



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Mise au Point de la Carbonitruration des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5

Walter Dal'Maz Silva
22 janvier 2015

Encadrement



Jacky DULCY

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Thèse



- 1 Introduction
- 2 Étude Expérimentale
 - Système Expérimental
 - Hydrodynamique du Réacteur
 - Chromatographie en Phase Gazeuse
 - Traitements Thermochimiques
 - Réponse Métallurgique de l'Alliage 16NiCrMo13
 - Décarburation Pendant la Nitruration
- 3 Modélisation de la Phase Gazeuse
 - Modèle Cinétique Réduit
 - Modèles de Mélange



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Introduction

Introduction

Défi

Développement de matériaux d'ingénierie combinant ténacité et résistance à l'usure.

Introduction

Défi

Développement de matériaux d'ingénierie combinant ténacité et résistance à l'usure.

But

Contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonituration à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac des aciers faiblement alliés.

Introduction

Carbonitruration

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.

Introduction

Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
la phase gazeuse,

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et
 - la phase solide.

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et
 - la phase solide.
- ▶ Alliages étudiés :

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et
 - la phase solide.
- ▶ Alliages étudiés :
 - 16NiCrMo13 : aéronautique.

Introduction Carbonitruration

- ▶ Traitement thermochimique.
- ▶ Diffusion du carbone et de l'azote.
- ▶ Réalisé en phase austénitique.
- ▶ Étudié en ce qui concerne :
 - la phase gazeuse,
 - l'interface et
 - la phase solide.
- ▶ Alliages étudiés :
 - 16NiCrMo13 : aéronautique.
 - 23MnCrMo5 : automobile.

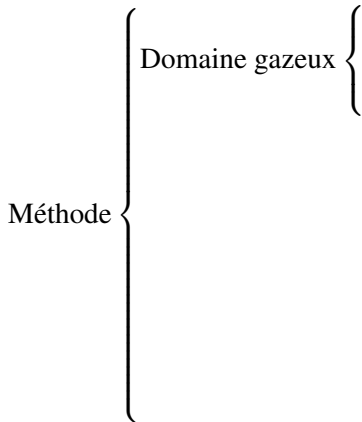
Méthode

Méthode

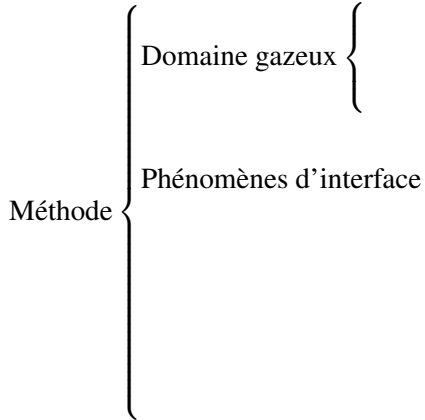
Méthode



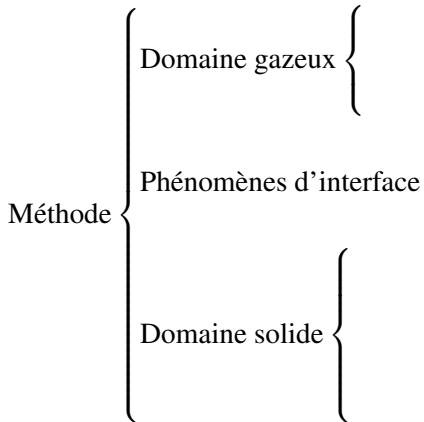
Méthode



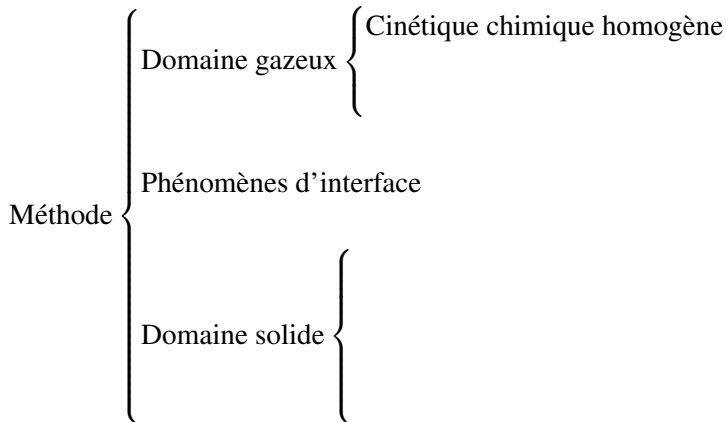
Méthode



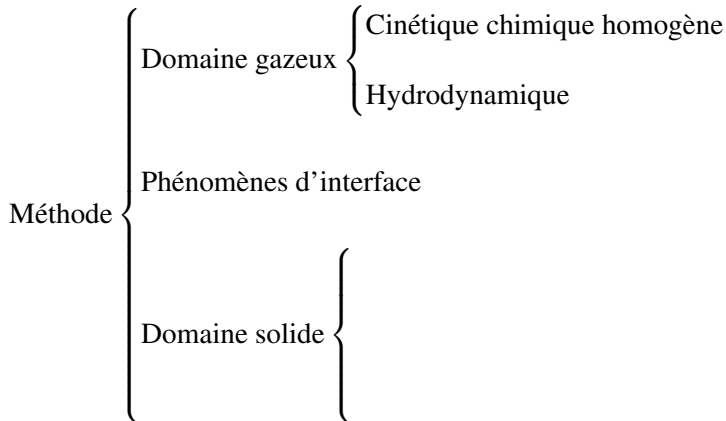
Méthode



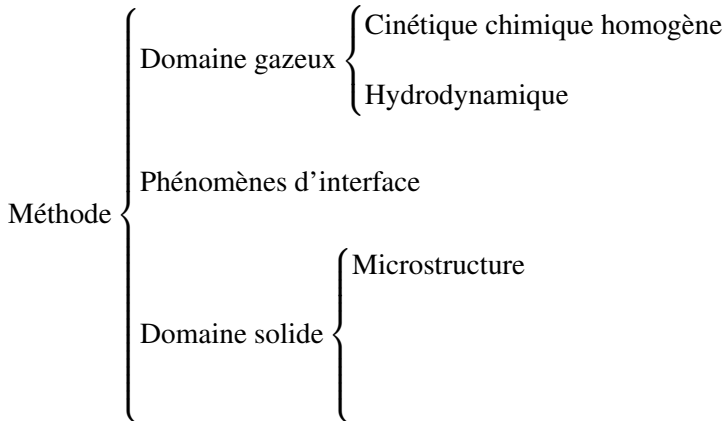
Méthode



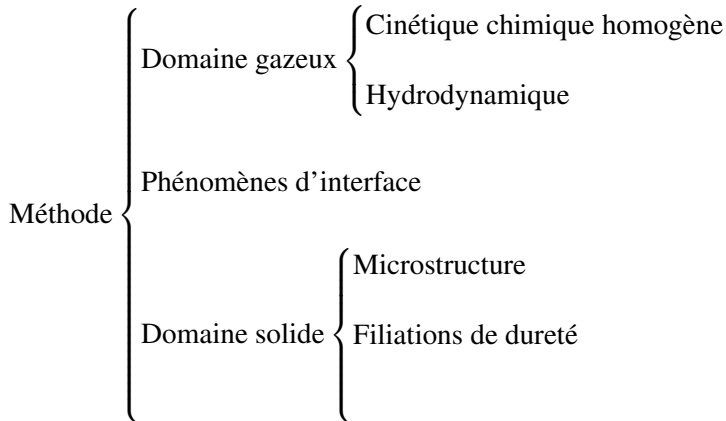
Méthode



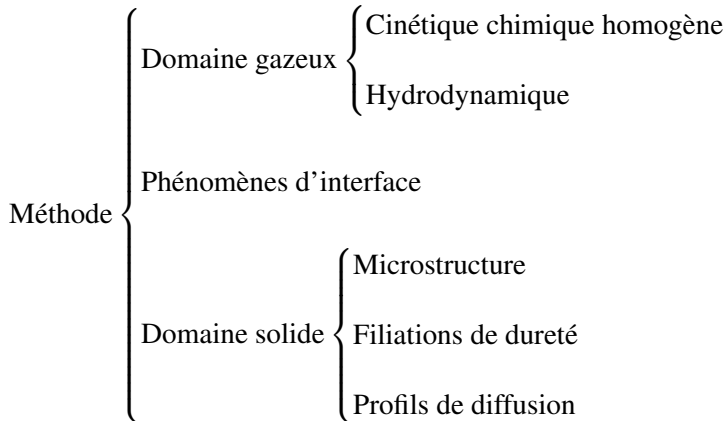
Méthode



Méthode



Méthode

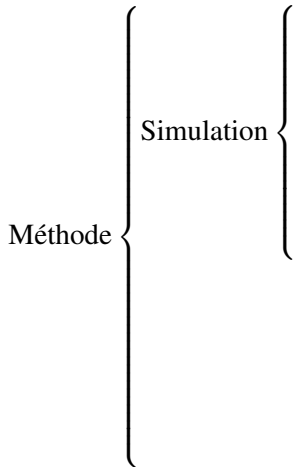


Méthode

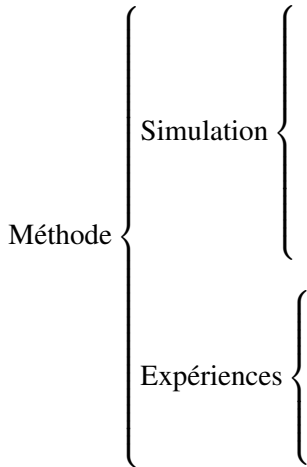
Méthode

Méthode

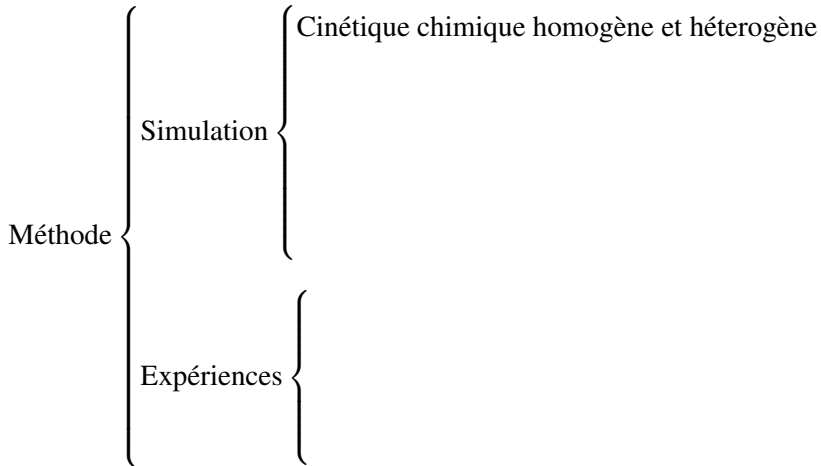
Méthode



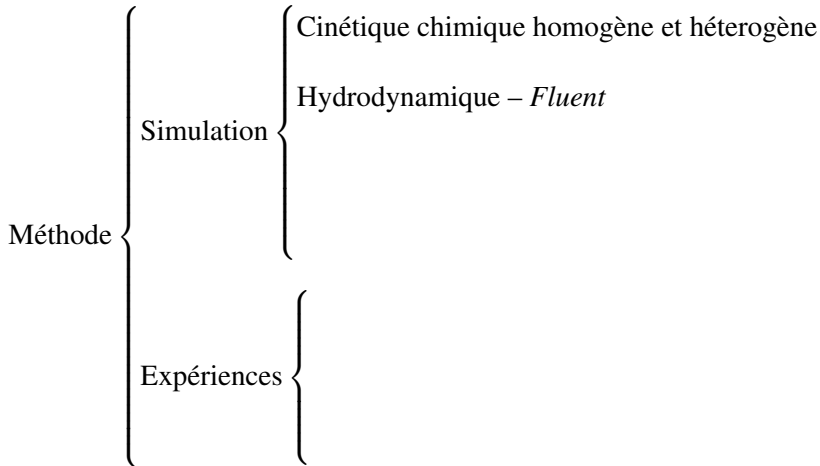
Méthode



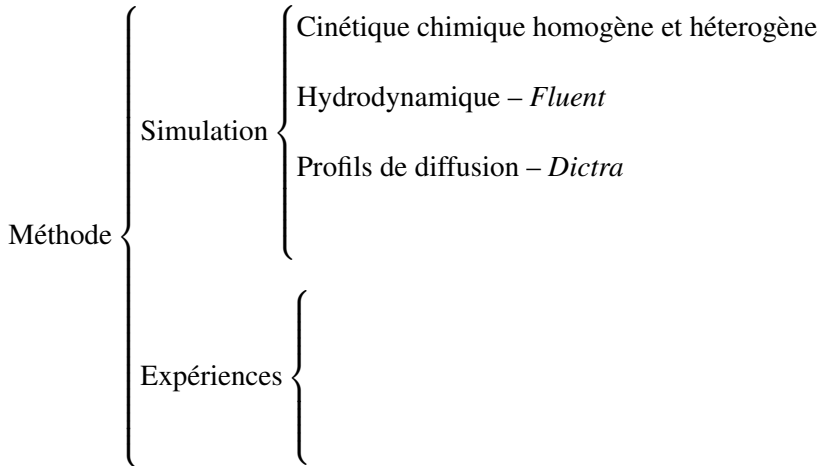
Méthode



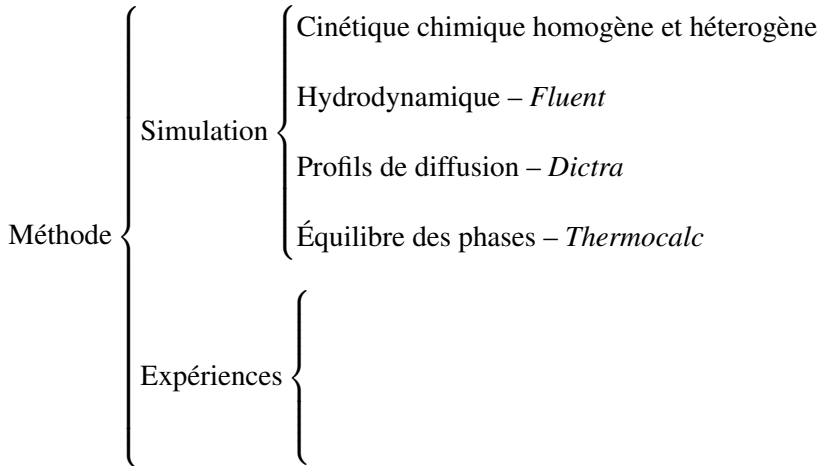
Méthode



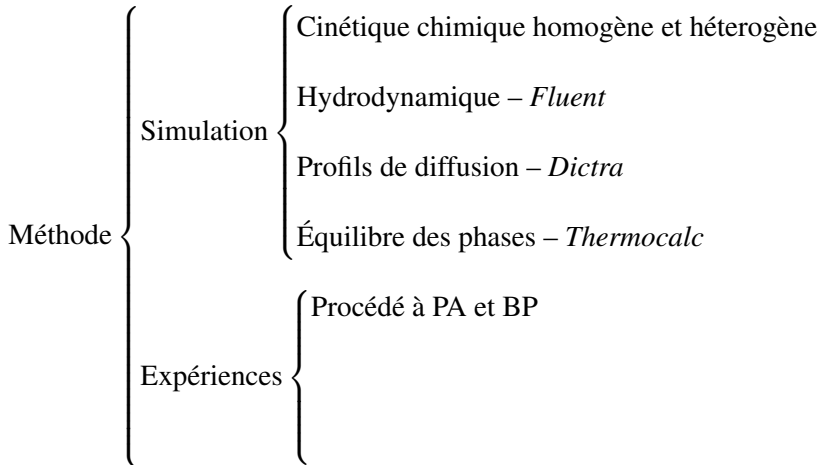
Méthode



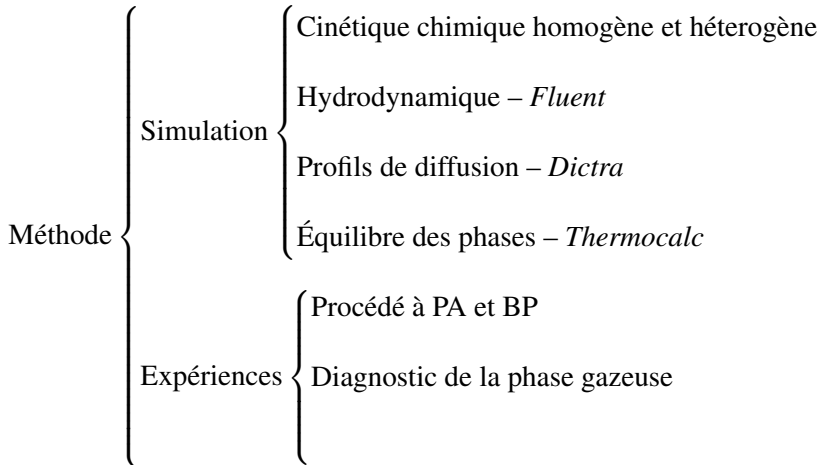
Méthode



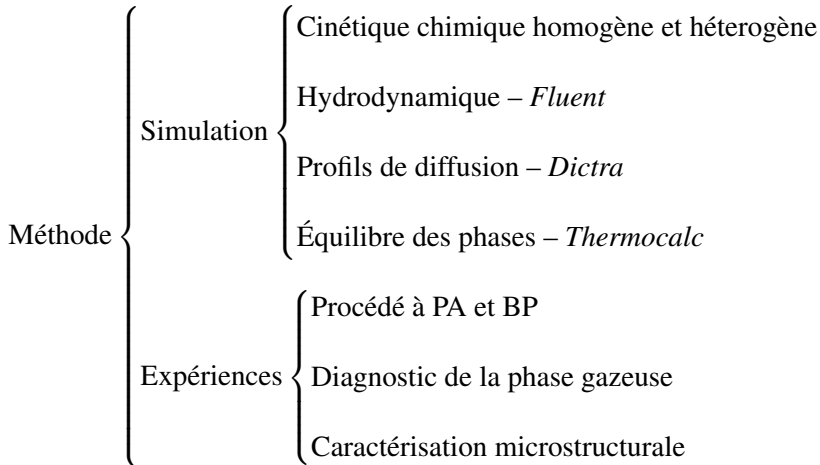
Méthode



Méthode



Méthode





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale Système Expérimental

Système Expérimental

Système Expérimental

Le système expérimental employé est composé de :

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100 mm présentant un rapport surface-volume de $S/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$,

Système Expérimental

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100 mm présentant un rapport surface-volume de $S/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$,
- ▶ un système d'alimentation de gaz permettant l'obtention des atmosphères requises,

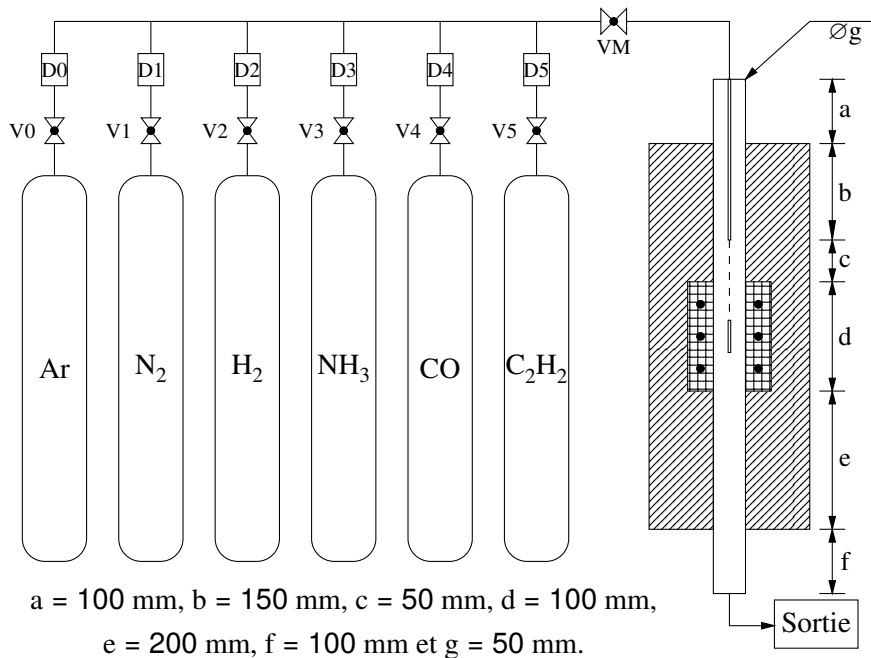
Système Expérimental

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100 mm présentant un rapport surface-volume de $S/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$,
- ▶ un système d'alimentation de gaz permettant l'obtention des atmosphères requises,
- ▶ une thermobalance couplée au réacteur pour le suivi de prise de masse des échantillons et

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100 mm présentant un rapport surface-volume de $S/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$,
- ▶ un système d'alimentation de gaz permettant l'obtention des atmosphères requises,
- ▶ une thermobalance couplée au réacteur pour le suivi de prise de masse des échantillons et
- ▶ un système de chromatographie gazeuse pour le diagnostic des atmosphères pendant les traitements.





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale Hydrodynamique du Réacteur

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution de Temps de Séjour

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution de Temps de Séjour

DTS

La *DTS* est mesurée en suivant la réponse en tension $I(t_s)$ d'un détecteur FID après l'injection dans un intervalle de temps court d'un volume connu d'un traceur stable. Nous avons utilisé le méthane pour cela.

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution de Temps de Séjour

DTS

La *DTS* est mesurée en suivant la réponse en tension $I(t_s)$ d'un détecteur FID après l'injection dans un intervalle de temps court d'un volume connu d'un traceur stable. Nous avons utilisé le méthane pour cela.

On a donc :

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad \text{où} \quad S = \int_0^{\infty} I(t_s) dt_s \quad (1)$$

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Le temps moyen de séjour dans un réacteur pour un ensemble de conditions thermiques et hydrodynamiques fixé est donc :

$$t_m = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (2)$$

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Le temps moyen de séjour dans un réacteur pour un ensemble de conditions thermiques et hydrodynamiques fixé est donc :

$$t_m = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (2)$$

Les comportements de mélange de différents réacteurs (ou ensemble de conditions pour un réacteur) ne peuvent pas être comparés directement entre eux. On introduit alors le temps réduit $\theta = t_s/\tau$, où τ désigne le temps moyen théorique nécessaire à la traversée du volume du réacteur considéré. Comme cette valeur est difficile à obtenir dans la pratique, on la substitue par t_m calculé à partir des données expérimentales et on peut écrire :

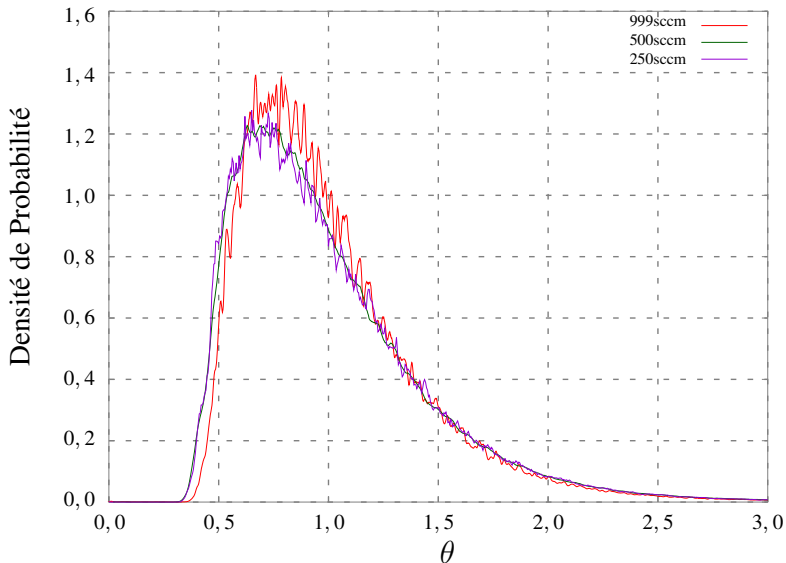
$$E(\theta) = t_s \cdot E(t_s) \quad \text{et} \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad (3)$$

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour

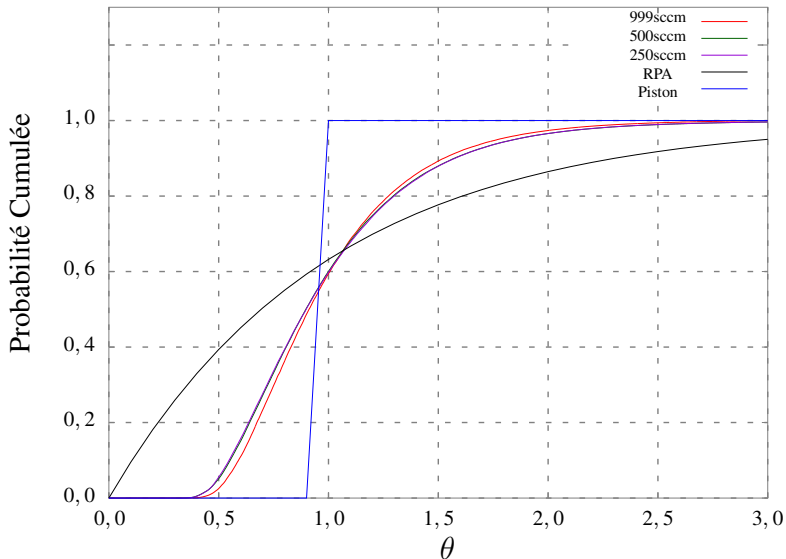


Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour intégrée

Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour intégrée





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale

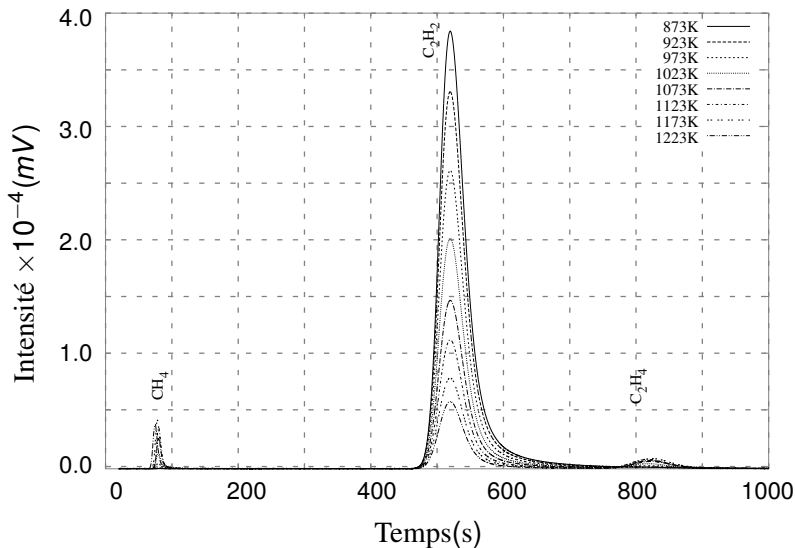
Chromatographie en Phase Gazeuse

Chromatographie en Phase Gazeuse

Acquisition de Données

Chromatographie en Phase Gazeuse

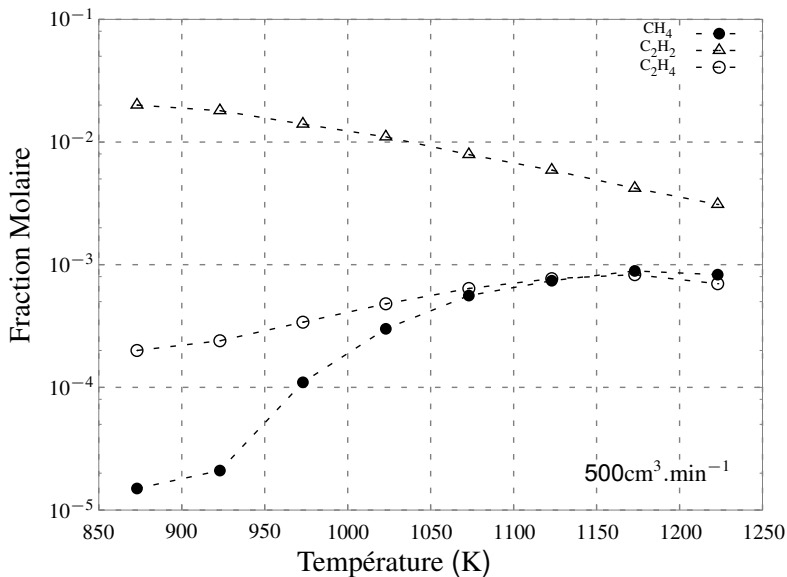
Acquisition de Données



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi des Produits

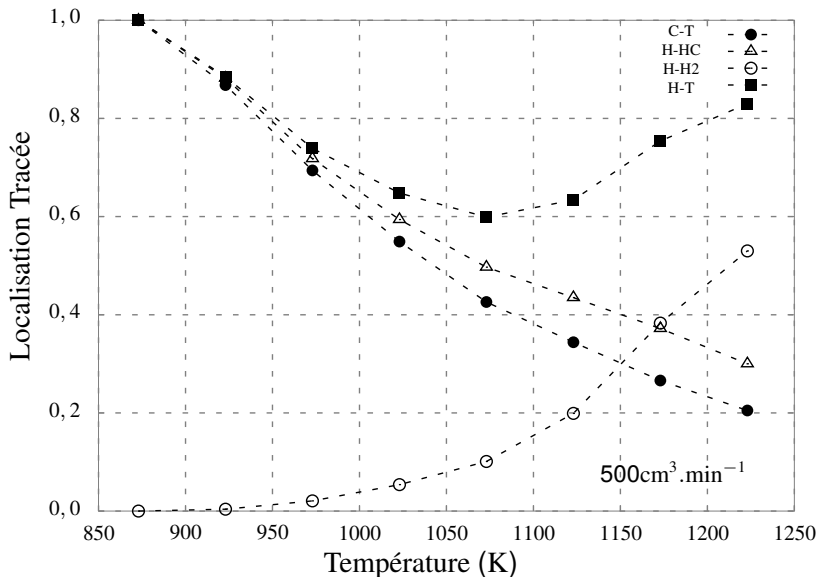
Chromatographie en Phase Gazeuse Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi des Produits



Chromatographie en Phase Gazeuse

Localisation du Carbone et de l'Hydrogène

Chromatographie en Phase Gazeuse Localisation du Carbone et de l'Hydrogène

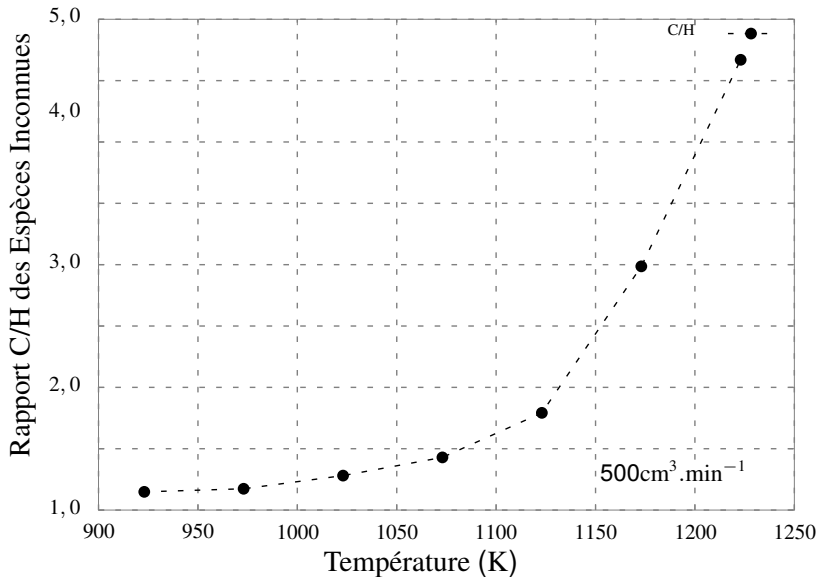


Chromatographie en Phase Gazeuse

Rapport C/H Libre

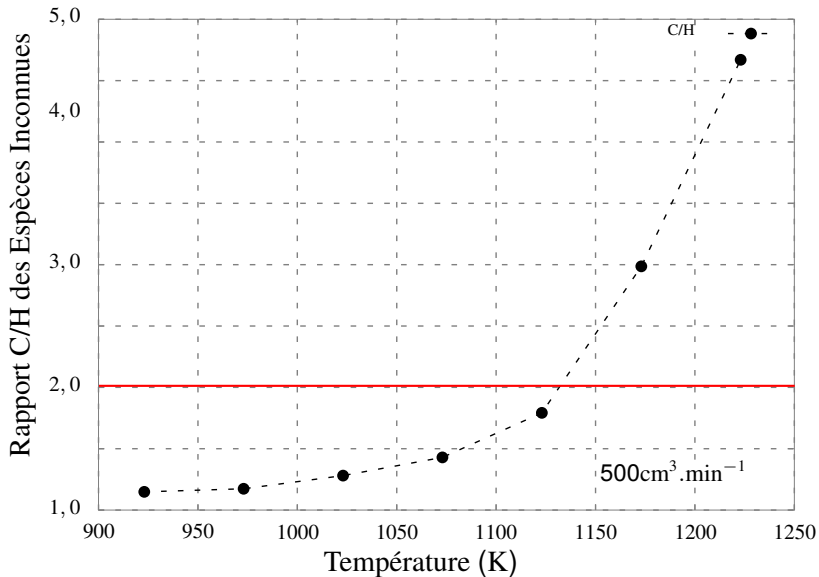
Chromatographie en Phase Gazeuse

Rapport C/H Libre



Chromatographie en Phase Gazeuse

Rapport C/H Libre





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale Traitements Thermochimiques

Traitements Thermochimiques

Objectif et Conditions Employées

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- ▶ cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$
- ▶ nitruration : $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- ▶ cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$
- ▶ nitruration : $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Enrichissement :

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- ▶ cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$
- ▶ nitruration : $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Enrichissement :

- ▶ en carbone pendant 2 heures

Objectif

Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration.

Atmosphères :

- ▶ cémentation : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$
- ▶ nitruration : $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$

Enrichissement :

- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Traitements Thermochimiques

Notation Utilisée

N0	Nitruration
-----------	-------------

C0	Cémentation
-----------	-------------

CB	Carbonitruration
-----------	------------------

T	Trempé
----------	--------

R180	Revenu à 180°C pendant 69 heures
-------------	----------------------------------

R300	Revenu à 300°C pendant 18 heures
-------------	----------------------------------



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale

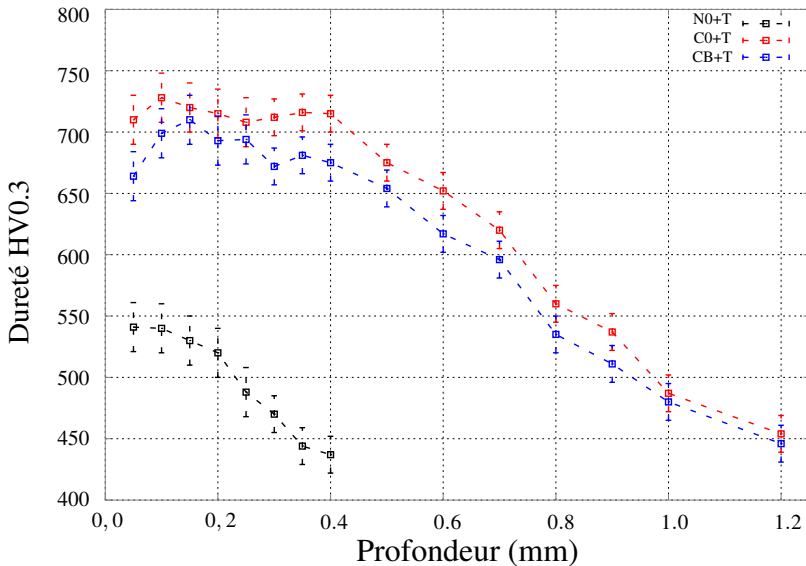
Réponse Métallurgique de l'Alliage 16NiCrMo13

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté après trempe

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté après trempe

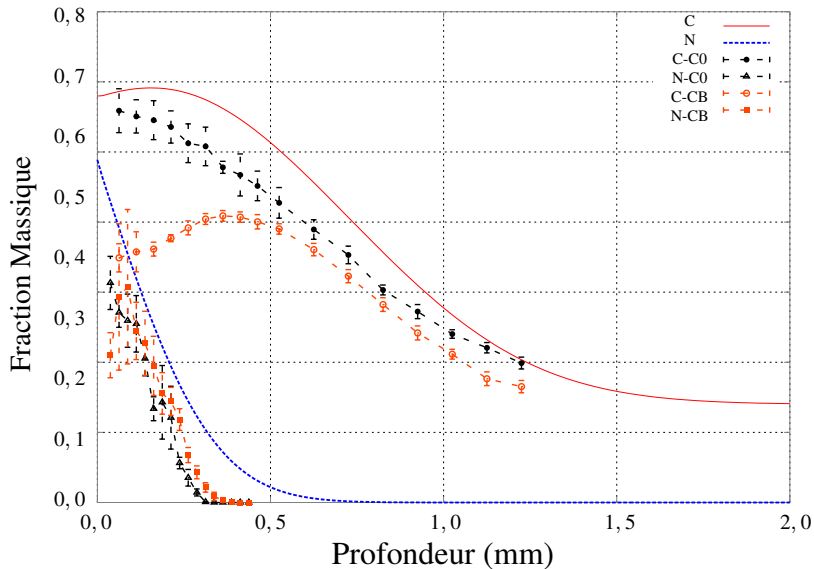


Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profils de Diffusion Obtenus

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profils de Diffusion Obtenus

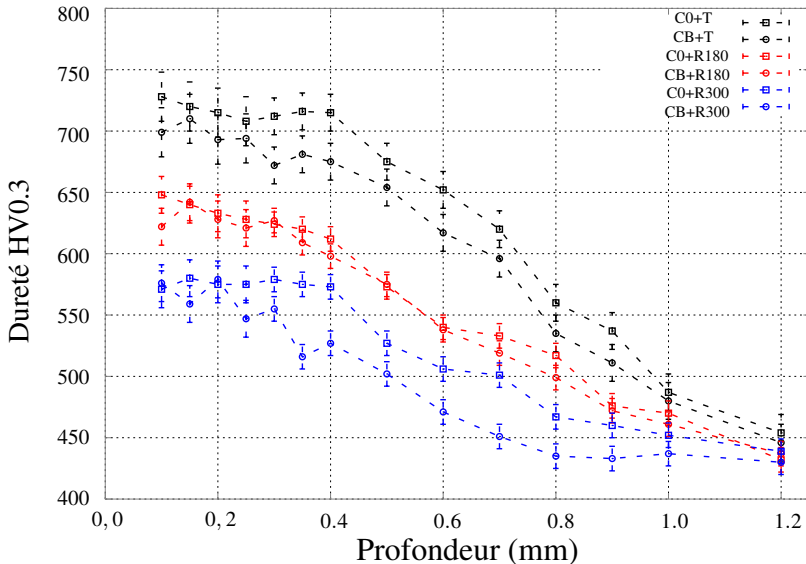


Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Comparaison Cémentation/Carbonitruration

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Comparaison Cémentation/Carbonitruration



Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Couches de Diffusion-Précipitation

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Couches de Diffusion-Précipitation

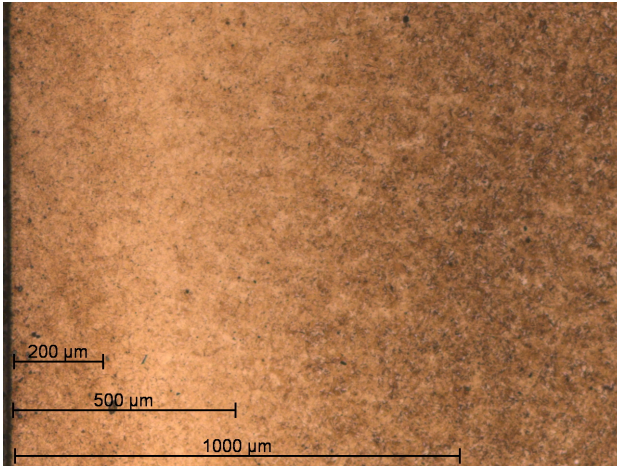


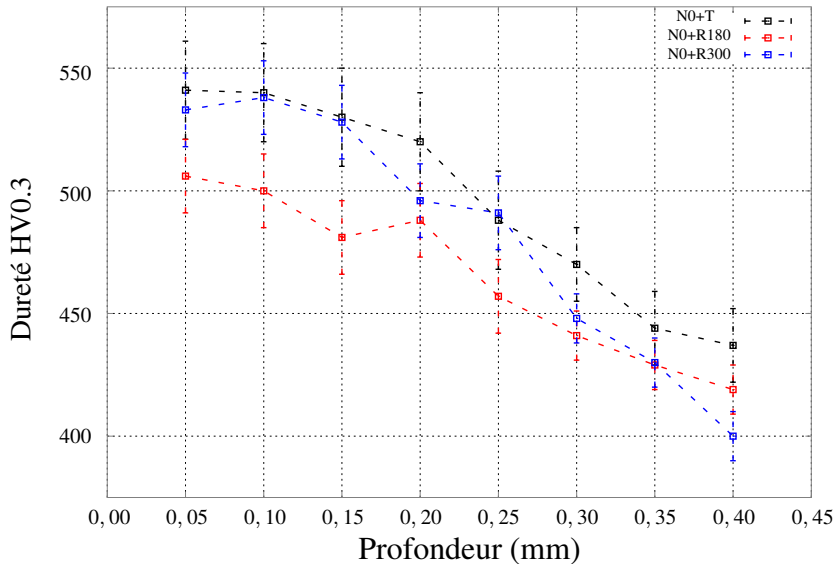
FIGURE: Augmentation de 100×.

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté – Nitruration

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Filiations de Dureté – Nitruration

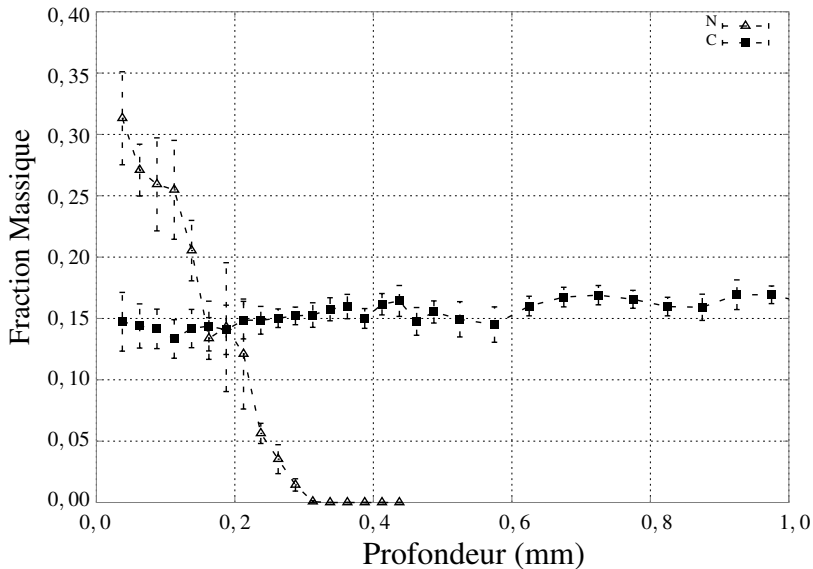


Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profil de Diffusion Obtenus – Nitruration

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Profil de Diffusion Obtenus – Nitruration





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Étude Expérimentale

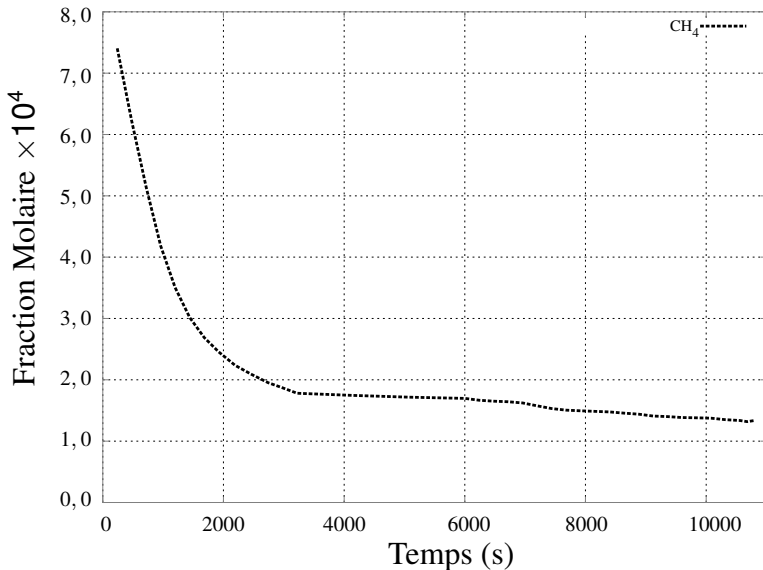
Décarburation Pendant la Nitruration

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Production de Méthane

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Production de Méthane

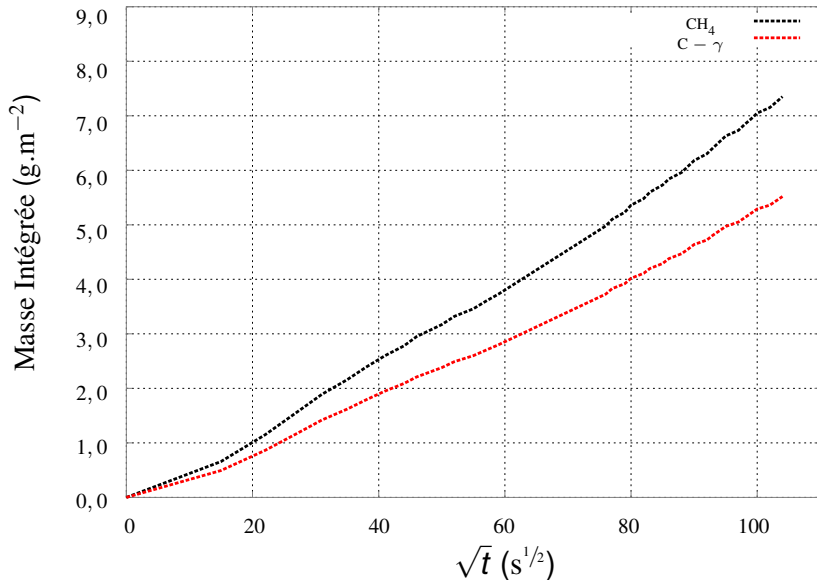


Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Intégration de la Masse

Traitements Thermochimiques — 16NiCrMo13

Intégration de la Masse





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse

Modèle Cinétique Réduit

Modèle Cinétique Réduit

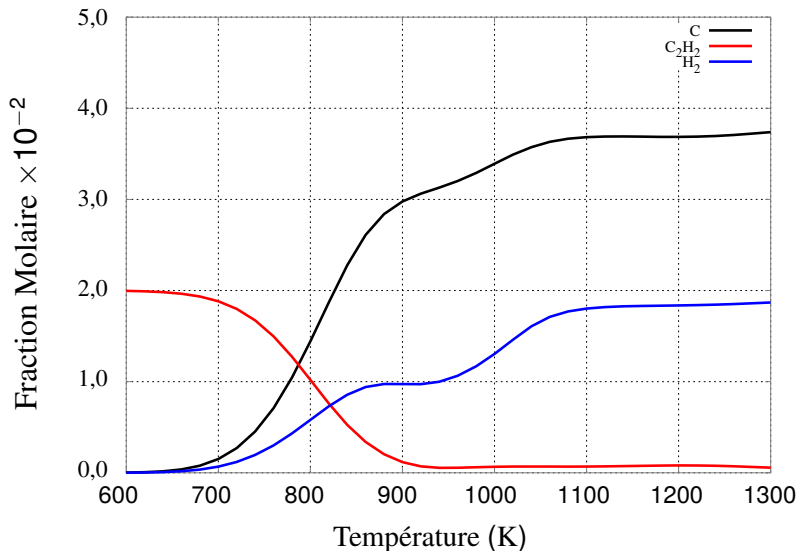
Tableau: Modèle cinétique simplifié de la pyrolyse de l'acétylène selon Graf .

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

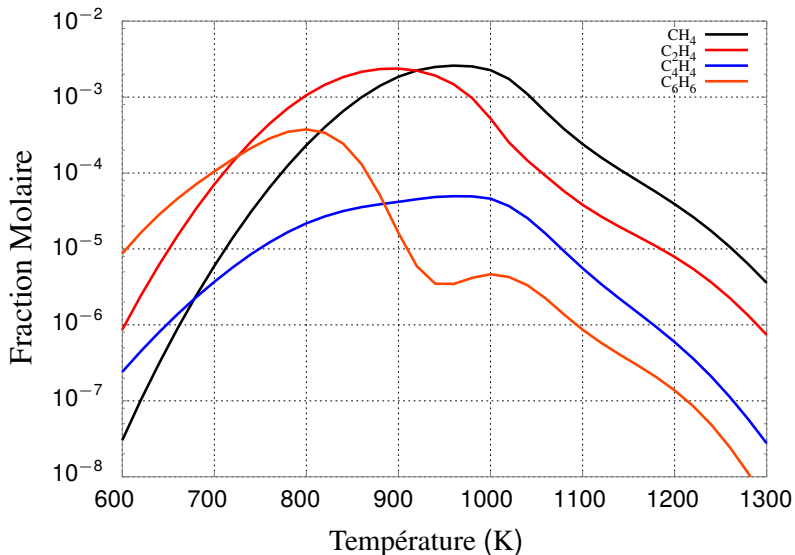
$$[A_i] = (\text{mol}/\text{m}^3)^\gamma \text{s}^{-1}$$

$$[E_i] = \text{kJ}/\text{mol}$$

Rôle de la Température Espèces Majoritaires



Rôle de la Température Espèces Minoritaires





Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Modélisation de la Phase Gazeuse

Modèles de Mélange

Modèles de Mélange

Prédiction de la Conversion

Modèle de Mélange + *DTS* + Données Cinétiques

Prédiction de la Conversion

Modèle de Mélange + *DTS* + Données Cinétiques

Micro-ségrégation complète

Chaque élément de gaz évolue indépendamment dans l'enceinte du réacteur et le produit en sortie est obtenu directement à partir d'une moyenne des évolutions cinétiques pondérées par la *DTS*.

Prédiction de la Conversion

Modèle de Mélange + *DTS* + Données Cinétiques

Micro-ségrégation complète

Chaque élément de gaz évolue indépendamment dans l'enceinte du réacteur et le produit en sortie est obtenu directement à partir d'une moyenne des évolutions cinétiques pondérées par la *DTS*.

Micro-mélange complet

Le gaz qui arrive à chaque instant dilue tous les « volumes élémentaires » du réacteur comme dans un *RPA* et le produit en sortie doit être calculé en couplant les équations cinétiques à la *DTS*.

Utilisation des Données de *DTS* Réacteur avec Profil de Température

Utilisation des Données de *DTS* Réacteur avec Profil de Température

Tableau: Comparaison entre mesures expérimentales et simulation cinétique intégrée à la *DTS* avec une distribution hypothétique de température pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$. Dans cette simulation $\Delta T = 20\text{K}$, $L_e = 50\text{mm}$, $L_c = 60\text{mm}$ et $L_d = 100\text{mm}$.

	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
S.D.	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

MERCI DE VOTRE ATTENTION!