



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN



Modélisation de la Carbonitruration des Alliages **16NiCrMo13 et 23MnCrMo5**



Walter Dal'Maz Silva
6 novembre 2014

Encadrement



Jacky DULCY

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Thèse



Sommaire

- 1** Introduction
- 2** Fondements Théoriques et Revue Bibliographique
- 3** Démarche à la Pression Atmosphérique
- 4** Pyrolyse des Atmosphères à Base d'Hydrocarbures
- 5** Prochaines Démarches
- 6** Références



Introduction



Institut Jean Lamour
PENSER LES MÉTALLURGIES DE DEMAIN

Introduction

Défi

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

But

Contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonitruration à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac (NH_3) des aciers faiblement alliés.

Carbonitruration

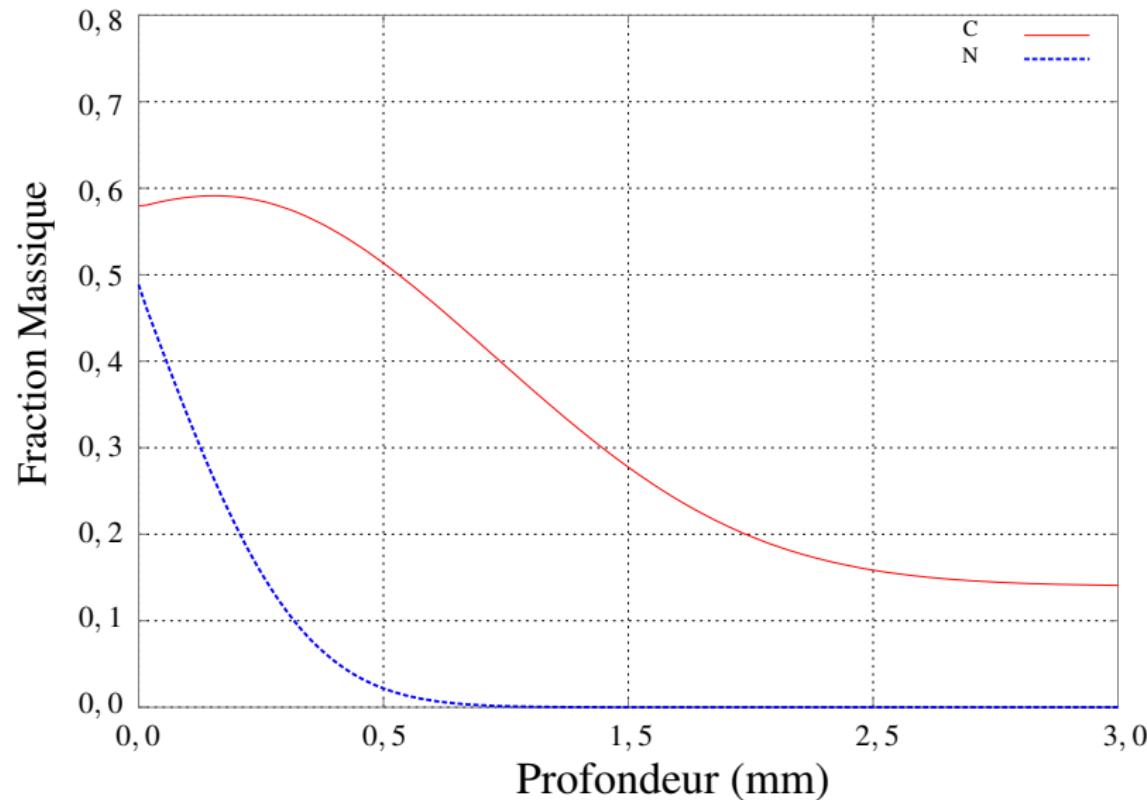
Traitement thermochimique par diffusion de carbone et d'azote en phase austénitique. Le procédé de carbonitruration des alliages 23Mn-CrMo5 et 16NiCrMo13 est étudié dans son ensemble (phase gazeuse, interface, phase solide).

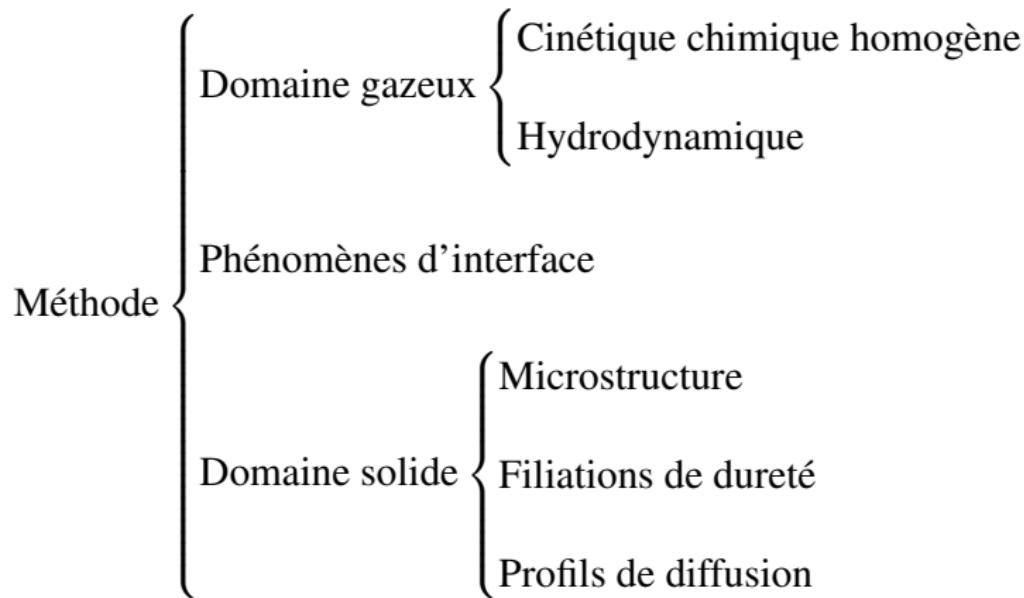
Description de la Problématique

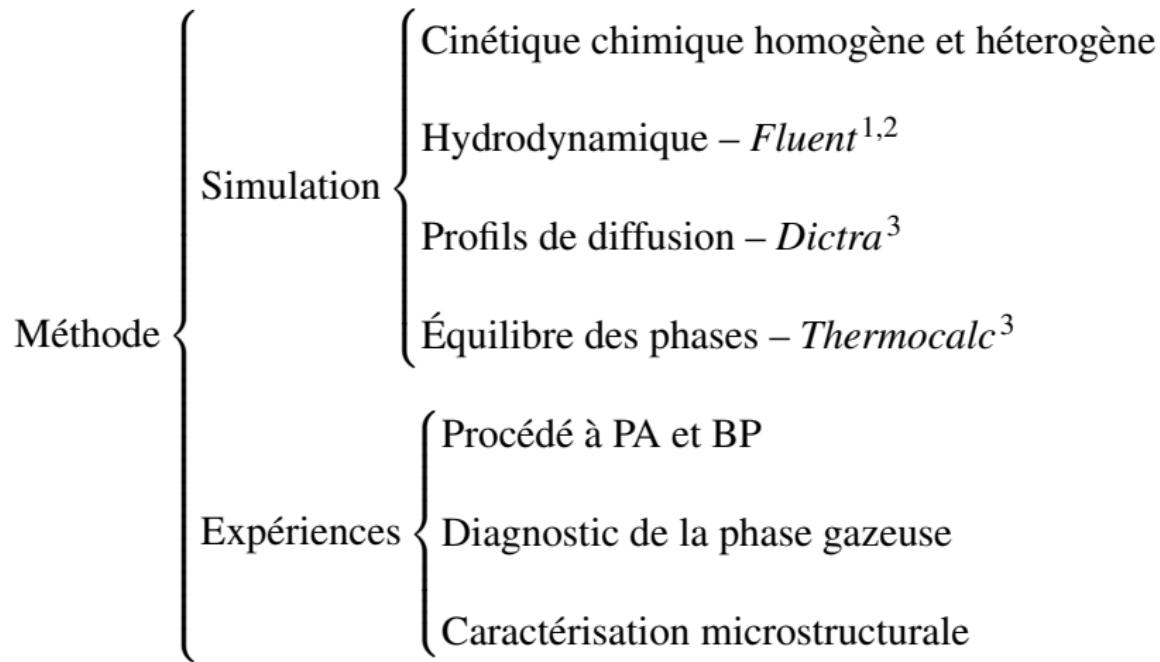
- ▶ Compréhension des effets de l'hydrodynamique et de la cinétique chimique (homogène et hétérogène) dans le transfert de masse gaz-solide lors de la carbonitruration employant des hydrocarbures comme source de carbone et de l'ammoniac pour l'azote, visant établir des conditions de traitement où l'étape limitante du procédé soit le transport à l'état solide.
- ▶ Les résultats des calculs et expériences doivent être tels qu'ils rendent possible le transfert de connaissances de la recherche vers l'industrie.
- ▶ Le procédé adopté doit permettre l'obtention d'une qualité métallurgique propre aux études de base à réaliser et donc, aux applications attendues.

Description de la Problématique

Profils de Diffusion Visés – 16NiCrMo13









Fondements Théoriques et Revue Bibliographique



Institut Jean Lamour
PENSER LES MÉTALLURGIES DE DEMAIN



Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Procédés Thermochimiques Gazeux



Le mécanisme global d'un procédé thermochimique par voie gazeuse se décompose en trois étapes principales⁴ dont :

- ▶ le transport des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier, ce qui inclut les cinétiques chimiques et de diffusion dans le gaz ainsi que l'hydrodynamique du système,
- ▶ les réactions physico-chimiques et chimiques à la surface de l'acier et
- ▶ le transport à l'état solide des atomes produits par la réaction hétérogène.

Atmosphères en Équilibre Thermodynamique

Faible couplage cinétique-hydrodynamique : l'enrichissement des surfaces peut être contrôlé en connaissant les expressions des équilibres gaz-solide.

Exemple^{4,16}

Cémentation conduite en atmosphère CO + H₂.

Atmosphères hors Équilibre Thermodynamique

L'écoulement joue un rôle sur le contrôle du procédé ; deux situations sont possibles :

- ▶ pseudo-équilibre vis-à-vis du temps de séjour et
- ▶ cinétique de pyrolyse rapide empêchant l'approche de pseudo-équilibre.

Exemple de pseudo-équilibre

Nitruration gazeuse conduite à l'aide d'ammoniac NH_3 ^{5,7,15}.

Exemple complètement hors équilibre

Cémentation à partir de l'acétylène C_2H_2 ^{8,9,11}.



Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Transport de Matière à l'État Solide



La théorie classique de la diffusion basé sur les deux Lois de Fick :

Première Loi de Fick¹⁰ – Le flux

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (1)$$

Deuxième Loi de Fick¹⁰ – Le bilan de matière

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \right) \quad (2)$$

associées à des conditions aux limites du problème *ad hoc* et initiales. Sous cette forme, on est limité aux systèmes binaires pour un traitement rigoureux du problème, lequels possèdent souvent des solutions analytiques.

Généralisation d'Onsager¹³

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (3)$$

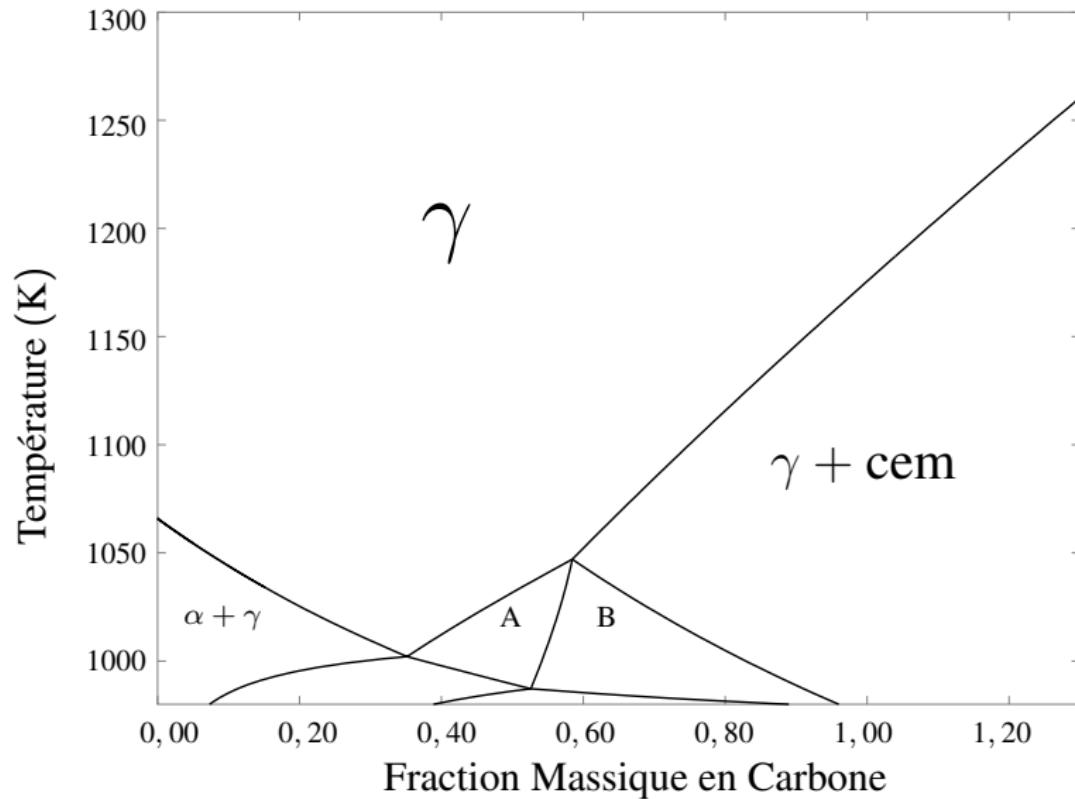
Le logiciel *Dictra*³ qui est utilisé pour les simulations de diffusion en systèmes multi-components dans ce travail utilise une forme de cette généralisation. Le traitement de la diffusion en système multi-composants se fait en 1-D. Le logiciel se sert des bases de données de *Thermocalc*³ pour le calcul des facteurs thermodynamiques employés dans la détermination des coefficients de diffusion³.



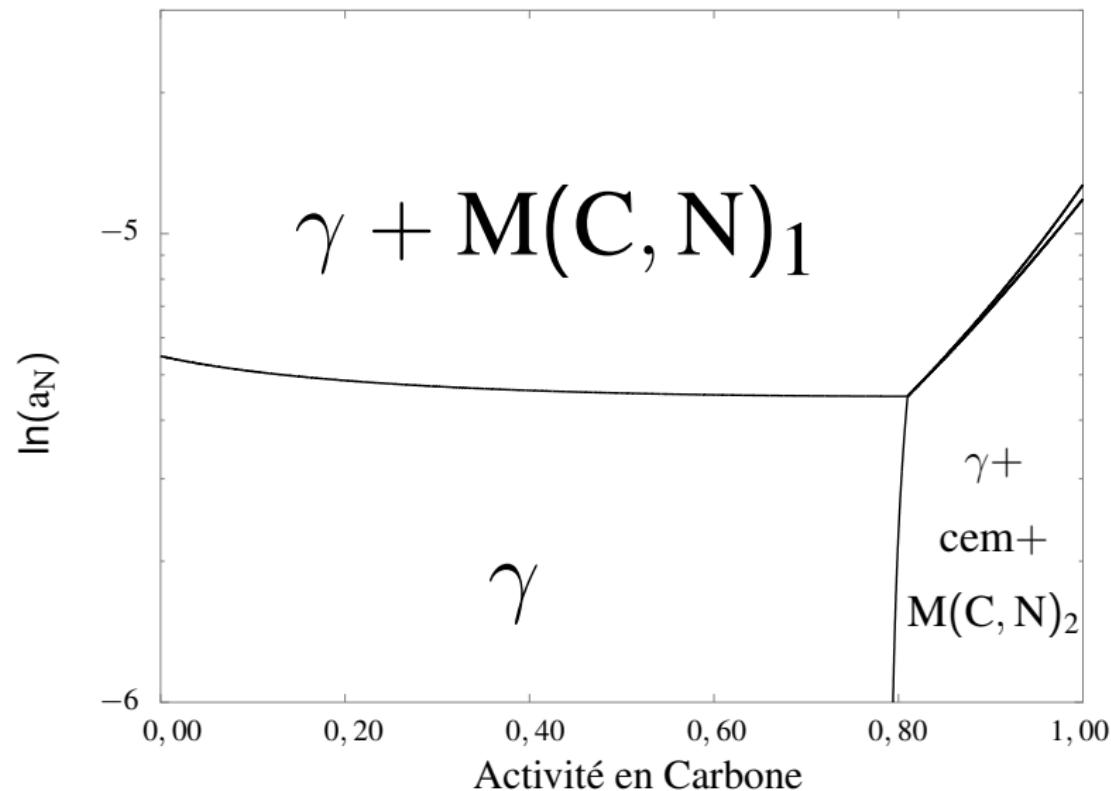
Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Diagrammes d'Équilibre : Thermocalc



Diagramme Pseudo-Binaire – 16NiCrMo13



Coupe Isophlète – 16NiCrMo13 à 1143K





Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Métallurgie des Aciers Faiblement Alliés



Institut Jean Lamour
PENSER LES MÉTALLURGIES DE DEMAIN

De manière assez concise les données de la littérature montrent que :

- ▶ Les traitements de cémentation et carbonitruration des aciers faiblement alliés au Cr, Ni et Mo conduisent à une stabilisation importante de l'austénite après trempe,
- ▶ le traitement de passage par le froid ($N_{2(liq.)}$ à 77K) est typiquement efficace pour la transformation de l'austénite résiduel en martensite,
- ▶ l'approche de Koistinen reste valable pour l'influence de l'azote dans la transformation martensitique des aciers faiblement alliés,
- ▶ pendant le revenu, les principaux carbures qui se forment sont du type $M_{23}C_6$ et M_3C ,

... suite :

- ▶ les étapes de nitruration pendant la carbonitruration conduisent à la formation des nitrides du type MN en présence de chrome,
- ▶ le Si ajouté intentionnellement peut réduire la cinétique de précipitation des carbures incohérents lors du revenu, favorisant l'obtention de profils de plus haute dureté,
- ▶ et la présence des éléments d'alliage minimise les interactions répulsives entre C et N en diffusion dans l'auténite, ce qui est non négligeable pour le fer pur.



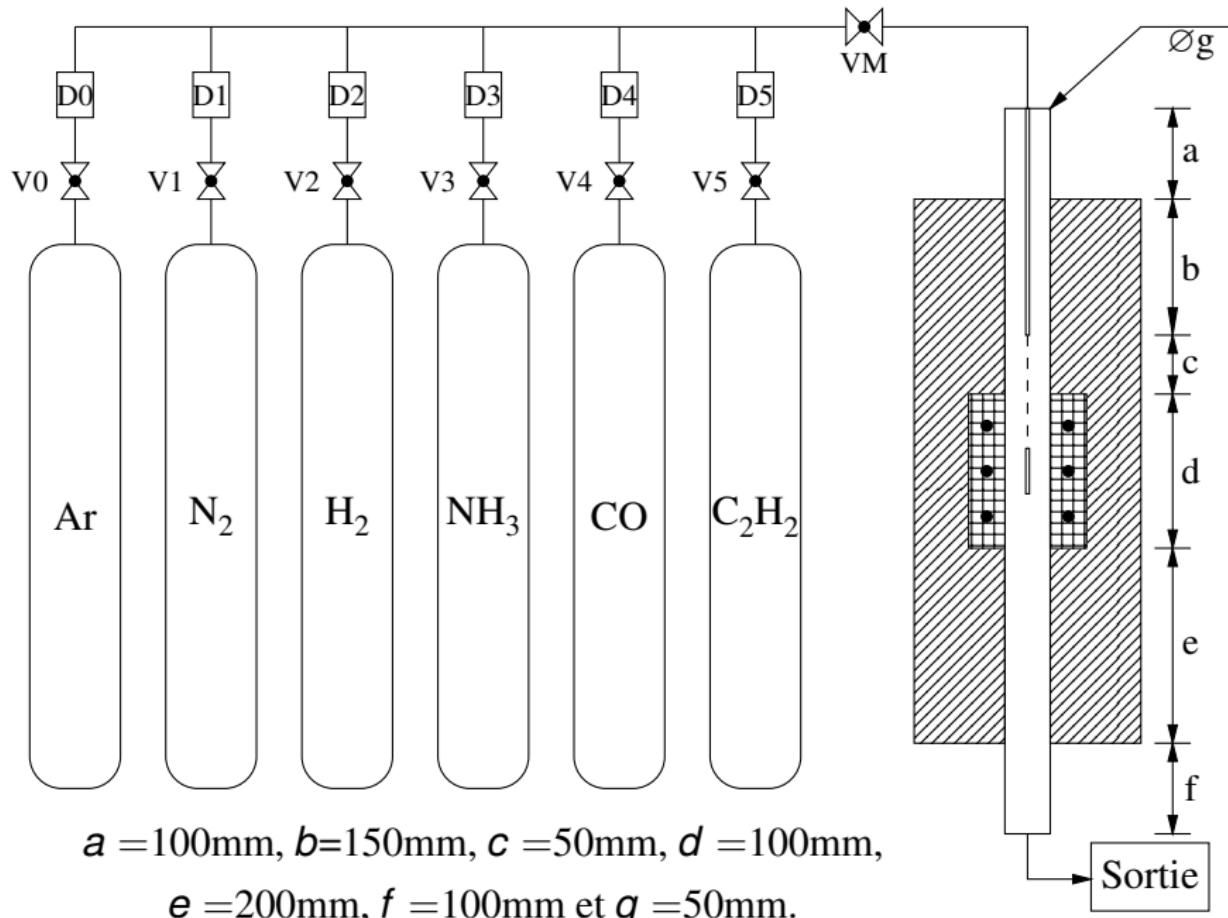
Démarche à la Pression Atmosphérique



Système Expérimental

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100mm 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.





Démarche à la Pression Atmosphérique: Hydrodynamique du Réacteur



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

Quelques concepts :

- ▶ 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.**
- ▶ 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 différentes portions de gaz restent pendant des durées différentes dans 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 $t + dt$** ».

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 :

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad \text{où} \quad S = \int_0^{\infty} I(t_s) dt_s \quad (4)$$

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

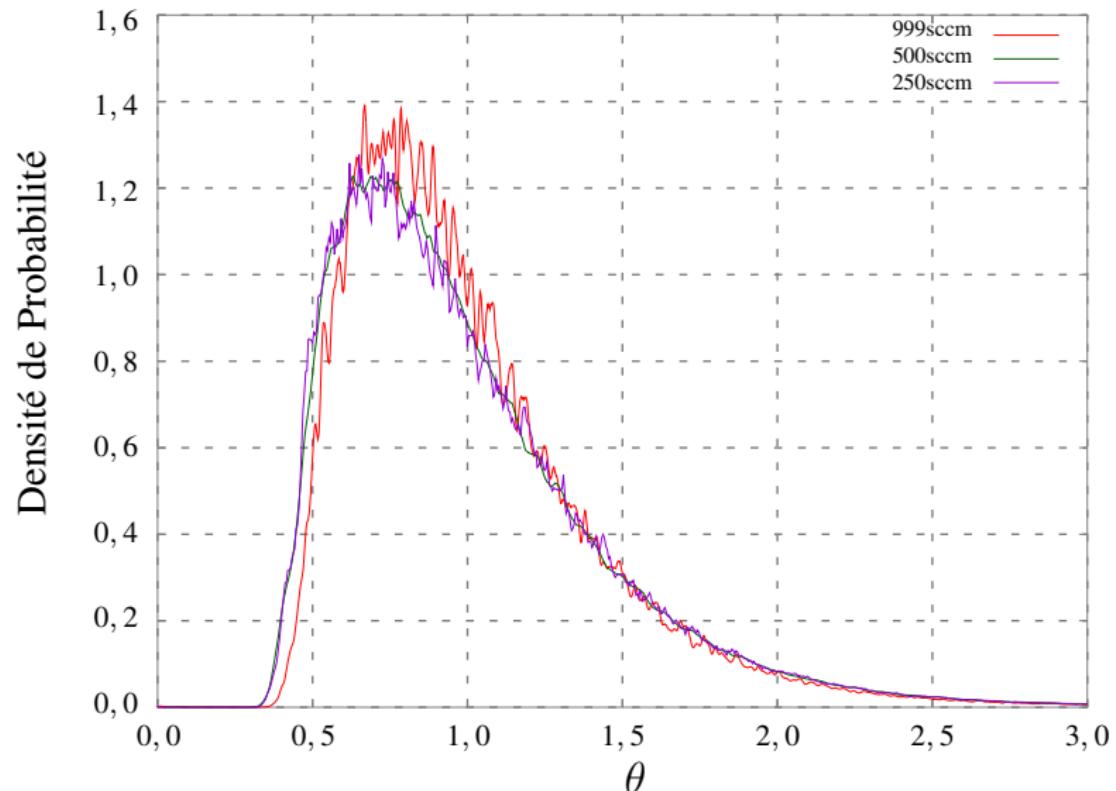
$$t_m = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (5)$$

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 :

$$E(\theta) = t_s \cdot E(t_s) \quad \text{et} \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad (6)$$

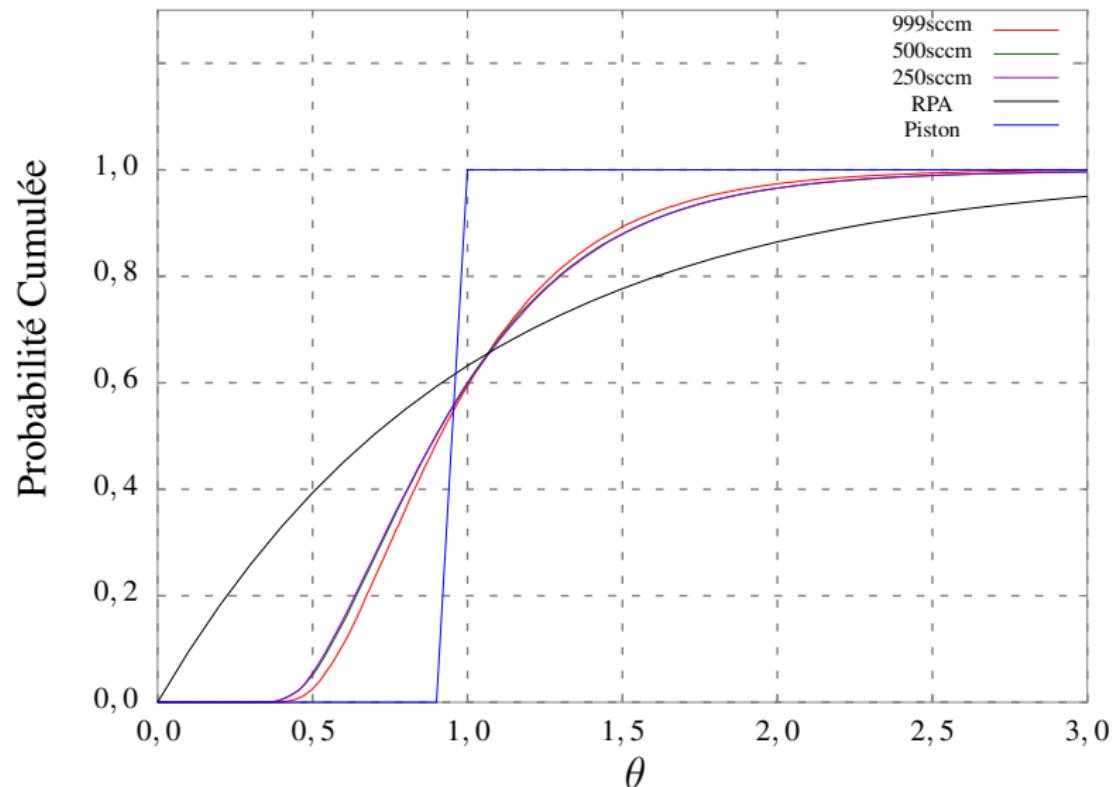
Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour intégrée



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour

Tableau : Comparaisons entre t_m et τ . ▶ Pyrolyse

Condition	T (K)	Débit	t_m	σ	τ_{rpa}
Non-chargé	1173	250	466	187	330
Non-chargé	1023	500	250	112	165
Non-chargé	1173	500	217	98	165
Non-chargé	1173	1000	136	61	83
Chargé	1023	500	254	109	165
Chargé	1173	500	241	103	165
Chargé	1173	1000	127	62	83



Démarche à la Pression Atmosphérique: Chromatographie en Phase Gazeuse



Institut Jean Lamour
PENSER LES MÉTALLURGIES DE DEMAIN

Chromatographie

Méthode d'analyse permettant la séparation de composants dans un mélange. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la différence de concentration d'équilibre entre les composants de deux phases non-miscibles.

Chromatogramme

Un détecteur est placé à la sortie du système de chromatographie permettant la détection des espèces en fonction du temps. Le diagramme donnant l'intensité du signal mesuré en fonction du temps est appelé chromatogramme. L'identification d'un composant dans le chromatogramme est réalisée par comparaison.

Chromatographie en Phase Gazeuse

Principes de la Technique

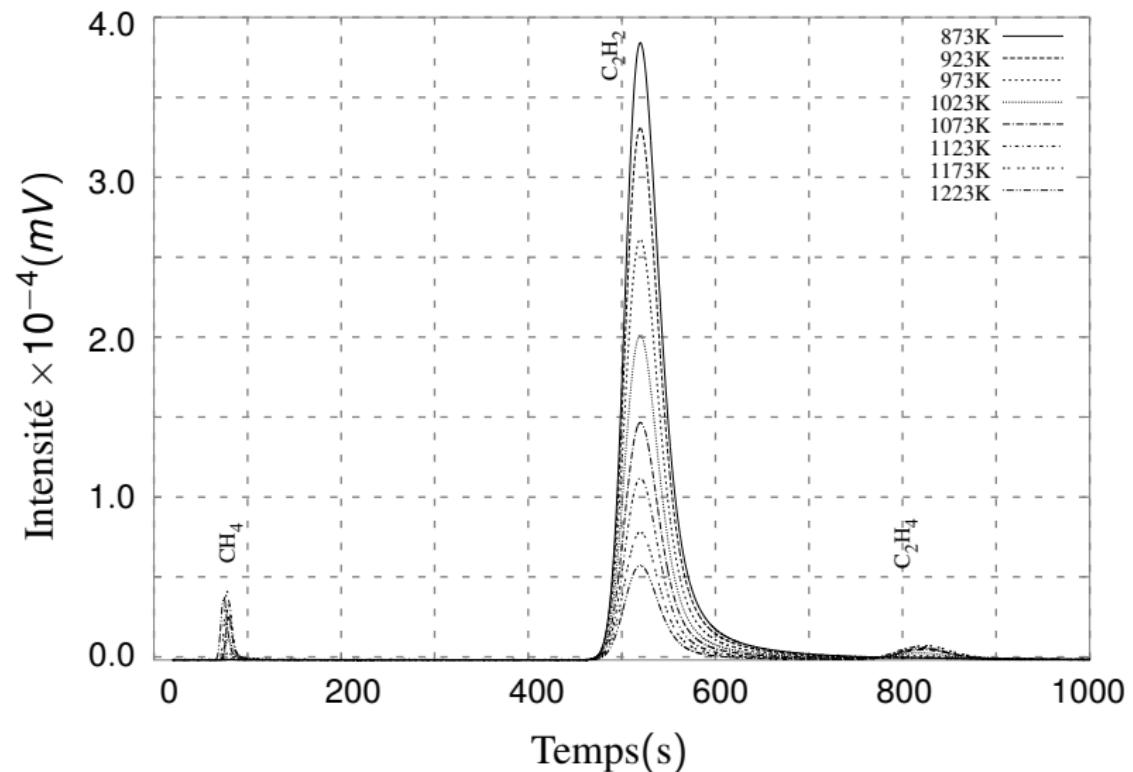
La méthode présente trois inconvénients principaux¹⁴ :

- ▶ le processus n'est pas très rapide,
- ▶ l'identification absolue n'est pas possible,
- ▶ l'interaction entre l'échantillon et la phase stationnaire peut donner lieu à des modifications physico-chimiques.

▶ Étalonnage

Chromatographie en Phase Gazeuse

Acquisition de Données



L'emploi de la méthode vise

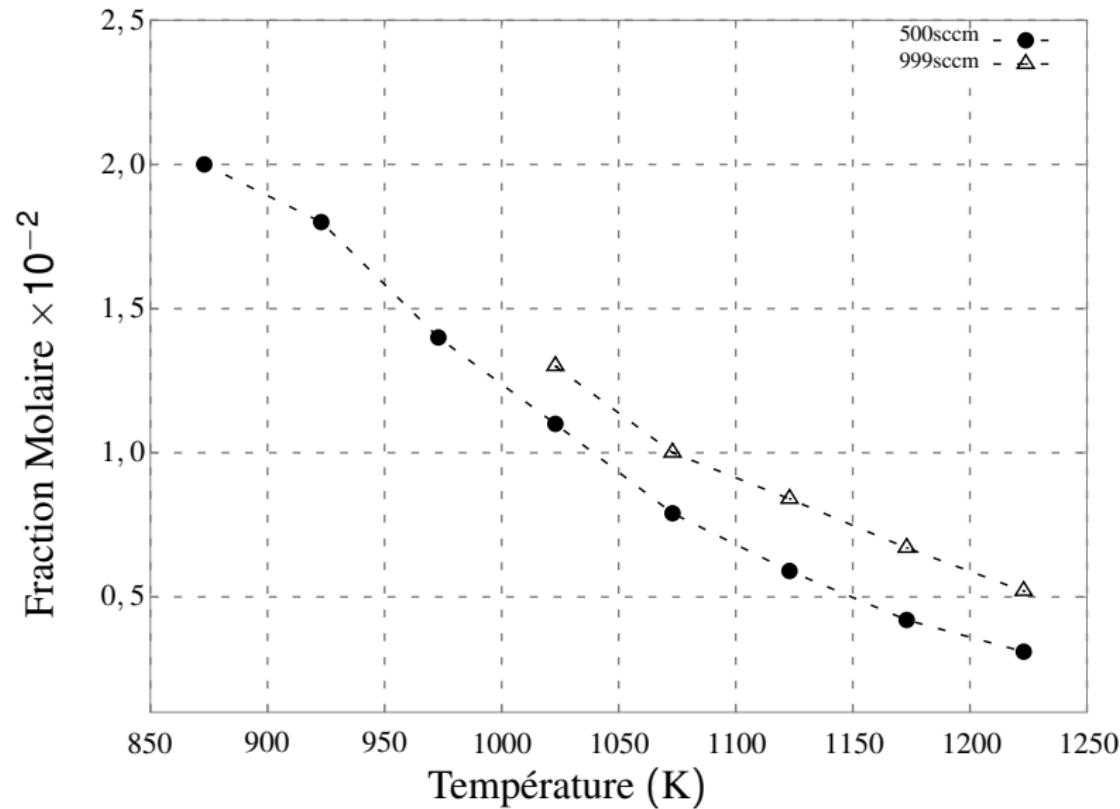
- ▶ premièrement, à fournir des résultats pour la validation des modèles développés et
- ▶ deuxièmement, à fournir des indications sur les mécanismes de surface régissant les traitements évalués.

La première série d'expériences a été conduite avec :

- ▶ le réacteur non-chargé,
- ▶ en employant N₂ comme gaz porteur, et
- ▶ une température de fonctionnement dans la plage [873 - 1223K]

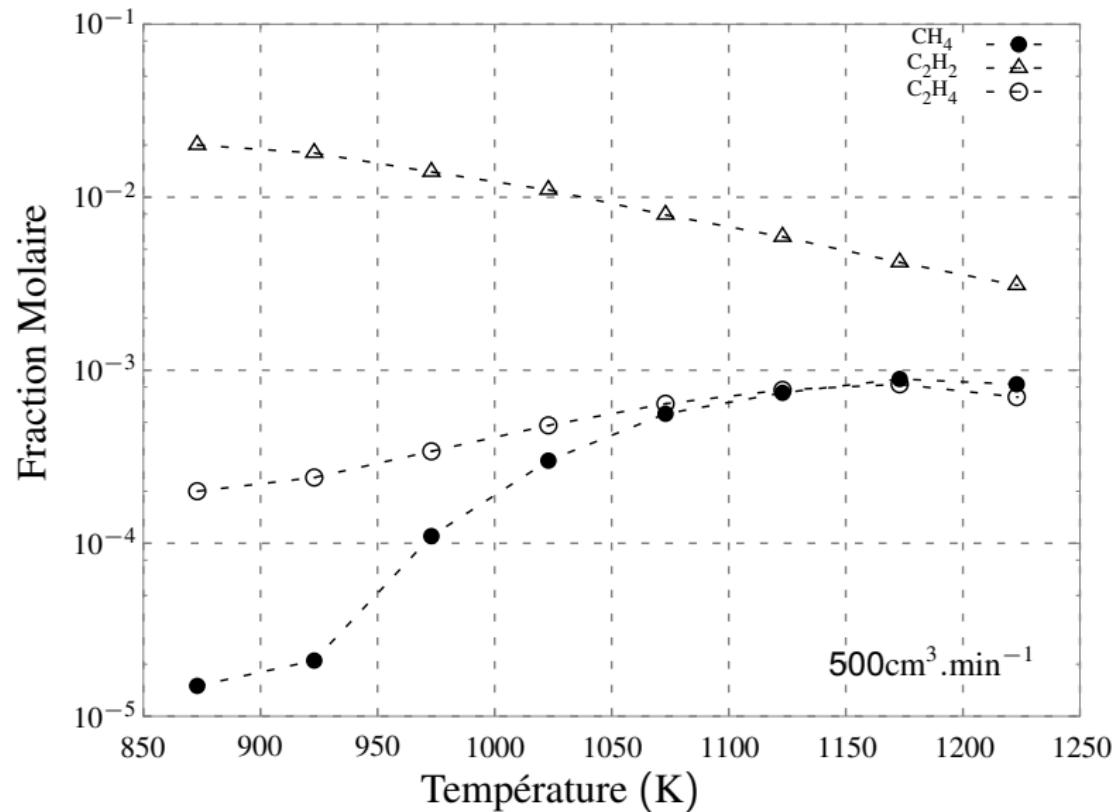
Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi du C₂H₂



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi des Produits



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène

Les mesures par chromatographie montrent que :

- ▶ pour une température donnée, un débit plus important diminue le taux de conversion de l'acétylène,
- ▶ cela va en accord avec des *DTS* mesurées et des temps moyens de séjour qui découlent ; [▶ DTS](#)
- ▶ en dessous de 873K la décomposition de l'acétylène est négligeable ;
- ▶ les produits mesurés CH_4 et C_2H_4 ont des concentrations relatives en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature^{11,12} ;
- ▶ à environ 1150-1200K les produits présentent un maximum de concentration, condition à partir de laquelle les autres espèces non-mesurées sont produites en quantité plus importante.

Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène – Localisation du Carbone

La fraction molaire injectée de C_2H_2 est 0,02, donc on considère le système dilué. La fraction atomique apporté par l'acétylène injecté est donnée par :

$$c_{C,C_2H_2} = n_{C,C_2H_2} x_{C_2H_2} \quad (7)$$

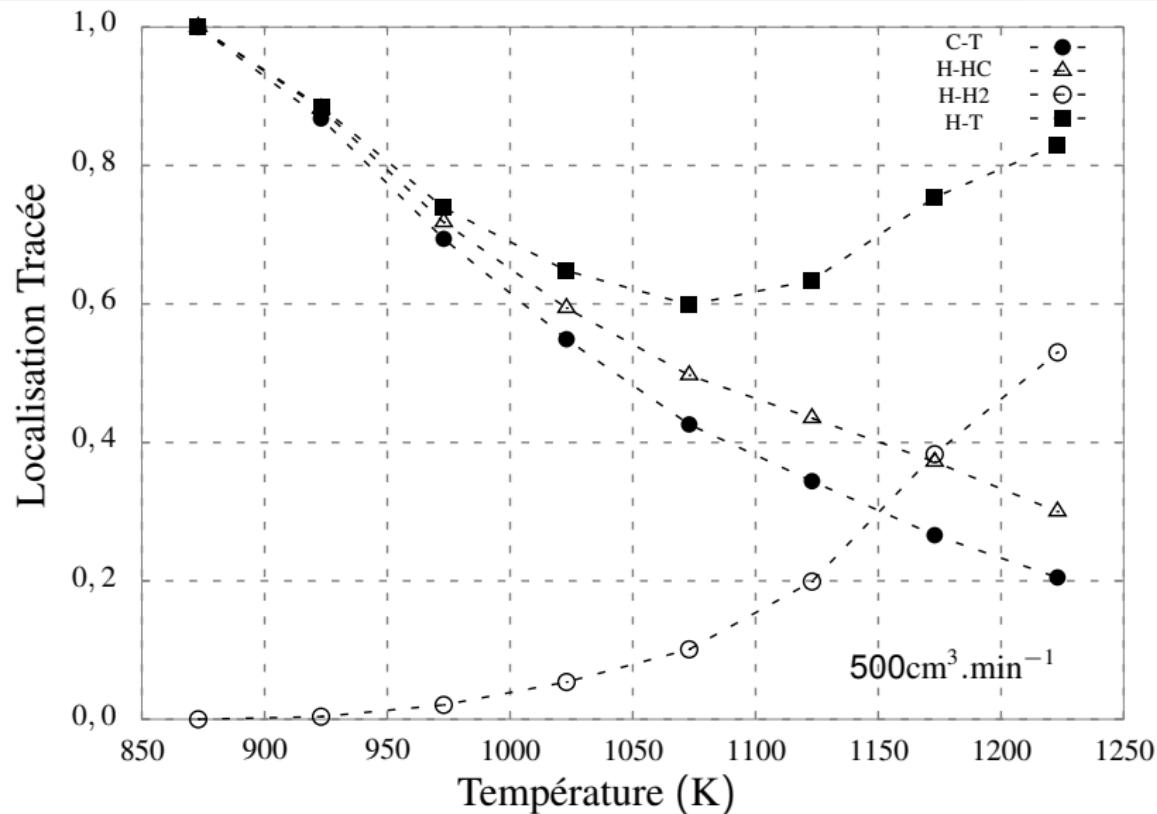
À la sortie du réacteur une expression équivalente peut être écrite pour chaque espèce mesurée. On peut donc définir la concentration d'atomes de carbone mesurées à la sortie et le comparer à celle de l'entrée. Pour chaque espèce on a un rapport en C donné par :

$$\Psi_j = \frac{n_{C,j} x_j}{n_{C,C_2H_2} x_{C_2H_2}} \quad (8)$$

On peut employer le même approche pour l'hydrogène.

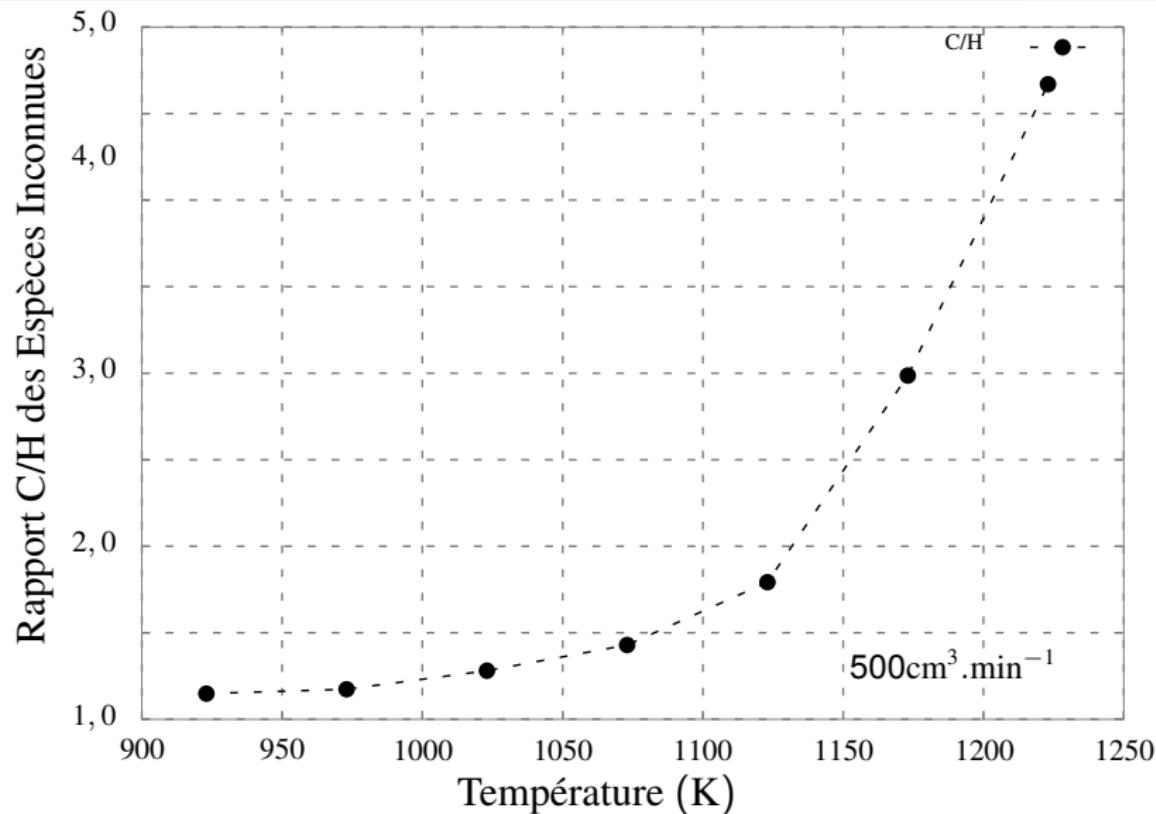
Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Localisation du Carbone et de l'Hydrogène



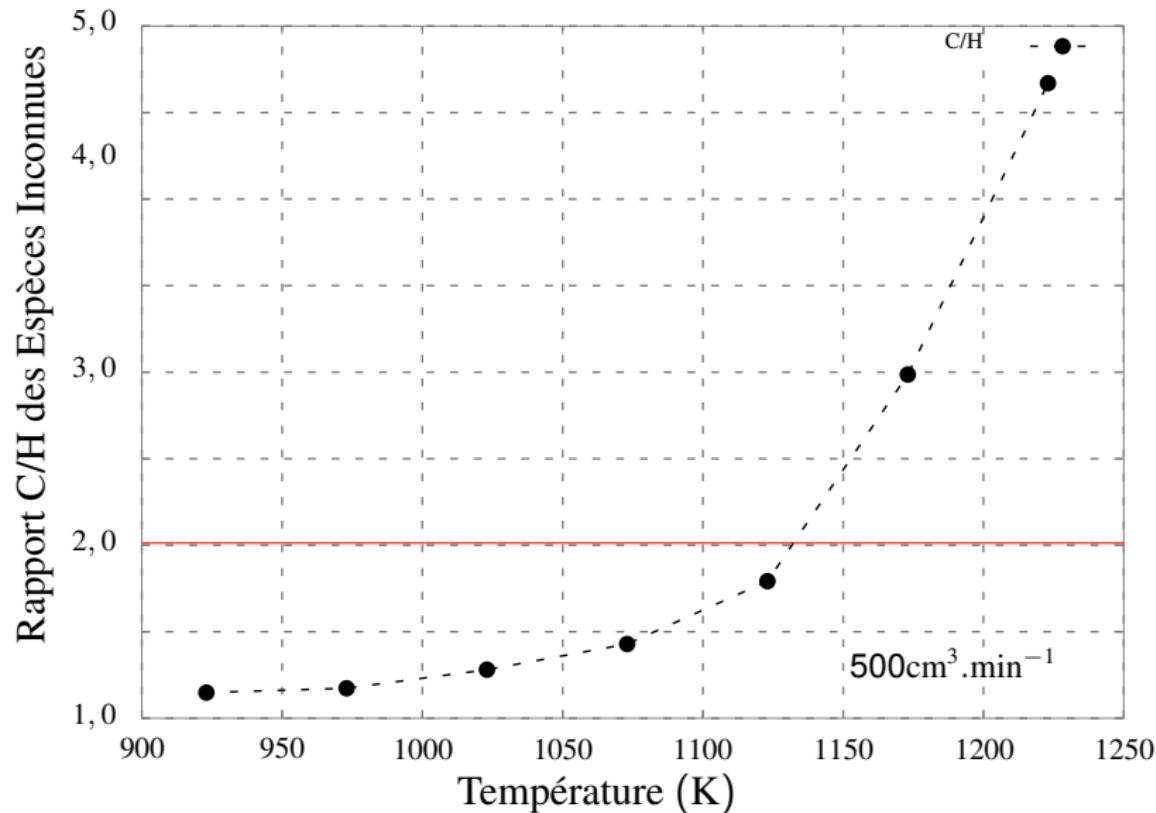
Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Rapport C/H Libre



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Rapport C/H Libre





Démarche à la Pression Atmosphérique: Traitements Thermochimiques



Institut Jean Lamour
PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

Traitements Thermochimiques

Contrôle de la Cémentation

À la condition de saturation, l'activité du carbone dans l'austénite peut se donner par l'équation d'Ellis :

$$a_c^\gamma = 1,07Q \left(\frac{P_C}{100 - 19,6\%P_C} \right) \exp \left(\frac{4798,6}{T} \right) \quad (9)$$

où Q est une fonction de la composition de l'acier. Une expression disponible dans la littérature pour son calcul est donnée par Gunnarson :

$$\begin{aligned} Q = & 1 + \%Si(0,15 + 0,33 \%Si) - 0,0365 \%Mn \\ & - \%Cr(0,13 - 0,0055 \%Cr) \\ & + \%Ni(0,03 + 0,00365 \%Ni) \\ & - \%Mo(0,025 + 0,01 \%Mo) \\ & - \%Al(0,03 + 0,02 \%Al) \\ & - \%V(0,22 - 0,01 \%V) \end{aligned} \quad (10)$$

Traitements Thermochimiques

Contrôle de la Cémentation

Pour un contrôle employant 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 , à partir duquel on tire :

$$a_c^\gamma = \frac{P(\text{CO})P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O})} \exp\left(\frac{16763}{T} - 17,5842\right) \quad (11)$$

Pour l'équilibre gaz-solide :

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P(\text{CO})P(\text{H}_2) \exp\left(\frac{16763}{T} - 17,5842\right)}{1,07Q\left(\frac{P_c}{100 - 19,6\%P_c}\right) \exp\left(\frac{4798,6}{T}\right)} \quad (12)$$

Traitements Thermochimiques

Contrôle de la Cémentation

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

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

Pour l'alliage 16NiCrMo13 cette limite est de -11°C . Pour assurer un enrichissement contrôlé, l'atmosphère employé a imposé $T_r = -15^\circ\text{C}$.

Traitements Thermochimiques

Contrôle de la Nitruration

Pour le contrôle de la nitruration les équilibres en phase gazeuse et gaz-solide doivent être prises en compte séparément. Dans le gaz nous avons $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ et sa constante d'équilibre est donnée par :

$$K_{gaz}(T) = \frac{P(\text{N}_2)^{\frac{1}{2}} P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{NH}_3)} = \exp\left(12,392 - \frac{5886}{T}\right) \quad (14)$$

Cette expression nous permet de calculer la fraction résiduelle d'ammoniac dans le réacteur à la température de traitement. C'est avec cette fraction que l'on écrit l'équilibre gaz-solide $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_\gamma + \frac{3}{2} \text{H}_2$, d'où on exprime :

$$K_{gaz-solide}(T) = \frac{a_N^\gamma P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}}{P(\text{NH}_3)} = \exp\left(6,196 - \frac{2943}{T}\right) \quad (15)$$

Traitements Thermochimiques

Contrôle de la Nitruration

On définit donc K_N , le potentiel de nitruration :

$$K_N = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{a_N^\gamma}{K(T)} \quad (16)$$

où $a_N^\gamma = a_N^\gamma(\%N_\gamma)$. À l'aide des bases de données thermodynamiques de *Thermocalc*³ on détermine cette dépendance de a_N^γ avec la fraction d'azote dissous dans l'austénite. Cela nous permet d'obtenir des diagrammes 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.

Traitements Thermochimiques

Atmosphères Employées

Tableau : Atmosphère carburante à l'entrée.

N ₂	CO	H ₂	T_r ⁴	Débit Total
40%	20%	40%	-15°C	500 cm ³ · mn ⁻¹

Tableau : Atmosphère nitrurante.

H ₂	N ₂	NH ₃	Débit Total
72%	24%	0,01%	415 cm ³ · mn ⁻¹

Traitements Thermochimiques

Durées des Traitements

Tableau : 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

Traitements Thermochimiques

Analyse des Microstructures Obtenues

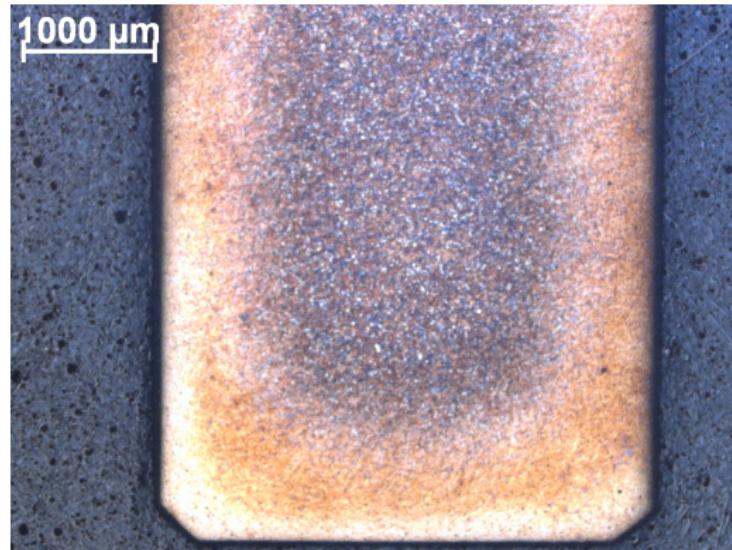


FIGURE : Alliage 16NiCrMo13 cémenté et trempé. Augmentation 25×.

Traitements Thermochimiques

Analyse des Microstructures Obtenues

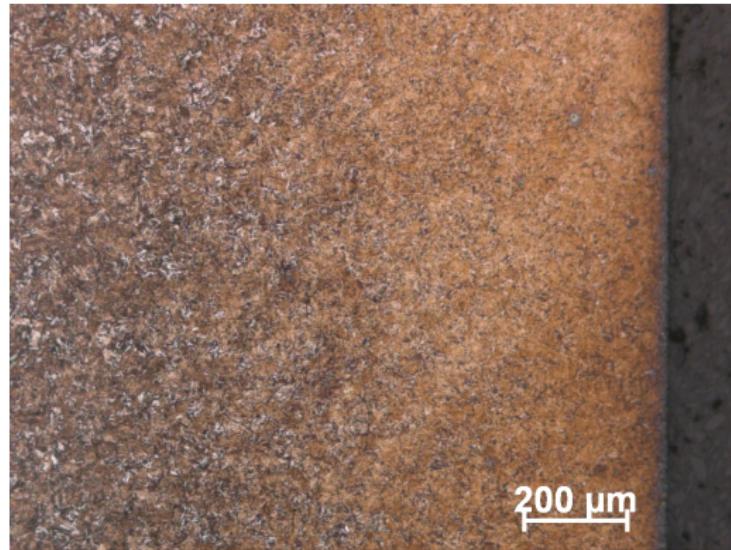


FIGURE : Alliage 16NiCrMo13 cémenté et trempé après passage par le froid. Augmentation 100×.

Traitements Thermochimiques

Analyse des Microstructures Obtenues

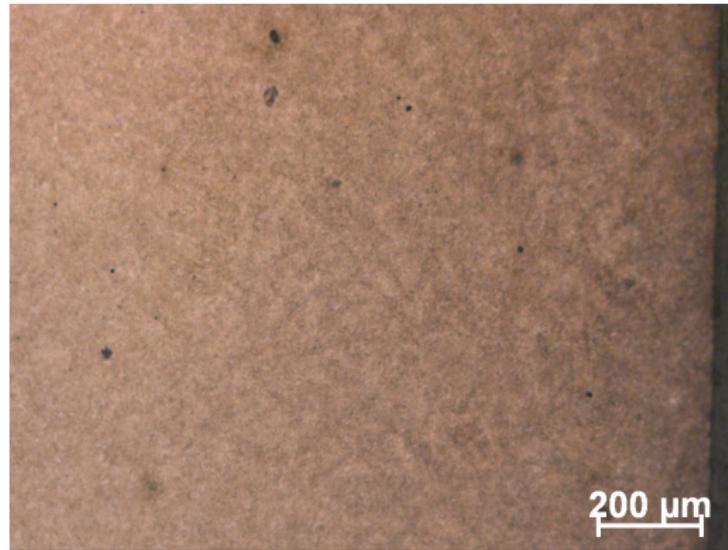
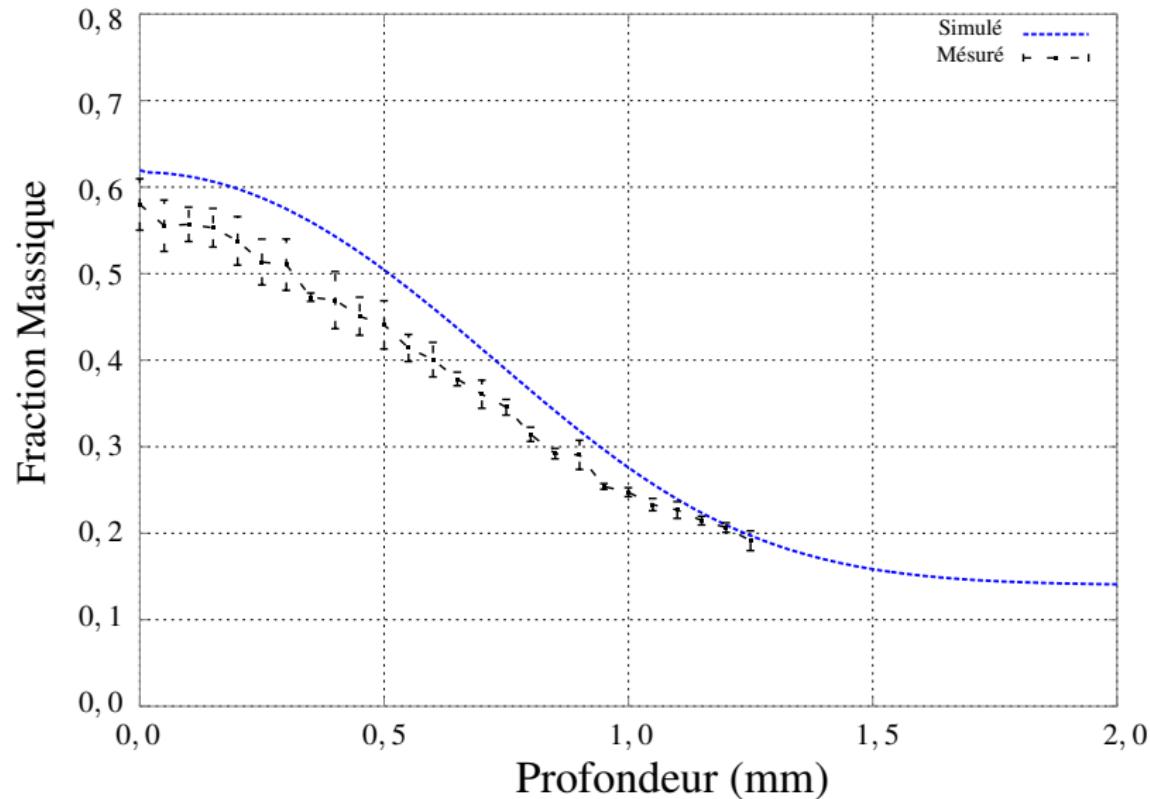


FIGURE : Alliage 16NiCrMo13 cémenté et trempé après passage par le froid et revenu à 573K pendant 18 heures. Augmentation 100×.

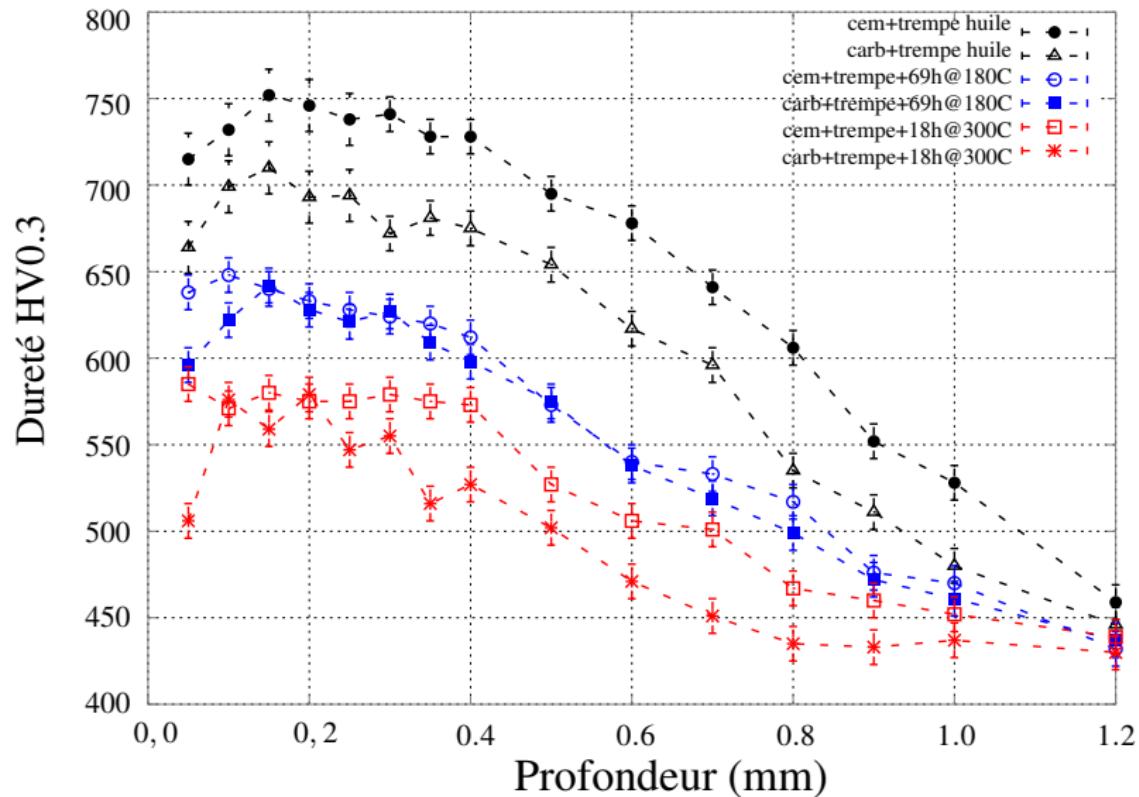
Traitements Thermochimiques

Profil de Diffusion Obtenu – 16NiCrMo13 Cémenté



Traitements Thermochimiques

Filiations de Dureté





Pyrolyse des Atmosphères à Base d'Hydrocarbures





Pyrolyse des Atmosphères à Base d'Hydrocarbures: Processus en Phase Gaz



Soit une réaction du type :



À partir de la loi d'action de masse on peut montrer que les vitesses de réaction peuvent être exprimées par :

$$R = k_f c_A c_B - k_b c_C c_D \quad \text{où} \quad k_b = \frac{k_f}{K_c} \quad (17)$$

Ou dans le cas plus général dans un système contenant N_S espèces :

$$R_m = k_{f,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu'_{l,m}} - k_{b,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu''_{l,m}} \quad (18)$$

Les Taux des Réactions

Pour une espèce dans un système contenant N_R réactions simultanées, le bilan de production/consommation est donné par :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} q_m = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} C_m R_m \quad (19)$$

Ce qui nous permet d'écrire le système d'équations différentielles pour les fractions massiques Y_i des N_S espèces qui participent aux N_R réactions :

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho} \quad (20)$$

Les équations des espèces avec les dérivées des variables thermodynamiques indépendantes dans le problème et ses conditions aux limites et initiales forment un ensemble d'équations simultanées.

Soit \mathbf{g} le vecteur des inconnus d'un système cinétique comprenant les variables thermodynamiques et les concentrations des espèces.

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \frac{\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n}{h} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \cdot \dot{\mathbf{g}}_{n+1} \quad (21)$$

Les valeurs de $\dot{\mathbf{g}}_{n+1}$ ne sont pas connus. On peut les estimer par à l'aide d'une expansion limité d'ordre un :

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \dot{\mathbf{g}}_n + \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|_n \cdot (\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \quad (22)$$

Si l'on arrange ces expressions, on obtient :

$$\mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \left[\mathbf{I} - h \cdot \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|^{-1} \cdot \dot{\mathbf{g}}_i \right] \cdot (\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \quad (23)$$



Pyrolyse des Atmosphères à Base d'Hydrocarbures: Modèle Cinétique Réduit



Modèle Cinétique Réduit

Tableau : Modèle cinétique simplifié de la pyrolyse de l'acétylène selon Graf⁹.

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

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

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

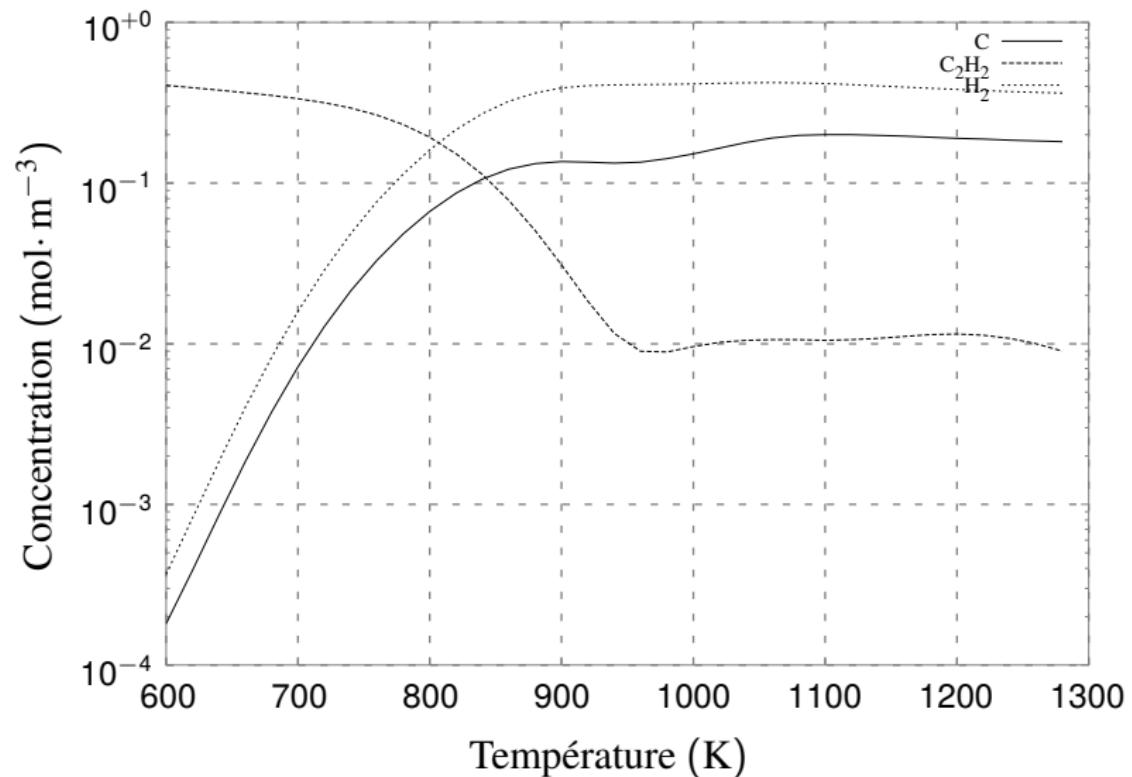
Rôle de la Température

Conditions Employées

- ▶ Conditions :
 - a. Températures : de 600 à 1280 K ;
 - b. Pression : 101325 Pa ;
 - c. Fraction molaire de C_2H_2 : 0,02 ;
 - d. Intervalle d'intégration : 0 à 500 s ;
 - e. Pas de temps : 0,001 s ;
- ▶ Fractions molaires des autres espèces : $1,0 \times 10^{-6}$
- ▶ Gaz porteur inerte est le complémentaire pour atteindre l'unité.

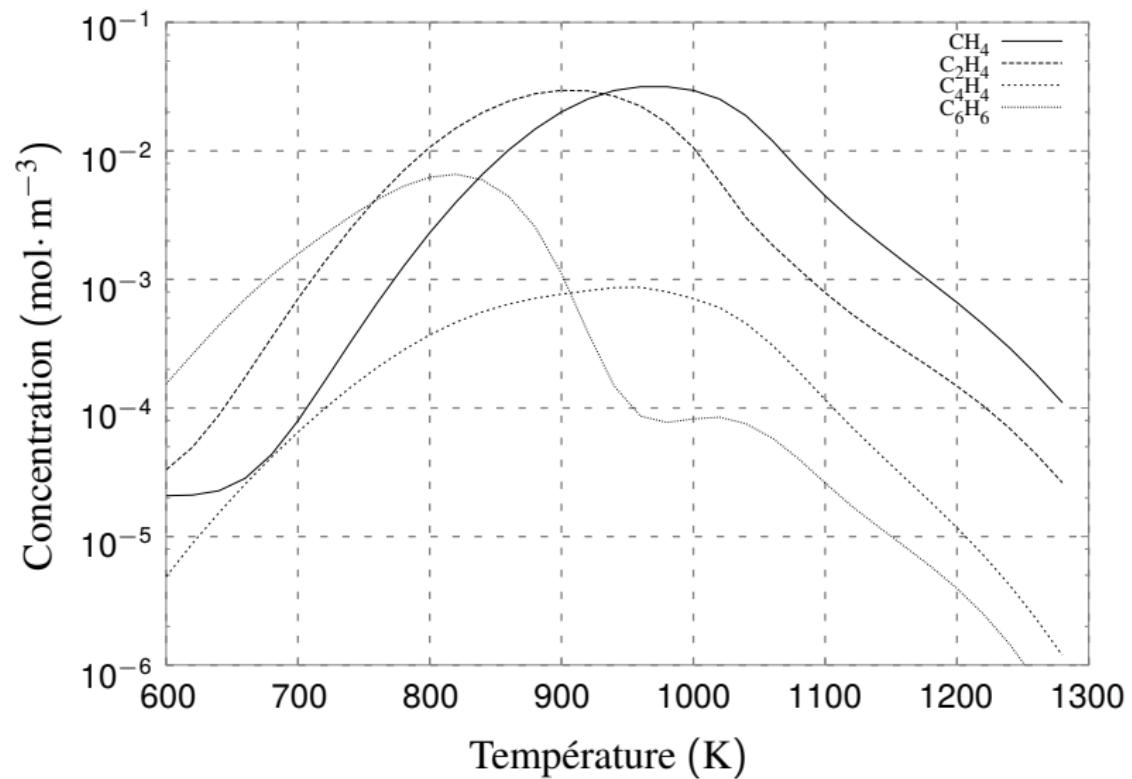
Rôle de la Température

Espèces Majoritaires



Rôle de la Température

Espèces Minoritaires



Rôle de la Température

- ▶ Les espèces présentes en plus grande quantité après le C_2H_2 , C et H_2 quand on part d'un mélange contenant 2% molaire d'acétylène sont, en ordre décroissant, le CH_4 , C_2H_4 , C_4H_4 et C_6H_6 .
- ▶ Le H_2 et le C voient leurs concentrations augmenter dans toute la plage de températures étudiée.
- ▶ 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, où un palier de concentration est établi. Celui-ci continue jusqu'à 1025K, température à partir de laquelle le benzène ne fait que se décomposer.

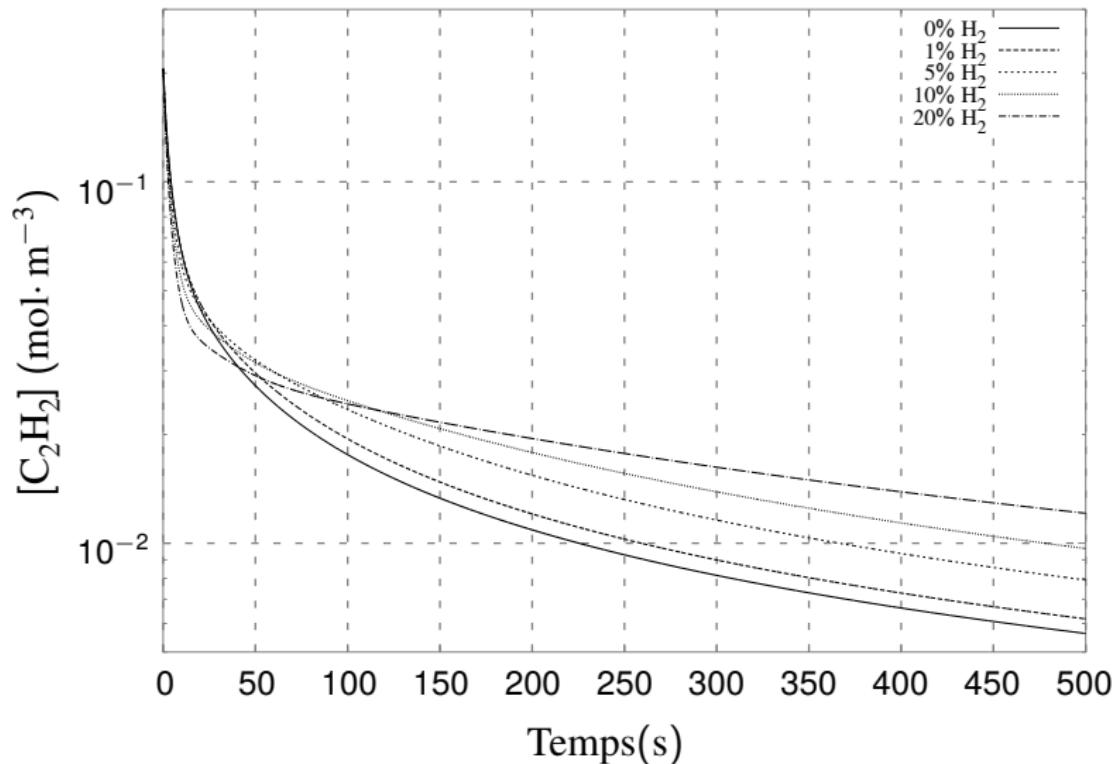
Évolution en Fonction du Temps

Conditions Employées

- ▶ Conditions :
 - a. Température : 1143 K ;
 - b. Pression : 101325 Pa ;
 - c. Fractions molaires de C₂H₂ : 0,02 ;
 - d. Fractions molaires de H₂ : 0,00 à 0,20 ;
 - e. Intervalle d'intégration : 0 à 500 s ;
 - f. Pas de temps : 0,001 s ;
- ▶ Fractions molaires des autres espèces : $1,0 \times 10^{-6}$
- ▶ Gaz porteur inerte est le complémentaire pour atteindre l'unité.

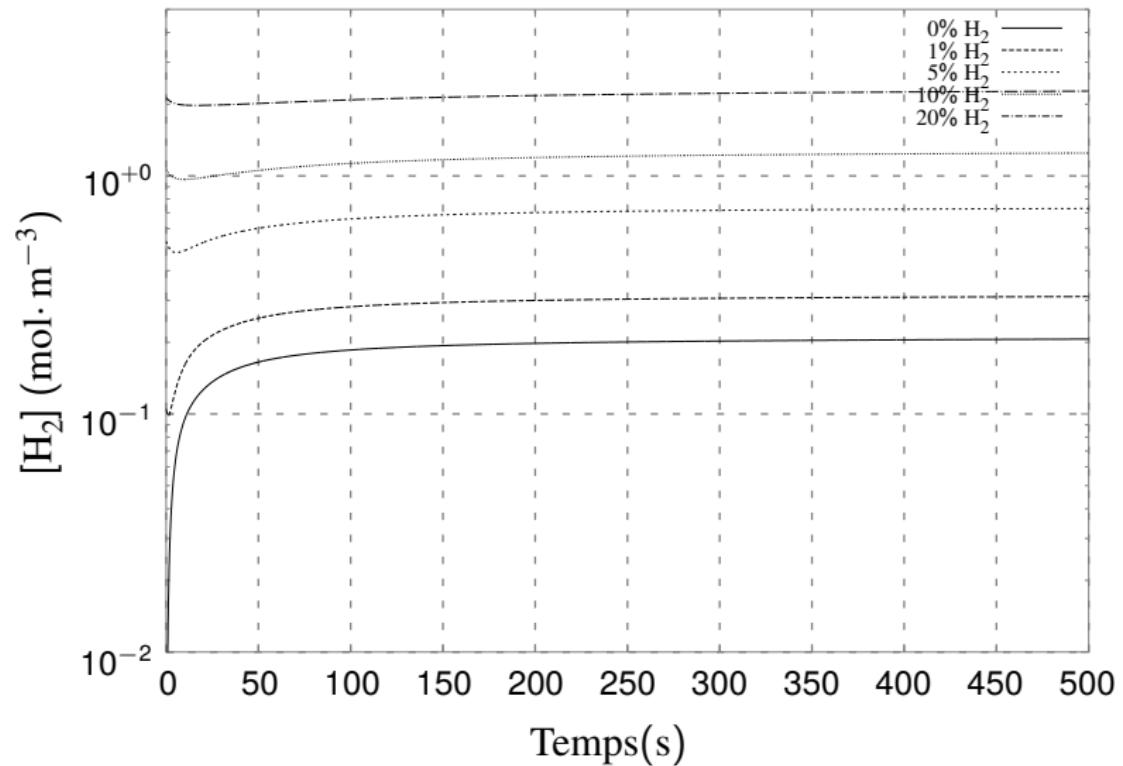
Évolution en Fonction du Temps

C_2H_2



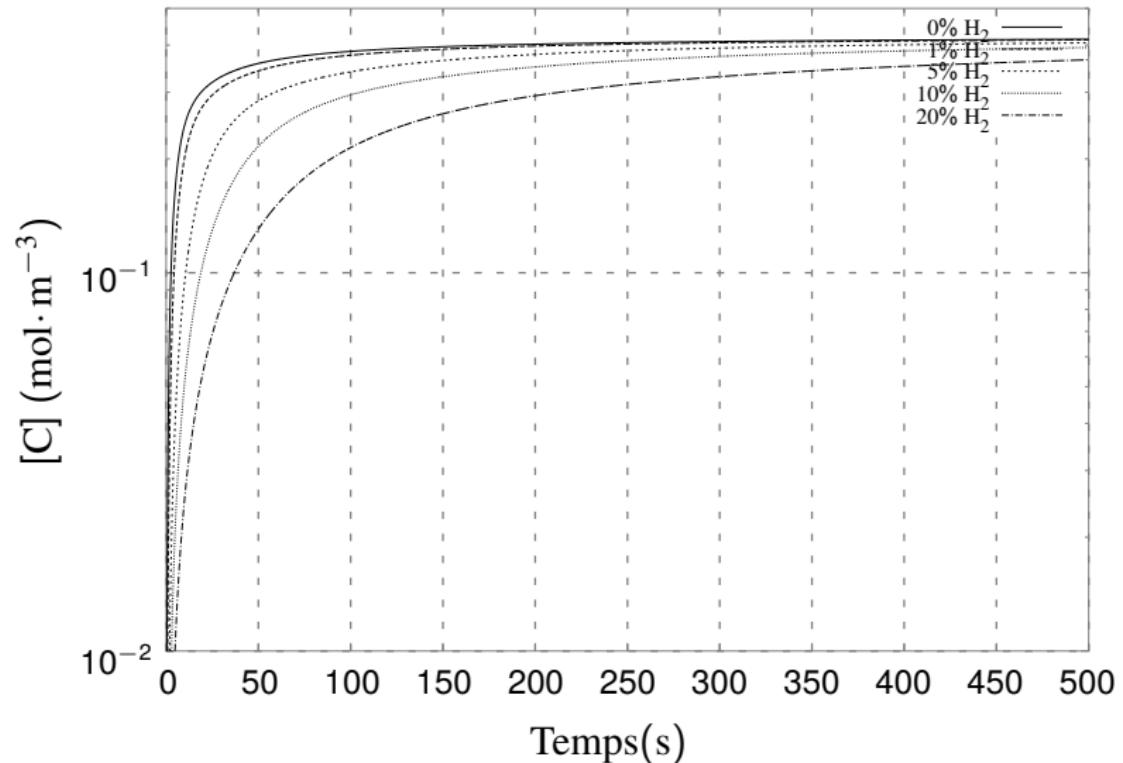
Évolution en Fonction du Temps

H_2



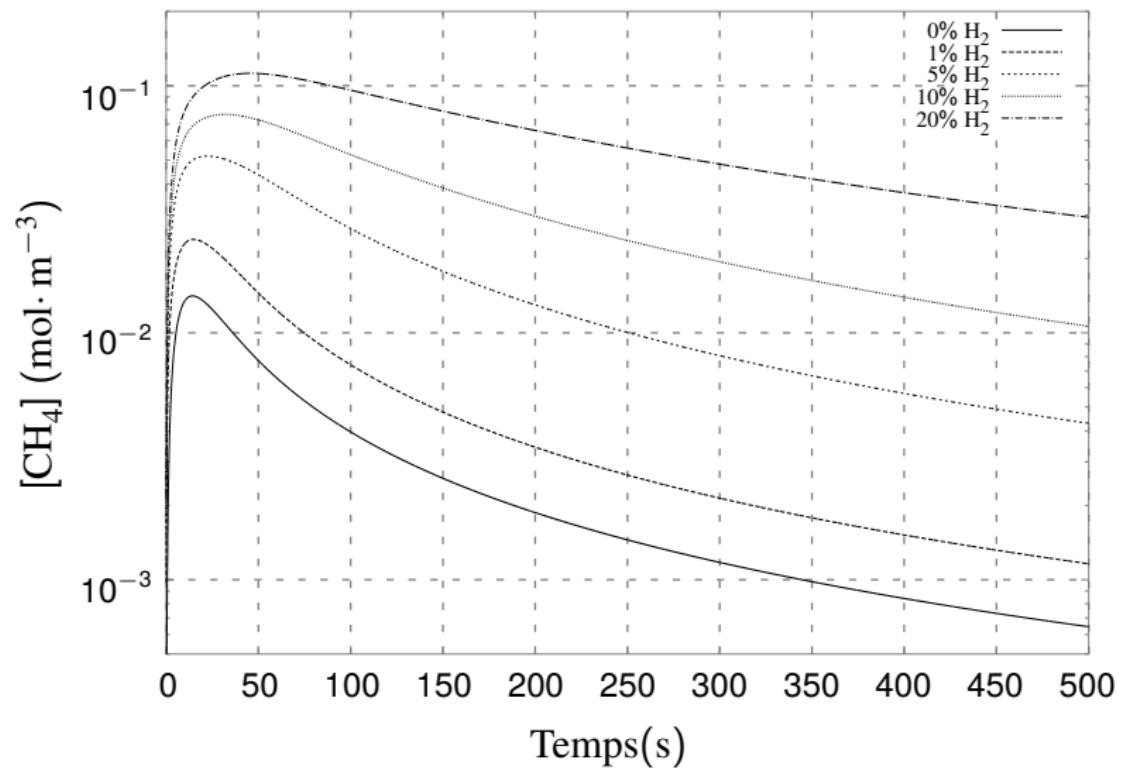
Évolution en Fonction du Temps

C



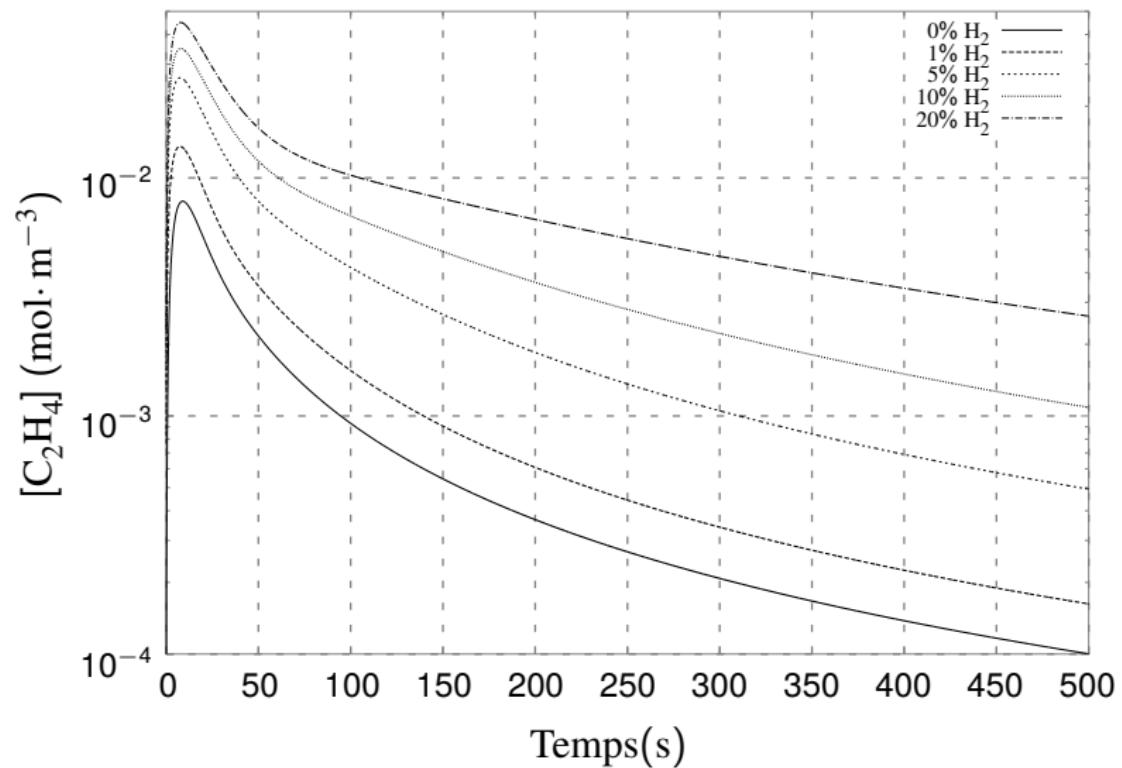
Évolution en Fonction du Temps

CH_4



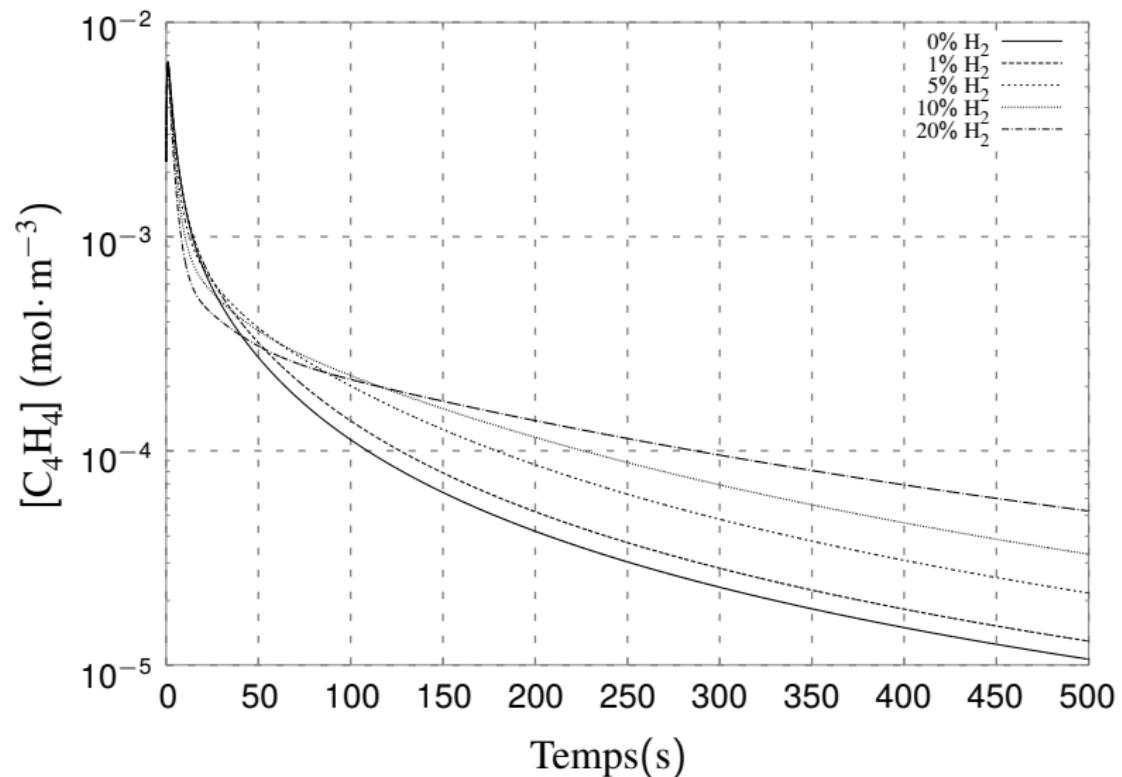
Évolution en Fonction du Temps

C_2H_4



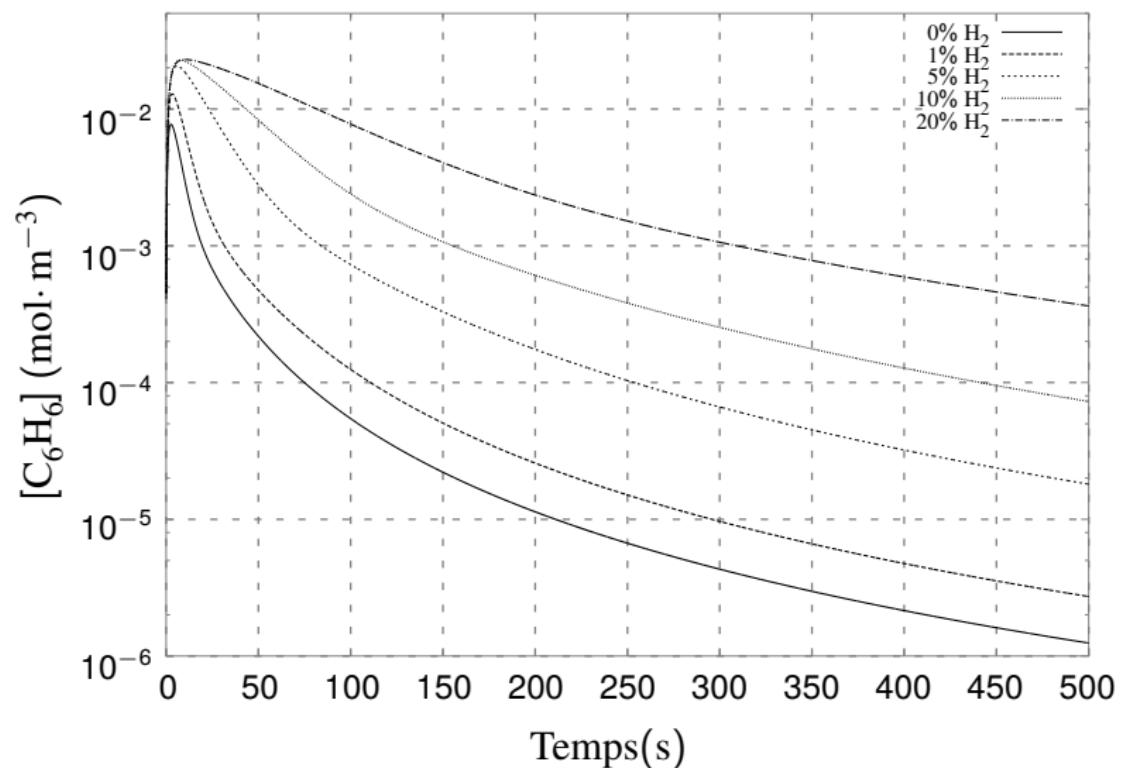
Évolution en Fonction du Temps

C_4H_4



Évolution en Fonction du Temps

C_6H_6





Pyrolyse des Atmosphères à Base d'Hydrocarbures: Modèles de Mélange



Prédiction de Conversion⁶

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*.

Modèle de micro-ségrégation complète :

$$\langle \mathcal{C}_i \rangle = \int_0^{\infty} \mathcal{C}_i(t) E(t) dt \quad (24)$$

Modèle de micro-mélange complet :

$$\frac{d\mathcal{C}_i}{d\lambda} = -\omega_i + (\mathcal{C}_i(t) - \mathcal{C}_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} \quad (25)$$

$$\frac{d\mathcal{C}_i}{dt} = - \left[-\omega_i + (\mathcal{C}_i(t) - \mathcal{C}_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right] \quad (26)$$

Utilisation des Données de DTS

Couplage calcul-expérimental

Tableau : 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
Mesuré	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
C.S.	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$
M.C.	$1,6 \times 10^{-2}$	3.4×10^{-4}	2.3×10^{-3}	1.0×10^{-4}

Utilisation des Données de *DTS*

Réacteur avec Profil de Température

En supposant un réacteur homogène en température par tranches L_j , l'apport de chaque tranche aux produits en sortie est donné par :

$$F_j = \frac{L_j}{\sum_{k=1}^{N_z} L_k} \quad (27)$$

L'intégration considère que chaque tranche possède une *DTS* équivalente et à l'aide du modèle de micro-ségrégation complète, on obtient :

$$\langle C_i \rangle = \sum_{j=1}^{N_z} F_j \int_0^{\infty} C_i(t) E(t) dt \quad (28)$$

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



Prochaines Démarches



Prochaines Démarches

- ▶ Solution du modèle cinétique détaillé de pyrolyse de l'acétylène,
- ▶ étude expérimentale des mécanismes de surface de décomposition/formation des hydrocarbures à pression atmosphérique,
- ▶ étude des atmosphères à base d'hydrocarbures à basse pression,
- ▶ suivi de prise de masse des échantillons métalliques avec différentes atmosphères à base d'hydrocarbures à basse pression,
- ▶ étude de la réponse métallurgique des alliages choisis,
- ▶ mise au point du modèle cinétique-hydrodynamique avec *Fluent*^{1,2}.

Remerciements

**MERCI DE VOTRE
ATTENTION !**



Références



Institut Jean Lamour
PENSER LES MÉTALLURGIES DE DEMAIN

Références I

1. 2012, *ANSYS FLUENT Theory Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
2. 2012, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
3. 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.
4. DULCY, J. et M. GANTOIS. 2007, « Théorie des traitements thermochimiques — cémentation. carburation », *Techniques de l'Ingénieur*.
5. DULCY, J. et M. GANTOIS. 2012, « Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation — systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone », *Techniques de l'Ingénieur*.

Références II

6. FOGLER, H. S. 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences.
7. 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.
8. GOROCKIEWICZ, R. 2011, « The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels », *Vacuum*, vol. 86, p. 448–451.
9. GRAF, F. 2007, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).

Références III

10. GUIRALDENQ, P. 1994, « Diffusion dans les métaux », *Techniques de l'Ingénieur*.
11. KHAN, R. U. 2008, *Vacumm Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
12. 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.
13. ONSAGER, L. 1931, « Reciprocal relations in irreversible processes. i. », *Physical Review*, vol. 37, p. 405–426.
14. ROUESSAC, F. et A. ROUESSAC. 2007, *Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2^e éd., Wiley.

Références IV

15. SLYKE, J. et T. ERICSSON. 1981, « A study of reactions occurring during the carbonitriding process », *Journal of Heat Treating*, vol. 2, p. 3–19.
16. 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.

Chromatographie en phase gaz

Étalonnage

- ▶ Le signal fourni par le détecteur FID est proportionnel à la fraction molaire de la substance mesurée : $U_i \propto x_i$
- ▶ La concentration initiale de la substance à étalonner est :

$$x_{i,0} = \frac{V_{i,inj}}{V_{bal}} \quad (29)$$

- ▶ L'équation de dilution idéale dans un « RPA » est :

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x \quad (30)$$

d'où on tire :

$$\ln x_i(t) = \ln x_{i,0} - kt \quad (31)$$

Chromatographie en phase gaz

Étalonnage

- ▶ 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 avoir $k_{exp} \equiv k$. Ainsi on détermine expérimentalement la ratio $k_{exp} = Q/v$.
- ▶ À partir de cette valeur k_{exp} , on calcule $\ln x_i(t) = \ln x_{i,0} - k_{exp}t$.
- ▶ Enfin on trace x_i calculé en fonction de U_i mesuré et on obtient une droite dont la pente est le coefficient d'étalonnage désiré.

Chromatographie en phase gaz

Étalonnage

