 3.5.1.

Comme on peut observer Figure 3.3, que la concentration de l'acétylène présente une décroissance exponentielle pour toutes concentrations initiales de H₂. L'effet du dihydrogène est de stabiliser le C₂H₂. Cela est contraire aux mesures expérimentales faites dans le réacteur qui vont à l'encontre de l'équilibre thermodynamique de la réaction globale C₂H₂ ⇌ 2C + H₂.

L'avancement de la réaction à 500s est de 97% sans H₂ initialement et de 94% avec 20% molaire de H₂ initialement. Même si les taux de conversion sont proches, il faut noter qu'en valeur absolue les concentrations finales de C₂H₂ dans ces deux conditions diffèrent d'un ordre de grandeur.

Si l'hydrogène moléculaire est absent du mélange initial, il varie néanmoins rapidement dans les premiers 50s de pyrolyse lors du craquage de l'acétylène, comme le montre la Figure 3.4a. Pour des conditions initiales où la concentration de H₂ est supérieure à celle de l'équilibre thermodynamique, le dihydrogène ne fait que diminuer en concentration dans le même intervalle que pour des conditions à faible teneur en H₂, ce qui est dû à la formation d'hydrocarbures plus riches en H que le C₂H₂. Le dihydrogène remonte ensuite à une concentration un peu supérieure à sa valeur initiale.

Pour une concentration initiale de 20% molaire de H₂ et 2% molaire de C₂H₂, l'augmentation de la concentration équivaut à une décomposition de 70% de l'acétylène. Comme cela a été montré dans le paragraphe précédent pour cette condition, le C₂H₂ présente une décomposition de 94%, ce qui implique que la « localisation » des atomes de hydrogène provenant de cette molécule a lieu dans des hydrocarbures plus stables qui voient leurs concentrations augmenter du fait de la présence de H₂. Pour un système sans H₂ initial, la conversion atteint 100%. Il faut noter que la différence de 3% par rapport à la décomposition de l'acétylène est liée aux autres espèces présentes et aussi à la simplification du modèle qui ne prend pas en compte la variation du volume du système.

En ce qui concerne la formation de carbone, la réponse du système à l'introduction de H₂ est en accord avec la réaction globale de la pyrolyse : en ajoutant H₂, on retarde la formation de C. Le taux de conversion approchent toujours 0,36 mol.m⁻³ indépendamment

de la condition initiale, ce qui est conforme à la thermodynamique. Cette limite représente un avancement de 90% de la réaction globale $\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{C} + \text{H}_2$.

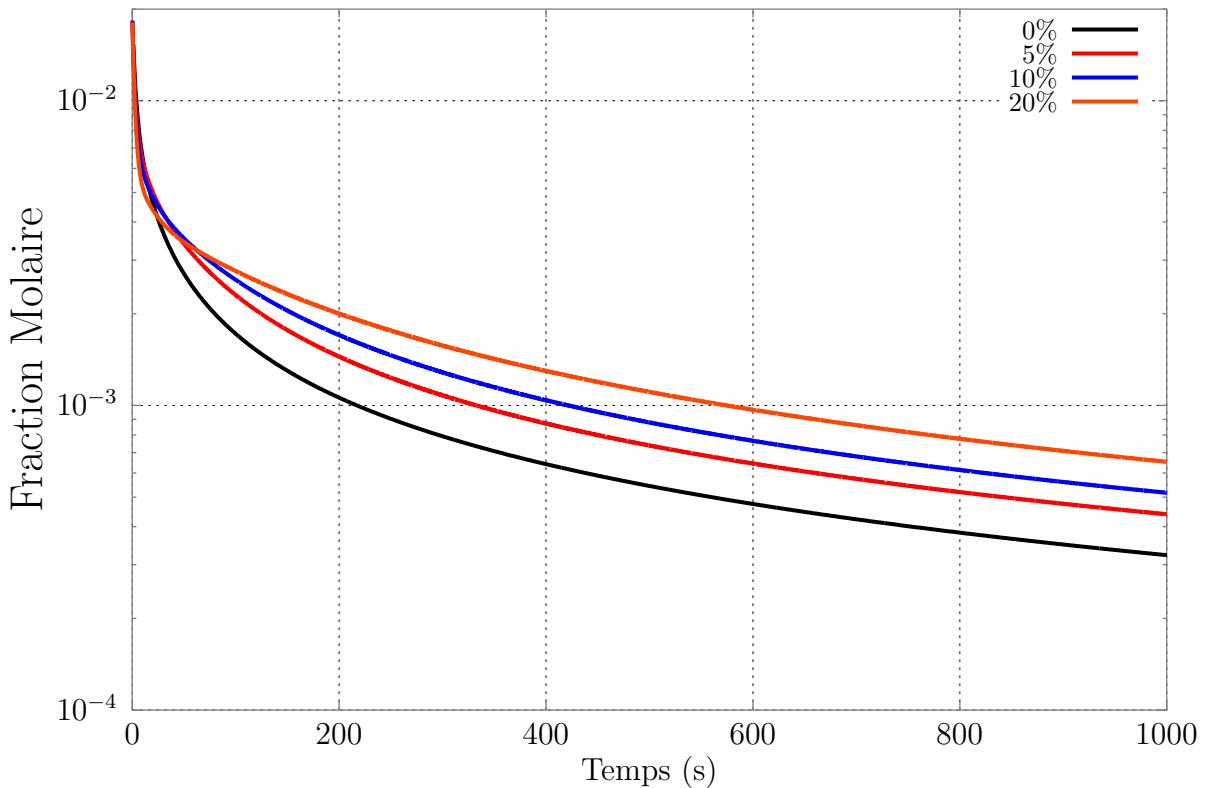
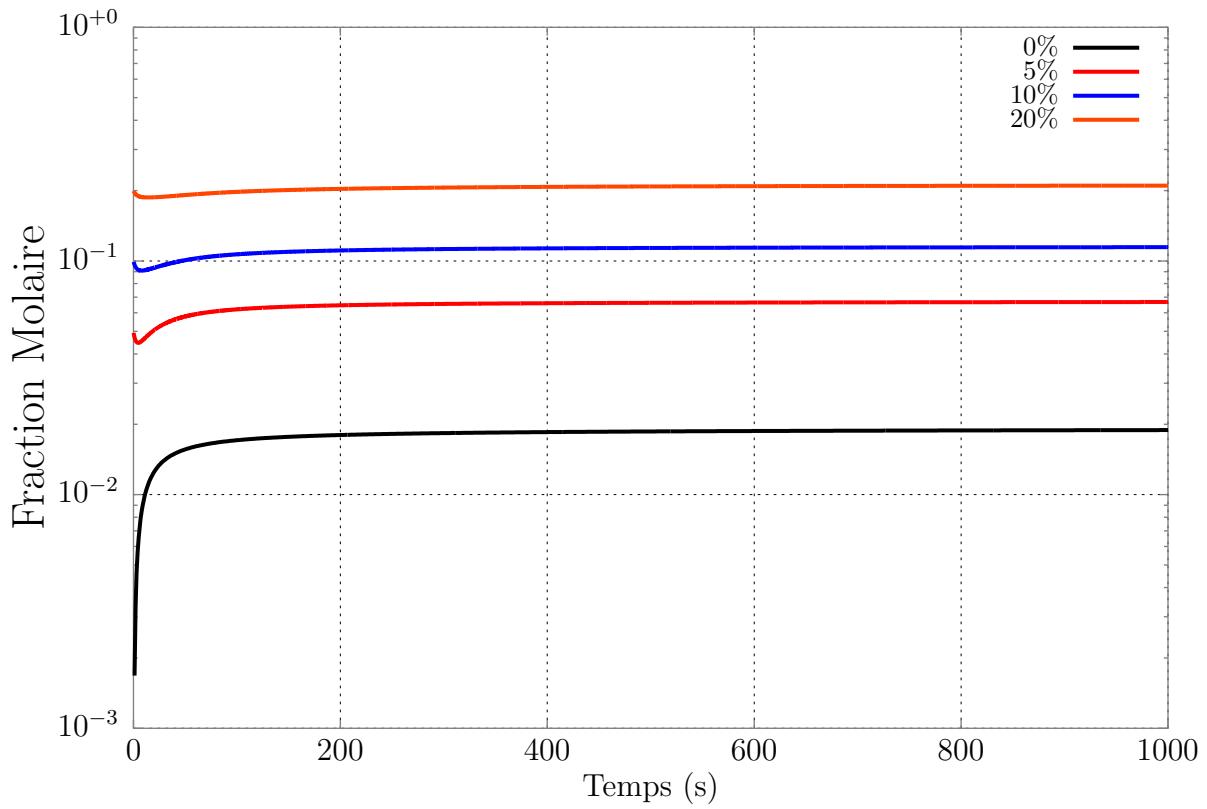
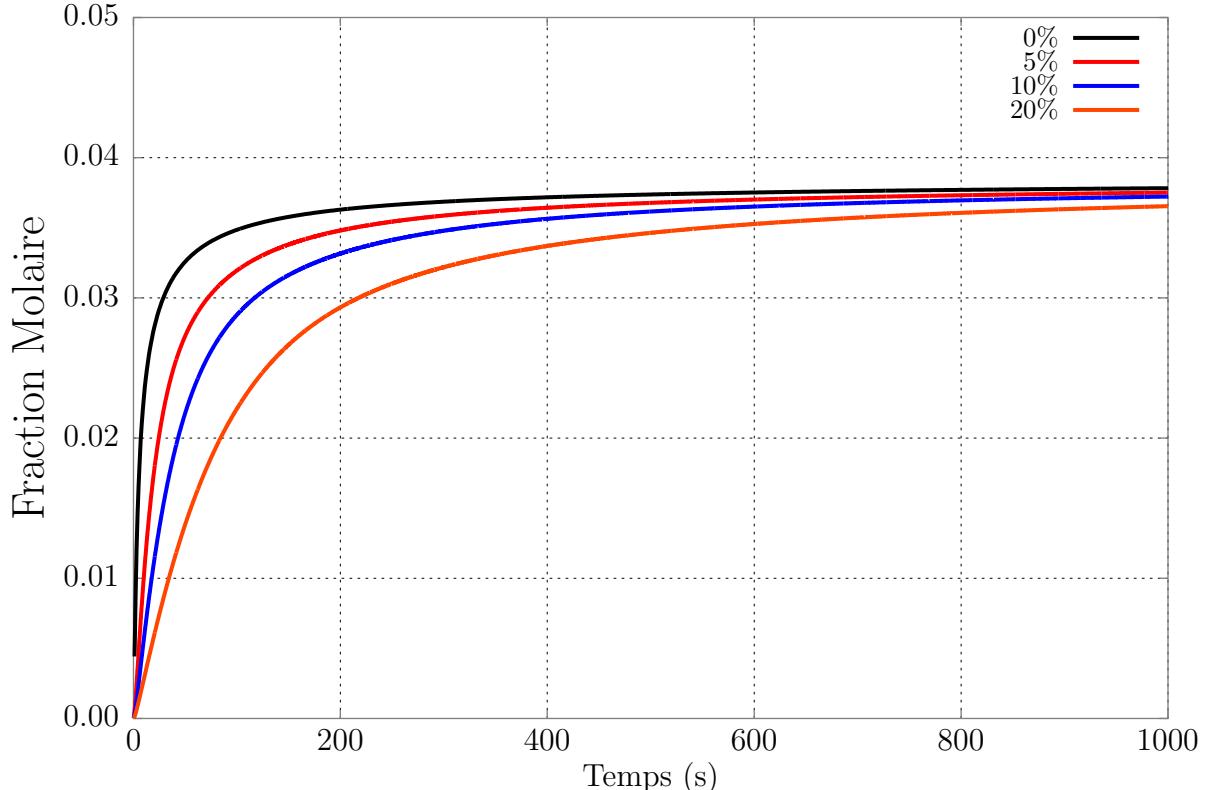


FIGURE 3.3 – Évolution de la concentration de C_2H_2 à partir d'une concentration initiale de 2% molaire de C_2H_2 et différentes concentrations initiales de H_2 en fonction du temps pour une température fixe de 1143K.



(a) Évolution de la concentration de H_2 à partir d'une concentration initiale de 2% molaire de C_2H_2 et pour différentes concentrations initiales de H_2 en fonction du temps à une température fixe de 1143K.



(b) Évolution de la concentration de C à partir d'une concentration initiale de 2% molaire de C_2H_2 et pour différents concentrations initiales de H_2 en fonction du temps à une température fixe de 1143K.

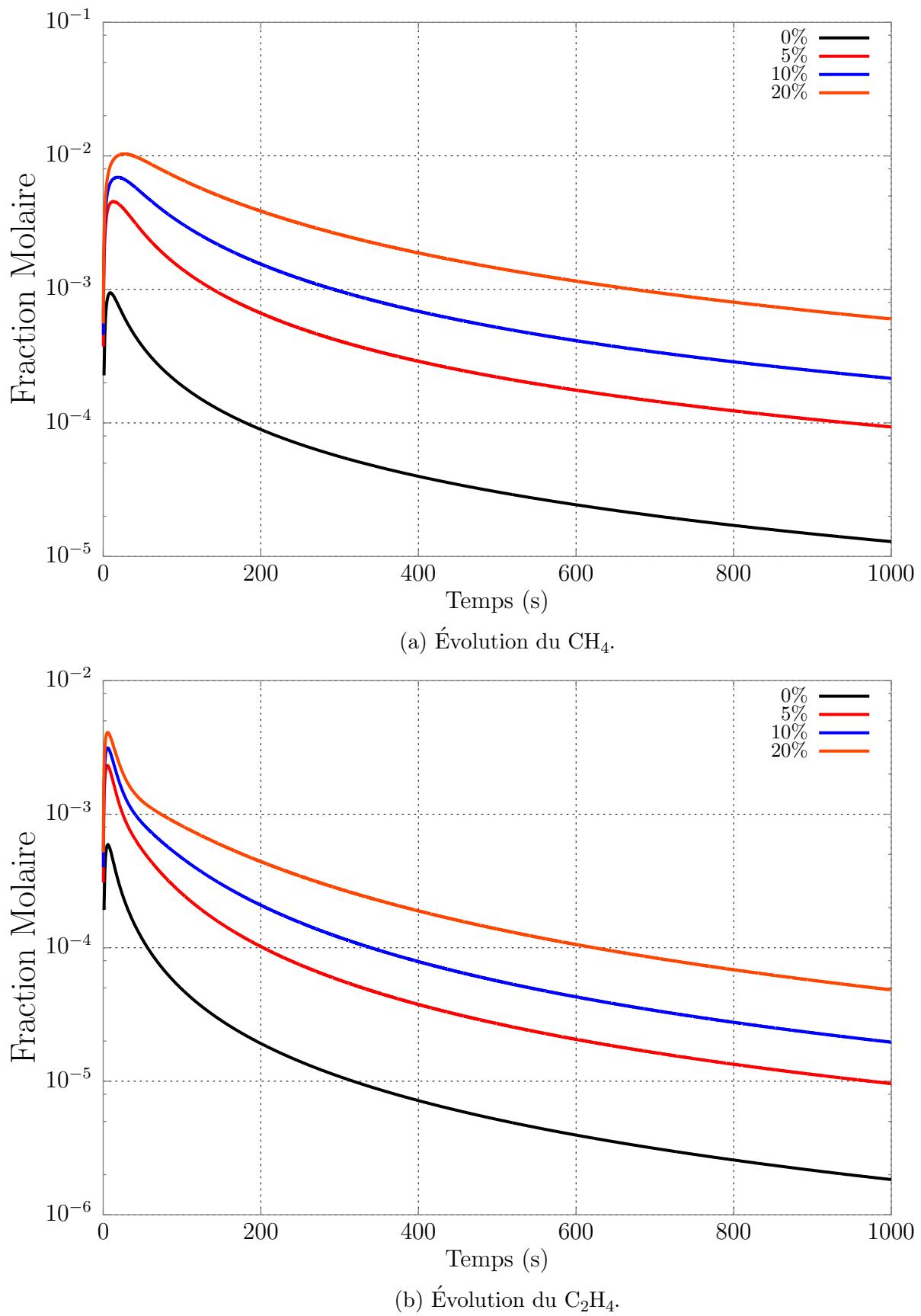


FIGURE 3.5 – Évolution des concentrations de CH_4 et C_2H_4 à partir d'une concentration initiale de 2% molaire de C_2H_2 et pour différentes concentrations initiales de H_2 en fonction du temps à une température fixe de 1143K.

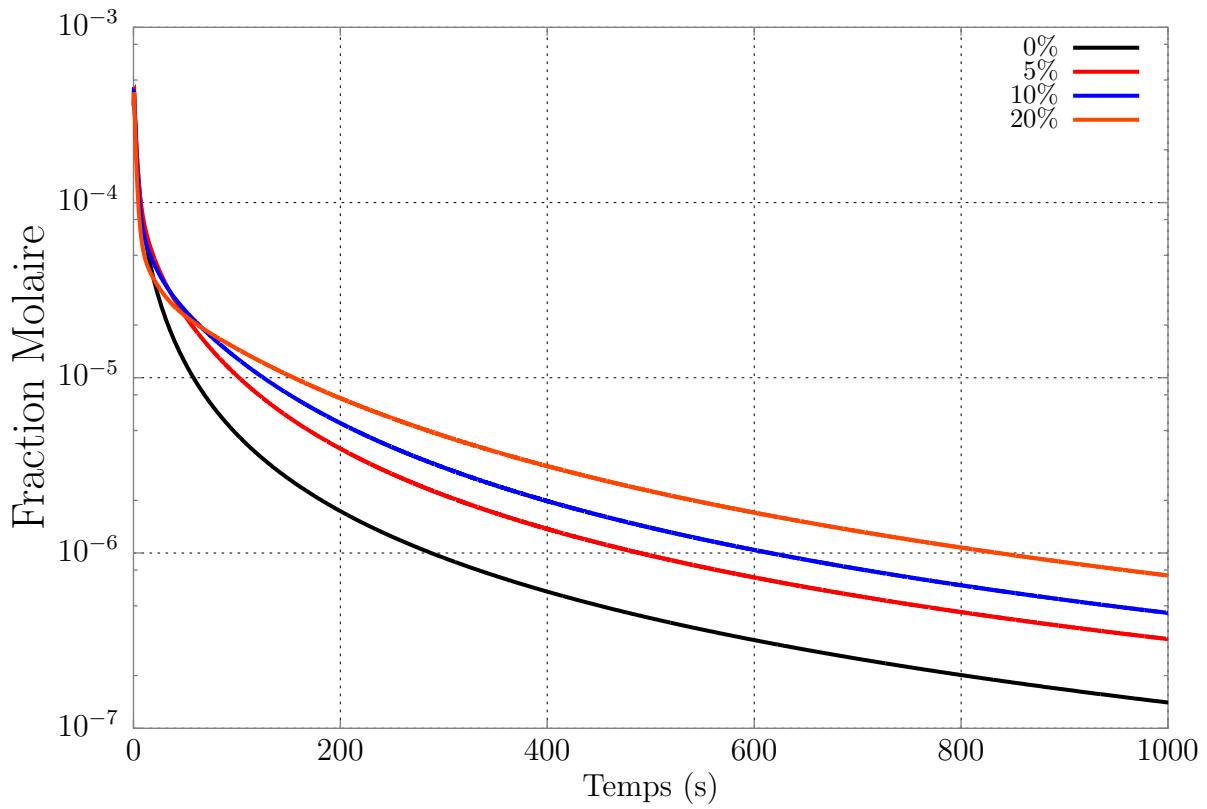
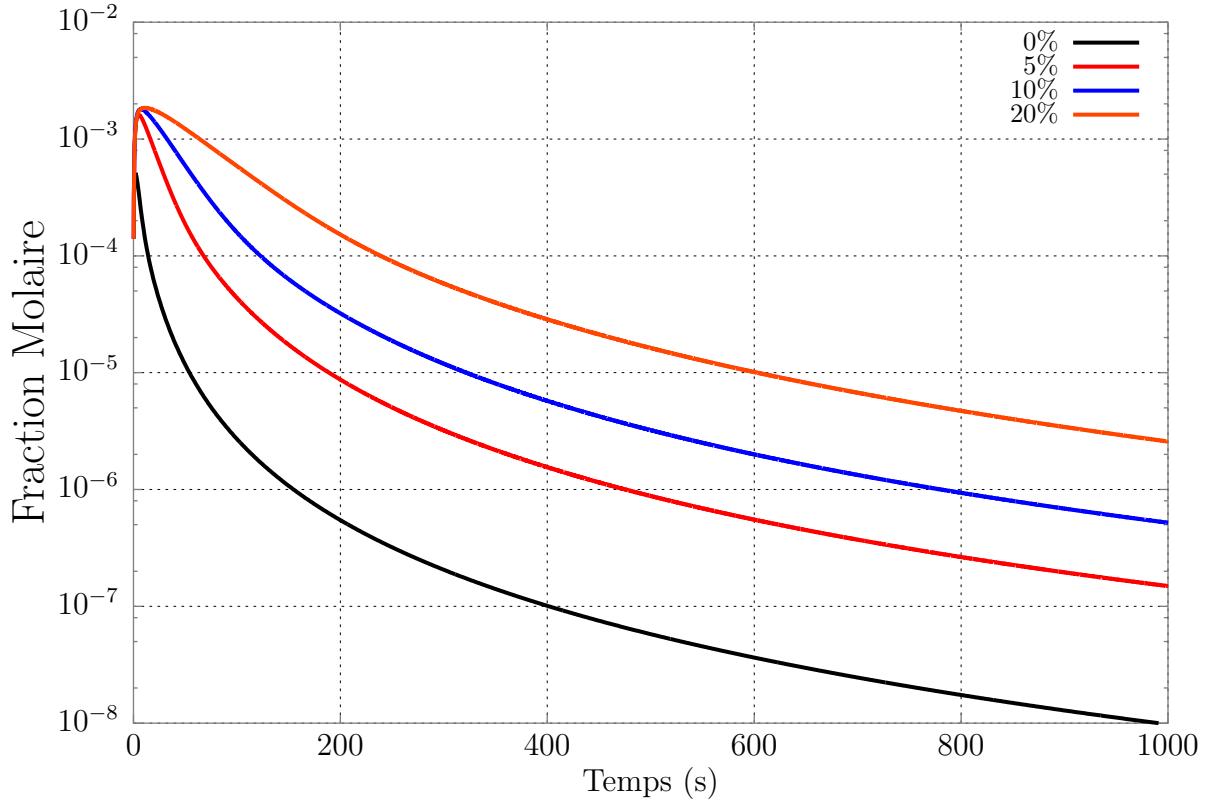
(a) Évolution du C_4H_4 .(b) Évolution du C_6H_6 .

FIGURE 3.6 – Évolution des concentrations des C_4H_4 et C_6H_6 à partir d'une concentration initiale de 2% molaire de C_2H_2 et pour différentes concentrations initiales de H_2 en fonction du temps à une température fixe de 1143K.

3.6 Conversion dans les Réacteurs Réels

Dans le Chapitre 2, nous avons présenté un approche empirique pour l'étude de l'hydrodynamique du réacteur employé : la détermination de la fonction $E(t)$ – la distribution de temps de séjour. Maintenant, après avoir obtenu numériquement les évolutions temporelles des espèces produites lors de la décomposition homogène de l'acétylène, nous introduisons une méthode semi-empirique permettant l'estimation des concentrations des produits à la sortie d'un réacteur réel.

Selon Fogler[21] une telle méthode doit prendre en compte la *DTS^x*, un modèle de mélange et les données cinétiques du système concerné. Il nous manque encore un modèle de mélange pour décrire le système. L'approche dite des « micro-mélanges » sera adoptée, pour laquelle les situations extrêmes de *ségrégation complète* et de *micro-mélange complet* permettent le calcul des conversions limites d'un réacteur. Si les volumes élémentaires de fluide injectés dans le réacteur sont homogènes et évoluent chacun indépendamment selon la cinétique du système, on tombe sur le cas limite de *ségrégation complète*. Inversement, le *micro-mélange complet* est obtenu lorsque des volumes correspondant à différents « temps passés » dans le réacteur peuvent se mélanger idéalement au niveau moléculaire. Les fondements conceptuels sont présentés en détail dans les ouvrages de Fogler[21] et Himmelblau[32].

Appliquons l'hypothèse de ségrégation complète pour un système cinétique d'ordre quelconque. On suppose que les volumes « lagrangiens » se mélangent à la sortie du réacteur pour produire les concentrations moyennes $\langle C_i \rangle$ que l'on a mesurées par chromatographie. Dans ce cas, il est possible de démontrer que pour chaque espèce, on a :

$$\langle C_i \rangle = \int_0^\infty C_i(t)E(t)dt \quad (3.23)$$

Par souci de simplification, on effectue cette opération directement sur les fractions molaires. La Tableau 3.2 présente la comparaison des fractions molaires mesurées et calculées selon cette première approche semi-empirique. De façon similaire, l'approche du micro-mélange complet [52] nous conduit à l'Équation 3.24 où λ désigne la durée de vie

x. Vide Section 2.2.

dans le réacteur^{xi}

$$\frac{d\mathcal{C}_i}{d\lambda} = -\dot{\omega}_i + (\mathcal{C}_i(t) - \mathcal{C}_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} \quad (3.24)$$

Pour permettre l'intégration de cette expression, on transforme la variable $\lambda = t_{max} - t$, où t_{max} désigne le temps total d'intégration choisi en respectant les conditions $t_{max} > t_m$ et $E(t_{max}) \rightarrow 0$. Cette approche demande l'intégration simultanée de la cinétique chimique avec la *DTS* et conduit à l'Équation 3.25.

$$\frac{d\mathcal{C}_i}{dt} = - \left[-\omega_i + (\mathcal{C}_i(t) - \mathcal{C}_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right] \quad (3.25)$$

Il faut remarquer que l'intégration de la cinétique à une approche de type *DTS* implique de considérer que le réacteur est homogène en température. Les mesures de *DTS* présentées dans le Chapitre 2 prennent en compte tout le volume accessible du réacteur et on ne peut pas mesurer séparément la *DTS* dans la zone chaude où même intégrer les gradients de température sans recourir à des simulations qui prennent en compte les équations de transport dans le système. De toute façon, comme les coefficients cinétiques présentent une dépendance exponentielle avec la température, il semble raisonnable d'intégrer les résultats de la Section 3.5.2 directement dans un modèle de ségrégation complète et d'employer les mêmes conditions pour un modèle de micro-mélange complet.

Tableau 3.2 – Comparaison entre mesures expérimentales et simulations pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$	-	-	-
C.S.	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-2}$
M.C.	$1,6 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-2}$

Les résultats présentés dans les Tableaux 3.2 et 3.3 montrent que l'ordre de grandeur des concentrations est en bon accord avec les données expérimentales. Encore plus important, on prévoit une décomposition plus prononcée de l'acétylène que celle mesurée, cela étant lié à l'hypothèse d'homogénéité thermique du réacteur. L'hypothèse du

xi. Voir Fogler[21] où Zwietering[52] pour la dérivation de cette expression.

Tableau 3.3 – Comparaison entre mesures expérimentales et simulations pour un débit de $1000\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-4}$	-	-	-
C.S.	$1,5 \times 10^{-2}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-2}$
M.C.	$1,5 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-2}$

micro-mélange complet (M.C.) prédit une décomposition de l'acétylène plus faible que celle fournie en faisant l'hypothèse d'un écoulement complètement ségrégué (C.S.). Introduisons à présent quelques hypothèses additionnelles pour améliorer le modèle en prenant en compte le gradient de température. Nous supposerons donc que :

1. le réacteur est homogène thermiquement par tranche, c'est-à-dire qu'une coupe transversale du réacteur dans la direction perpendiculaire à l'axe se trouve à une température constante,
2. la température diminue sur une distance L_d après la zone chaude (de longueur L_c) jusqu'à la température T_c pour laquelle la décomposition devient négligeable,
3. aucun changement de composition n'a lieu dans une région de longueur L_s près de la sortie du réacteur et cette région de sortie se comporte comme un réacteur du type « piston »,
4. le jet produit par l'injecteur s'étend sur une zone de longueur L_e avant la zone isotherme du four et n'exerce qu'une influence négligeable par rapport à la région de longueur L_d entre la zone chaude et la zone de longueur L_s près de la sortie, et
5. la DTS reste la même pour chaque élément de volume (tranche) du réacteur.

À partir de ces hypothèses, on peut attribuer une contribution F de chaque tranche homogène du réacteur à la composition de sortie. Si l'on calcule l'évolution temporelle pour plusieurs températures entre T_c et la température T_m de la zone chaude du réacteur à chaque ΔT Kelvin, il faut diviser les régions avant et après la zone chaude en tranches de largeur ΔL dépendant de la forme de la distribution de température considérée. L'apport de chaque tranche à la formation d'un produit à la sortie du réacteur est donnée par :

$$F = \frac{\Delta L}{L_e + L_c + L_d} \quad (3.26)$$

La contribution de la zone chaude est simplement le rapport entre L_c et $L_e + L_c + L_d$. Le profil de température considéré démarre dans la zone d'entrée (de longueur L_e) où la vitesse du gaz est importante et où la température monte exponentiellement avec de la coordonnée axiale du réacteur, puis reste constant dans une zone (de longueur L_c) où température est homogène et égale à la température de palier et s'achève à la fin d'une zone (de longueur L_d) où la température décroît linéairement.

Avec le modèle de ségrégation complète, on estime la concentration en sortie pour chaque espèce selon l'Équation 3.27, où N_z désigne le nombre total de tranches isothermes dans la zone chaude.

$$\langle \mathcal{C}_i \rangle = \sum_{j=1}^{N_z} F_j \int_0^{\infty} \mathcal{C}_i(t) E(t) dt \quad (3.27)$$

Tableau 3.4 – Comparaison entre mesures expérimentales et simulation cinétique intégrée à la *DTS* avec une distribution donnée de température pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$. Dans cette simulation $\Delta T = 20\text{K}$, $L_e = 100\text{mm}$, $L_c = 50\text{mm}$ et $L_d = 100\text{mm}$.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₄	C ₆ H ₆	C
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$	-	-	-
S.D.	$1,2 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-2}$

Cet ensemble d'hypothèses nous a conduits à des valeurs plus proches des mesures expérimentales comme le montre les résultats du Tableau 3.4. Cette approche montre aussi une augmentation importante des fractions de C₄H₄ et C₆H₆, espèces qui ont leur maximum à des températures plus basses, comme la solution 0-D du modèle cinétique réduit a permis de l'illustrer dans la Section 3.5.1.

3.7 Conclusion

Ce chapitre a introduit les fondements de cinétique chimique nécessaires à la modélisation des réactions homogènes de décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac. Les équations ont été présentées et ensuite résolues dans un modèle de pyrolyse de l'acétylène proposé dans la littérature.

L'intégration des équations différentielles pour l'évolution des 7 espèces considérées dans le modèle réduit nous a permis de suivre l'évolution de la décomposition de l'acétylène en fonction du temps et de la température. On montre que les hydrocarbures les plus importantes dans l'enceinte du four pour les conditions aux limites employées sont le méthane et l'éthylène. On a montré le rôle de la température sur chaque espèce et étudié le comportement dynamique de la décomposition du gaz source en 0-D.

On a aussi utilisé deux approches pour estimer les produits formés à la sortie du réacteur en employant les courbes issues des distributions de temps de séjour établies dans le Chapitre 2. Les résultats des simulations nous ont fourni les ordres de grandeur des produits principaux, mais l'hypothèse d'un réacteur thermiquement homogène ne permet pas un accord parfait avec mesures expérimentales.

Pour contourner cette limitation sans avoir à recourir à une approche *CFD* pour le moment, nous avons proposé quelques hypothèses additionnelles concernant l'écoulement et la température dans le réacteur employé. L'intégration du profil thermique proposé avec le modèle de mélange de ségrégation complète a permis une meilleure convergence des mesures expérimentales et des simulations. Il faut tenir compte du fait que l'effet de jet central de l'injecteur de gaz a été partiellement négligé, ce qui explique en partie pourquoi la décomposition de l'acétylène est plus prononcée que celle prévue par la simulation. Le modèle cinétique utilisé ici pourra être intégré par la suite dans des simulations *CFD*.

CHAPITRE 4

Prochaines Démarches

Les travaux en cours et prevus pour la deuxième année de thèse comprennent :

1. Solution du modèle cinétique détaillé de pyrolyse de l'acétylène proposé par Norinaga[41] pour les conditions de cémentation/carbonitruration,
2. solution du modèle cinétique de décomposition de l'ammoniac proposé par Dirtu[16] pour les conditions de nitruration,
3. étude expérimentale des mécanismes de surface de décomposition/formation des hydrocarbures à pression atmosphérique,
4. étude des atmosphères à base d'hydrocarbures à basse pression,
5. suivi de prise de masse des échantillons métalliques avec différentes atmosphères à base d'hydrocarbures à basse pression,
6. étude de la réponse métallurgique des alliages choisis,
7. mise au point du modèle cinétique-hydrodynamique avec *Fluent*[7, 8].

Bibliographie

- [1] URL <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/H-083.txt>.
- [2] *Chemkin : A software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics.*
- [3] 2000, *Surface Chemkin : A software package for the analysis of heterogeneous chemical kinetics at a solid-surface – gas-phase interface.*
- [4] 2000, *Transport : A software package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties*, Reaction Design.
- [5] 2007, *Modeling of Chemical Reactions*, vol. 42, Elsevier.
- [6] 2011, *TChem - A Software Toolkit for the Analysis of Complex Kinetic Models*, Sandia Corporation, Canonsburg, PA, USA.
- [7] 2012, *ANSYS FLUENT Theory Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
- [8] 2012, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
- [9] ANDERSSON, J.-O. et J. A. GREN. 1992, « Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases », *Journal of Applied Physics*, vol. 72, n° 4, p. 1350–1355.
- [10] ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI et B. SUNDMAN. 2002, « Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science », *CALPHAD*, vol. 26, n° 2, p. 273–312.
- [11] BENZINGER, W., A. BECKER et K. J. HÜTTINGER. 1996, « Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon - i fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering », *Carbon*, vol. 34, n° 8, p. 957–966.
- [12] BORGENSTAM, A., A. ENGSTRÖM, L. HÖGLUND et J. A. GREN. 2000, « Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, n° 3, p. 269–280.

- [13] CHATFIELD, C. et M. HILLERT. 1977, « A thermodynamical analysis of the Fe–Mo–C system between 973 and 1273k », *CALPHAD*, vol. 1, n° 3, p. 201–223.
- [14] CHIAVERINI, V. 1988, *Aços e Ferros Fundidos*, 6^e éd., ABM.
- [15] COLES, T. M. K. 2011, *Model Simplification of Chemical Kinetics Systems Under Uncertainty*, mémoire de maîtrise, Massachusetts Institute of Technology.
- [16] DIRTU, D., L. ODOCHIAN, A. PUI et I. HUMELNICU. 2006, « Thermal decomposition of ammonia. n2h4 - an intermediate reaction product », *Central European Journal of Chemistry*.
- [17] DU, H. 1993, « A reevaluation of the Fe–N and Fe–C–N systems », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 14, n° 6, p. 682–693.
- [18] DULCY, J. et M. GANTOIS. 2007, « Théorie des traitements thermochimiques — cémentation. carburation », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [19] FAU, G., N. GASCOIN, P. GILLARD et J. STEELANT. 2013, « Methane pyrolysis : Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, p. 1–9.
- [20] FISCHER, F. D. et J. SVOBODA. 2014, « Diffusion of elements and vacancies in multi-component systems », *Progress in Materials Science*, vol. 60, p. 338–367.
- [21] FOGLER, H. S. 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences.
- [22] GANTOIS, M. et J. DULCY. 2010, « Théorie des traitements thermochimiques — nittruration - nitrocarburation systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone — couche de combinaison », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [23] GINTER, C. 2006, *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*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [24] GOROCKIEWICZ, R. 2011, « The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels », *Vacuum*, vol. 86, p. 448–451.

- [25] GRAF, F. 2007, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
- [26] GUIRALDENQ, P. 1994, « Diffusion dans les métaux », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [27] GUNNARSON, S. 1967, « Einfluß von Legierungsstoffen auf den C-Gehalt von aufgekohnten Einsatzstählen », *Hütterei-Technische Mitteilungen*, vol. 22, p. 292–295.
- [28] HENRIKSEN, N. E. et F. Y. HANSEN. 2008, *Theories of Molecular Reaction Dynamics : The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*, 1^{re} éd., Oxford University Press.
- [29] HILLERT, M. et C. QIU. 1991, « A thermodynamical assessment of the Fe–Cr–Ni–C system », *Metallurgical Transactions A*, vol. 22A, p. 2187–2198.
- [30] HILLERT, M. et L.-I. STAFFANSSON. 1970, « A regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, p. 3618–3626.
- [31] HILLERT, M. et M. WALDENSTRÖM. 1977, « Isothermal sections of the Fe–Mn–C system in the temperature range 873 K–1373 K », *CALPHAD*, vol. 1, n° 2, p. 97–132.
- [32] HIMMELBLAU, D. M. 1997, *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*, Prentice Hall.
- [33] JAOUL, C. 2004, *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*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [34] KEE, R. J., J. F. GREAR, J. A. MILLER, E. MEEKS et M. D. SMOKE. 1998, *Premix : A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*, Sandia National Laboratories.
- [35] KHAN, R. U. 2008, *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
- [36] KOISTINEN, D. P. et R. E. MARBURGER. 1959, « A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels », *Acta Metallurgica*.

- [37] LANDAU, L. D. et E. M. LIFSHITZ. 1980, *Course of Theoretical Physics : Statistical Physics*, vol. 5, Pergamon Press.
- [38] LEE, B.-J. 1993, « A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mn–C system », *Metallurgical Transactions A*, vol. 24A, p. 1017–1025.
- [39] LOUKACHENKO, N. 2006, *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*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [40] MANNING, J. R. 1970, « Cross terms in the thermodynamic diffusion equations for multicomponent alloys », *Metallurgical Transactions*, vol. 1, p. 499–505.
- [41] NORINAGA, K. et O. DEUTCHMANN. 2007, « Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 11, p. 3547–3557.
- [42] NORINAGA, K., O. DEUTCHMANN et K. J. HÜTTINGER. 2006, « Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons », *Carbon*, vol. 44, p. 1790–1800.
- [43] O. DEUTSCHMANN, S. TISCHER, S. KLEDITZSCH, V. JANARDHANAN, C. CORREA, D. CHATTERJEE, N. MLADEVNOV, H. D. MINH, H. KARADENIZ et M. HETTEL. *DETACHEM Software package, 2.5 ed.* www.detchem.com.
- [44] ONSAGER, L. 1931, « Reciprocal relations in irreversible processes. i. », *Physical Review*, vol. 37, p. 405–426.
- [45] ROUESSAC, F. et A. ROUESSAC. 2007, *Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2^e éd., Wiley.
- [46] SLYKE, J. et T. ERICSSON. 1981, « A study of reactions occurring during the carbo-nitriding process », *Journal of Heat Treating*, vol. 2, p. 3–19.
- [47] SPENCER, P. J. 2008, « A brief history of calphad », *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 32, p. 1–8.
- [48] STOLEN, S. et T. GRANDE. 2004, *Chemical Thermodynamics of Materials*, John Wiley and Sons.

- [49] SUNDMAN, B., B. JANSSON et J.-O. ANDERSSON. 1985, « The thermo-calc data-bank system », *CALPHAD*, vol. 9, n° 2, p. 153–190.
- [50] TOTTEN, G. E., éd.. 2006, *Steel Heat Treatment : Metallurgy and Technologies*, Taylor and Francis.
- [51] YAHIA, M.-S. 1995, *Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [52] ZWIETERING, T. N. 1959, « The degree of mixing in continuous flow systems », *Chemical Engineering Science*.
- [53] ÅGREN, J. 1982, « Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 43, n° 4, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90209-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(82)90209-8), p. 385 – 391, ISSN 0022-3697. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369782902098>.

Annexes

ANNEXE A

Théorie de la Diffusion

La simulation permet de prédire théoriquement le comportement de systèmes à partir de données expérimentales en dehors des conditions dans lesquelles ces données ont été acquises. Aujourd’hui les ordinateurs, grâce à leur puissance, nous permettent d’effectuer des simulations sur des systèmes métallurgiques complexes et rendent possible la prédition du comportement d’alliages « réels » employés dans l’industrie. Dans ce contexte, *Dictra*[10] est un outil flexible pour la simulation des transformations produites par des traitements thermochimiques dans des alliages contenant plusieurs éléments. La majorité des alliages utilisés pour des applications pratiques contiennent plus de deux espèces et le coefficient D_k apparaissant dans la première Loi de Fickⁱ ne dépend plus seulement de la concentration, mais aussi des gradients de concentration d’une espèce[12]. Le logiciel est limité à des géométries simples : planaire, cylindrique et sphérique. En utilisant ces géométries, il est capable de résoudre certains problèmes bien définis avec précision suffisante pour les objectifs recherchés [12]. Cette Annexe A vise à présenter les fondements de la théorie de la diffusion, en particulier l’approche décrite par Borgenstam *et al.*[12] pour utiliser le logiciel *Dictra*[10] avec les bases thermodynamiques de Andersson et Ågren [9] selon l’approche numérique retenue par Ågren[53].

Les lois de la diffusion comprennent deux ensembles d’équations : les équations cinétiques et de conservation de la masse[20]ⁱⁱ. Il faut encore qu’une telle transformation physique de la matière respecte les lois de la thermodynamique, *i.e.* l’augmentation de l’entropie du système. Si l’on considère un système isotherme, isobare et en l’absence de champs électromagnétiques, le seul potentiel thermodynamique qui peut entraîner un processus de diffusion est le gradient de potentiel chimique[33]ⁱⁱⁱ. L’Équation A.1 met en évidence la variation de l’entropie avec le flux diffusif de n espèces, où la force F_i est

i. Voir Section 1.3.

ii. Le bilan de matière sur la première Loi de Fick conduit à la deuxième Loi de Fick - voir Section 1.3, l’Équation 1.9.

iii. Comme exposé Section 1.3, la présence d’un gradient d’une espèce dans un mélange produit un flux net de cette espèce, flux qui est régi par la première Loi de Fick, l’Équation 1.8 dans le cas des systèmes isothermes, isobares et monophasés des alliages binaires.

proportionnelle au gradient de potentiel chimique.

$$T \cdot S_i = \sum_{i=1}^n J_i F_i \quad (\text{A.1})$$

Si la force motrice est nulle, aucune diffusion ne peut advenir et la variation d'entropie introduite dans le système est nulle[33]. Pour contourner cette contrainte, Onsager[44] a proposé que chaque flux thermodynamique soit proportionnel à toutes les forces thermodynamiques agissant sur le système. Dans le cas isotherme isobare de la diffusion selon l'axe z , il vient :

$$J_k = \sum_{i=1}^n L'_{ki} F_i = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (\text{A.2})$$

où le potentiel chimique μ_i est une fonction unique des concentrations de toutes les espèces présentes $\mu_i = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$. Les facteurs de proportionnalité L_{ki} dans l'Équation A.2 sont indépendants des forces et liés aux mobilités de chaque espèce individuellement. Les coefficients de la diagonale principale représentent les coefficients de transport en l'absence d'interactions avec le milieu tandis que les coefficients non-diagonaux représentent les interactions entre les différentes espèces. L'application et l'importance de ces coefficients pour le transport des éléments substitutionnels sont présentées par Manning[40] mais cet aspect ne sera pas discuté ici étant donné que la diffusion lors des traitements de carbonitruration est principalement interstitielle. Si l'on applique le principe de micro-réversibilité locale, on montre que la matrice des coefficients est symétrique.

$$L'_{ki} = L'_{ik} \quad (\text{A.3})$$

En pratique, il est commode d'exprimer les flux en fonction des concentrations. Pour cela il est utile d'introduire le facteur thermodynamique $\partial \mu_i / \partial c_j$ obtenu lors de la dérivation des potentiels chimiques en fonction de toutes les concentrations^{iv}. Ainsi l'Équation A.2 devient :

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (\text{A.4})$$

^{iv.} escrever

que l'on peut écrire encore en fonction de la diffusivité non-réduite D_{kj} :

$$J_k = - \sum_{j=1}^n D_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (\text{A.5})$$

et l'on déduit que :

$$D_{kj} = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \quad (\text{A.6})$$

De cette façon, on monte que la diffusivité est composée de deux parties différentes : une contribution thermodynamique des facteurs $\partial \mu_i / \partial c_j$ et une contribution cinétique. Dans le cas de la diffusion intersticielle, le traitement est plus simple que celui de la diffusion substitutionnelle, cette dernière nécessitant la prise en compte de sources et de puits de lacunes dans les équations phénoménologiques [20]. La diffusion des éléments intersticiels produit, si l'on néglige la mobilité de la matrice [33], une matrice fixe dans laquelle les éléments interagissent non seulement entre eux mais aussi avec les éléments substitutionnels pour lesquels ils ont une affinité thermodynamique particulière. Les gradients de concentration étant liés entre eux, on écrit les diffusivités réduites selon :

$$\begin{cases} D_{kj}^n = D_{kj} - D_{kn} & \text{si } j \text{ est un élément de substitution} \\ D_{kj}^n = D_{kj} & \text{si } j \text{ est un élément intersticiel} \end{cases}$$

où D_{kn} permet d'éliminer la diffusivité de l'espèce n dans le système.

Grâce à ces diffusivités réduites, l'Équation A.5 devient l'Équation A.7, qui prend en compte l'effet d'un élément sur la diffusion d'un autre. L'application du bilan de matière à cette forme généralisée conduit à un système de $n-1$ d'équations différentielles partielles. Dans certains cas assez spécifiques, ces équations possèdent une solution analytique, mais dans la majorité des cas, une méthode numérique doit être employée, comme cela a été décrit par Ågren[53] et appliqué avec *Dictra*[10].

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (\text{A.7})$$

Les données thermodynamiques nécessaires pour la résolution de cet ensemble d'équations se trouvent dans les bases d'Andersson et d'Ågren[9]. La mobilité atomique

de chaque espèce dans une phase est exprimée comme une fonction de la température, de la pression et de la composition. À partir de la théorie cinétique, ces auteurs ont exprimé la mobilité atomique M_B d'une espèce B , M_B , au moyen d'un facteur de fréquence M_B° et d'une énergie d'activation Q_B :

$$M_B = \frac{M_B^\circ}{RT} \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) \quad (\text{A.8})$$

Pour la dépendance en composition[9], une pondération selon les concentrations des éléments purs basée par un développement de Redlich-Kister a été employée :

$$\Phi_B = \sum_i x_i \Phi_B^i + \sum_i \sum_{j>1} x_i x_j \left[\sum_{r=0}^m {}^r \Phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \right] \quad (\text{A.9})$$

où Φ_B représente soit M_B° , soit Q_B .

ANNEXE B

Étalonnage d'un Système de Chromatographie en Phase Gazeuse

Si le signal envoyé par le détecteur varie de façon linéaire en fonction de la concentration 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 chromatogramme[45]. La calibration d'un système de chromatographie en phase gazeuse doit être effectuée pour chaque espèce détectée dans le mélange étudié.

La méthode consiste à employer un réacteur parfaitement agité (RPA) de volume V avec une concentration initiale x_0 ⁱ de l'espèce à étalonner connue. Dans ce réacteur, on injecte un débit Q contrôlé de gaz porteur qui est envoyé ensuite vers le chromatographe. La concentration de l'espèce suivie dans le « RPA » en fonction du temps est donnée par l'B.1, où $k = Q/V$. Il faut donc faire des prélèvements successifs et intégrer l'aire des pics obtenus.

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x \quad (\text{B.1})$$

La solution de cette équation pour la condition initiale $x(t = 0) = x_0$ est :

$$\ln x(t) = \ln x_0 - kt \quad (\text{B.2})$$

Si l'on prend le logarithme naturel du signal U_i et qu'on le trace en fonction du temps de prélèvement de l'échantillon, on observe que $\ln U_i(t) = \ln U_{i,0} - k_{exp}t$. Pour que la dépendance linéaire entre U_i et x_i reste valable, il faut que $k_{exp} \equiv k$. Ainsi détermine-t-on expérimentalement le rapport $k_{exp} = Q/V$. A partir de cette valeur de k_{exp} , on calcule $\ln x(t) = \ln x_0 - k_{exp}t$. Si l'on trace U_i mesuré en fonction de x_i calculé, on obtient une

i. donnée en fraction molaire.

droite dont la pente est le coefficient d'étalonnage recherché. La Figure B.1 présente les différentes droites d'étalonnages obtenues pour CH₄, C₂H₂ et C₂H₄ en fonction de leurs concentrations à la pression atmosphérique. Le Tableau B.1 présente les coefficients d'étalonnage exprimés en concentration à la pression atmosphérique et en fraction molaire. Pour les 3 espèces R² > 0,998.

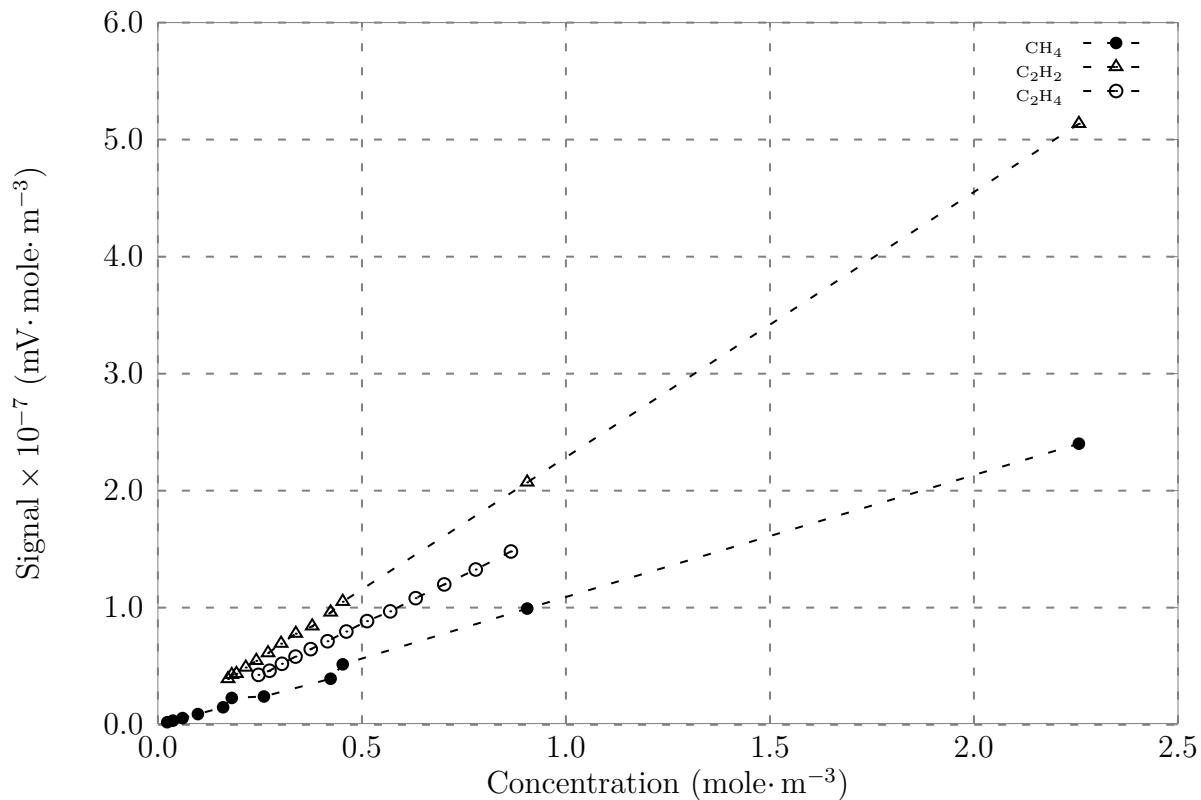


FIGURE B.1 – Étalonnage du système de chromatographie en phase gazeuse.

Tableau B.1 – Coefficients d'étalonnage.

Espèce	Fraction molaire	Concentration
CH ₄	2,214632 × 10 ⁻⁷	9,372422 × 10 ⁻⁸
C ₂ H ₂	1,037380 × 10 ⁻⁷	4,390977 × 10 ⁻⁸
C ₂ H ₄	1,350631 × 10 ⁻⁷	5,843260 × 10 ⁻⁸

ANNEXE C

Dérivation de la Matrice Jacobienne Analytique

Équations des Espèces

Si le réacteur peut être considéré comme homogène en volume, on peut écrire l'Équation C.1 précédente sous forme différentielle selon l'Équation C.1 .

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{\omega}_i V \quad (\text{C.1})$$

À l'aide de l'Équation 3.5, on peut transformer cette expression et aboutir à l'Équation C.2, exprimée en fonction des concentrations.

$$\frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{V} \frac{dV}{dt} = \dot{\omega}_i \quad (\text{C.2})$$

Le deuxième terme de cette expression peut être simplifié selon l'Équation C.3 :

$$\frac{c_i}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{c_i}{V} \frac{\partial V}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \bar{M}} \frac{d\bar{M}}{dt} = -\rho \frac{Y_i}{M_i} \frac{\rho}{m} \frac{P}{\rho^2 RT} \frac{d\bar{M}}{dt} = -\frac{P}{RT} \frac{Y_i}{M_i} \frac{d\bar{M}}{dt} \quad (\text{C.3})$$

A présent, en utilisant l'expression de la concentration Équation C.2 et en utilisant la simplification introduite par l'Équation C.3, on obtient l'Équation C.4.

$$\frac{1}{M_i} \frac{d(\rho Y_i)}{dt} - \frac{P}{RT} \frac{Y_i}{M_i} \frac{d\bar{M}}{dt} = \dot{\omega}_i \quad (\text{C.4})$$

Après quelques étapes, à l'aide de l'Équation 3.4, on obtient :

$$\frac{Y_i}{M_i} \frac{d\bar{M}}{dt} + \frac{\bar{M}}{M_i} \frac{dY_i}{dt} - \frac{Y_i}{M_i} \frac{d\bar{M}}{dt} = \dot{\omega}_i \frac{RT}{P} \quad (\text{C.5})$$

qui nous conduit à l'Équation C.6 décrivant les éléments [2; N_S] dans l'Équation 3.7.

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad (\text{C.6})$$

Équation de la Concentration

À partir de l'Équation 3.4 et en considérant la température et la pression constantes, on obtient :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial \bar{M}} \frac{d\bar{M}}{dt} = -\frac{P}{RT} \bar{M}^2 \sum_{i=1}^{N_S} \frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dt} = -\rho \bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dt} \quad (\text{C.7})$$

Si l'on substitue l'Équation C.6 dans cette expression, on obtient le premier élément du vecteur donné par l'Équation 3.7 :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \dot{\omega}_i \quad (\text{C.8})$$

Équations aux Dérivées Partielles

La dérivation de la matrice Jacobienne sera conduite en deux étapes : la dérivation des expressions plus générales contenant les dérivées partielles d'intérêt puis le détail des termes à l'aide des expressions développées dans la Section 3.3. Les expressions de l'Équation C.9 s'avèrent utiles pour la simplification des relations obtenues au cours de la dérivation.

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial Y_j} = -\frac{\bar{M}^2}{M_j} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial Y_j} = \frac{\partial \rho}{\partial \bar{M}} \frac{\partial \bar{M}}{\partial Y_j} = -\rho \frac{\bar{M}}{M_j} \quad (\text{C.9})$$

Les formes générales des dérivées partielles pour les 4 régions de la Figure 3.1 sont données par :

$$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial \rho} = - \left(\bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial \rho} + \frac{\partial \bar{M}}{\partial \rho} \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) = - \frac{\bar{M}}{\rho} \left(\rho \sum_{i=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial \rho} + \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) \quad (C.10)$$

$$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial \rho} = \frac{M_i}{\rho^2} \left(\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial \rho} - \omega_i \right) \quad (C.11)$$

$$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial Y_j} = - \left(\bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial Y_j} + \frac{\partial \bar{M}}{\partial Y_j} \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) = - \bar{M} \left(\sum_{i=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial Y_j} - \frac{\bar{M}}{M_j} \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) \quad (C.12)$$

$$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial Y_j} = \frac{M_i}{\rho^2} \left(\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial Y_j} - \frac{\partial \rho}{\partial Y_j} \omega_i \right) = \frac{M_i}{\rho} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial Y_j} + \frac{\bar{M}}{M_j} \omega_i \right) \quad (C.13)$$

Expansion des Dérivées Partielles

Les expressions dérivées dans la Section C contiennent des dérivées des concentrations molaires ω_i de chaque espèce par rapport aux fractions massiques et à la densité. Donc, pour les dérivées en fonction de la densité, on obtient :

$$\left. \frac{\partial \omega_i}{\partial \rho} \right|_{T,P,Y_l} = \sum_{l=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial \rho} = \sum_{l=1}^{N_S} \frac{Y_l}{M_l} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} = \sum_{l=1}^{N_S} \frac{c_l}{\rho} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} \quad (C.14)$$

Pour les équations dérivées par rapport aux fractions massiques, il vient :

$$\left. \frac{\partial \omega_i}{\partial Y_j} \right|_{T,P,\rho,Y_{l \neq j}} = \sum_{l=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} \frac{\partial c_l}{\partial Y_j} = \frac{\rho}{M_j} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_j} \quad (C.15)$$

Cette dérivation nous montre que les dérivées partielles nécessaires à l'établissement de la matrice Jacobienne sont effectivement celles de l'Équation 3.14 par rapport aux concentrations de chaque espèce. De la dérivée des vitesses de réaction, il vient :

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} \frac{\partial q_i}{\partial c_l} = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} \left(\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} R_m + \mathbb{C}_m \frac{\partial R_m}{\partial c_l} \right) \quad (C.16)$$

La dérivée de R_m par rapport à c_l est donnée par l'Équation C.17. Les dérivées de

\mathbb{C}_m dépendent du type de réaction.

$$\frac{\partial R_m}{\partial c_l} = \frac{1}{c_l} \left(\nu'_{l,m} k_{f,m} \prod_{k=1}^{N_S} c_k^{\nu'_{k,m}} - \nu''_{l,m} k_{b,m} \prod_{k=1}^{N_S} c_k^{\nu''_{k,m}} \right) \quad (\text{C.17})$$

Réaction simple

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = 0 \quad (\text{C.18})$$

Réaction à 3 corps

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = \alpha_{l,m} \quad (\text{C.19})$$

Réaction « fall-off » unimoleculaire/récombinaison

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = \frac{1}{(1 + P_{r,m})^2} \frac{\partial P_{r,m}}{\partial c_l} F_m + \frac{P_{r,m}}{(1 + P_{r,m})} \frac{\partial F_m}{\partial c_l} \quad (\text{C.20})$$

$$\frac{\partial P_{r,m}}{\partial c_l} = \frac{k_{0,m}}{k_{\infty,m}} \alpha_{l,m} \quad (\text{C.21})$$

$$\frac{\partial F_m}{\partial c_l} = \frac{\partial F_m}{\partial P_{r,m}} \frac{\partial P_{r,m}}{\partial c_l} = \alpha_{l,m} \frac{k_{0,m}}{k_{\infty,m}} \frac{\partial F_m}{\partial P_{r,m}} \quad (\text{C.22})$$

$$\frac{\partial F_m}{\partial P_{r,m}} = F_m \ln(F_{cent}) \frac{2A}{B^3} \frac{A_{Pr}B - B_{Pr}A}{\left[1 + \left(\frac{A}{B}\right)^2\right]^2} \quad (\text{C.23})$$

$$A_{Pr} = \frac{\partial A}{\partial P_r} = \frac{1}{P_{r,m} \ln(10)} \quad (\text{C.24})$$

$$B_{Pr} = \frac{\partial B}{\partial P_r} = -\frac{0,14}{P_{r,m} \ln(10)} \quad (\text{C.25})$$

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = \frac{k_{0,m}}{k_{\infty,m}} \frac{\alpha_{l,m} F_m}{(1 + P_{r,m})} \left(\frac{1}{(1 + P_{r,m})} + P_{r,m} \ln(F_{cent}) \frac{2A}{B^3} \frac{A_{Pr}B - B_{Pr}A}{\left[1 + \left(\frac{A}{B}\right)^2\right]^2} \right) \quad (\text{C.26})$$

Réaction bimoléculaire activé chimiquement

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = -\frac{1}{(1 + P_{r,m})^2} \frac{\partial P_{r,m}}{\partial c_l} F_m + \frac{1}{(1 + P_{r,m})} \frac{\partial F_m}{\partial c_l} \quad (\text{C.27})$$

$$\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} = \frac{k_{0,m}}{k_{\infty,m}} \frac{\alpha_{l,m} F_m}{(1 + P_{r,m})} \left(-\frac{1}{(1 + P_{r,m})} + \ln(F_{cent}) \frac{2A}{B^3} \frac{A_{Pr}B - B_{Pr}A}{\left[1 + \left(\frac{A}{B}\right)^2\right]^2} \right) \quad (\text{C.28})$$

Résumé des Équations

$$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial \rho} = -\frac{\bar{M}}{\rho} \left(\sum_{i=1}^{N_S} \sum_{l=1}^{N_S} c_l \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} + \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) \quad (\text{C.29})$$

$$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial \rho} = \frac{M_i}{\rho^2} \left(\sum_{l=1}^{N_S} c_l \frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} - \omega_i \right) \quad (\text{C.30})$$

$$\frac{\partial \dot{\rho}}{\partial Y_j} = -\frac{\bar{M}}{M_j} \left(\rho \sum_{i=1}^{N_S} \frac{\partial \omega_i}{\partial c_j} - \bar{M} \sum_{i=1}^{N_S} \omega_i \right) \quad (\text{C.31})$$

$$\frac{\partial \dot{Y}_i}{\partial Y_j} = \frac{M_i}{\rho M_j} \left(\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial c_j} + \bar{M} \omega_i \right) \quad (\text{C.32})$$

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial c_l} = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} \left(\frac{\partial \mathbb{C}_m}{\partial c_l} R_m + \mathbb{C}_m \frac{\partial R_m}{\partial c_l} \right) \quad (\text{C.33})$$