

# Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages

## 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : Modélisation et Procédés

W. DAL'MAZ SILVA

26 Février 2016

ENCADRANTS

T. BELMONTE

J. DULCY



- 1 Le projet TTA
- 2 Résumé des avancements
- 3 Cémentation –  $C_2H_2$
- 4 Pyrolyse des précurseurs
- 5 Microscopie en transmission
- 6 Prochaines démarches

# Le projet TTA

# Le projet TTA

## Partenaires



**ASCOMETAL**



## Objectifs

Développer des modèles permettant par simulation numérique de définir les conditions de traitement optimales pour obtenir des profils carbone / azote maîtrisés, prédire les transformations de phase et évaluer les profils de contraintes résiduelles dans les couches traitées

## Marchés

- ▶ Automobile
- ▶ Aéronautique

## Applications

- ▶ Pignons
- ▶ Engrenages
- ▶ Éléments nécessitant renforcement de surface

## Four de carbonitruration basse pression



# Résumé des avancements

### Modèle de Norstrom

Dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids.

### Traitement cryogénique

Cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote en ébullition.

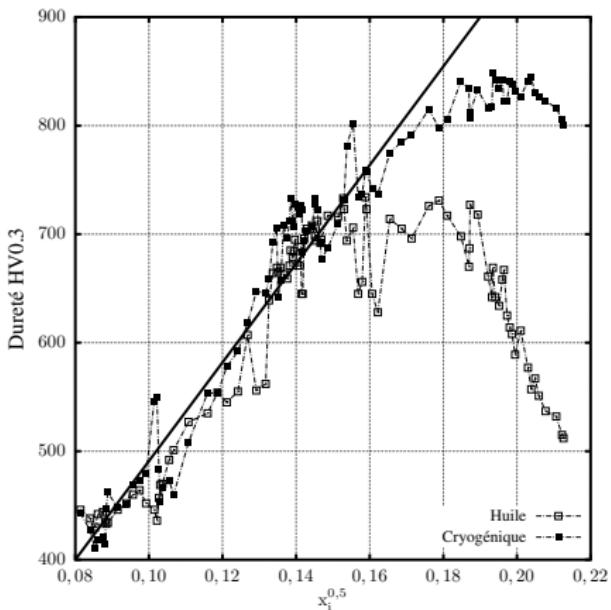
### Effet du revenu

Chute en dureté moins importante pour la carbonitruration – comparée à la cémentation – dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration.

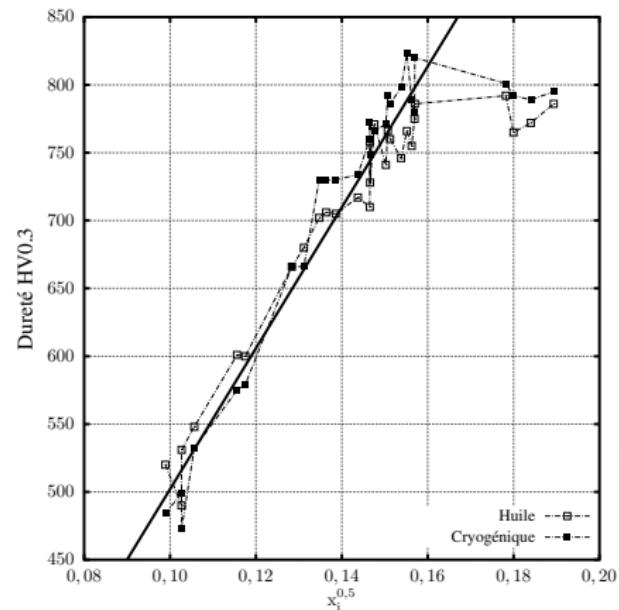
# Résumé des avancements

## Modèle de Norstrom

16NiCrMo13



23MnCrMo5



## Résumé des avancements Aspects procédés

### Avancement de la pyrolyse du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

À 1173 K la décomposition de l'acétylène est supérieure à 80%.

### Principaux produits gazeux

Le méthane, l'éthylène et le dihydrogène : fractions faiblement dépendant du débit pour les conditions employées.

### Bilan matière

Moins de 20% du carbone injecté est récupéré à la sortie du réacteur, cependant plus de 80% de l'hydrogène est détecté : formation de suie et des HAP.

# Cémentation – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Précuseur C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dilué de 0,5% à 1,0% en volume dans N<sub>2</sub>.

Température : 1173 K.

Conditions aux limites de Fourier prenant compte du temps pour établir l'état stationnaire dans le réacteur.

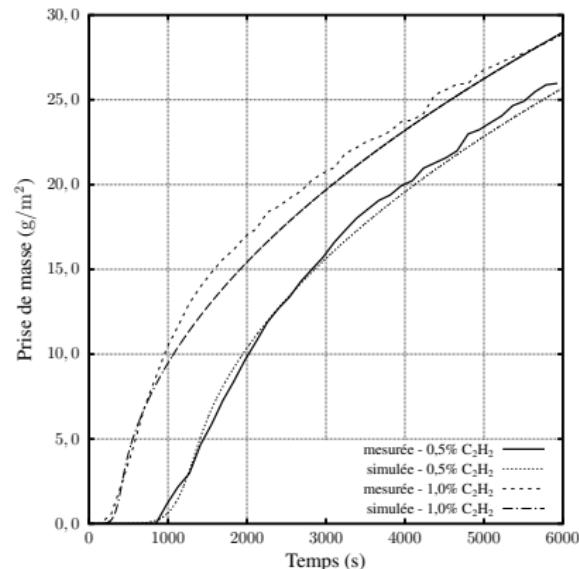
### Condition de Fourier

$$J_s = h \times (C_\infty - C_s)$$

$C_\infty$  : phase gazeuse

$C_s$  : interface

### Simulations vs. expériences



Le suivi des hydrocarbures pendant le traitement montre :

- ▶ pour 0,5% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à l'entrée, jusqu'à 45% du carbone injecté est récupéré en sortie,
- ▶ en augmentant le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à 1,0%, la fraction en carbone détectée est de l'ordre de 40% de celle injectée.

Concernant les prises de masse :

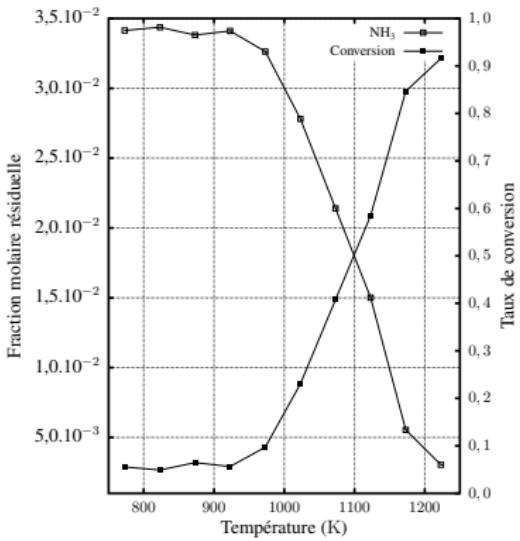
- ▶ par rapport à la masse en carbone injectée au cours du traitement, la masse prise par l'échantillon soumis à l'atmosphère contenant 0,5% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> représente 13%,
- ▶ cependant, pour l'enrichissement réalisé avec une fraction molaire de 1,0% en acétylène, ce rapport vaut 7%.

# Pyrolyse des précurseurs

# Pyrolyse des précurseurs

## Décomposition de l'ammoniac

### Suivi du NH<sub>3</sub>



Atmosphère sous un débit total de  $415 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  avec composition  $0,24 \text{ N}_2 - 0,72\text{H}_2 - 0,04\text{NH}_3$ .

Potentiel de nitruration  $K_N = 10^{-2}$  cohérent avec les concentrations en azote mesurées en surface (0,7-0,9% en poids pour l'alliage 23MnCrMo5).

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

# Pyrolyse des précurseurs

## Modèle global de pyrolyse du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Modèle de micro-mélange complet<sup>i</sup>, k=1.5 et n=2.7<sup>ii</sup> :

$$\frac{dc_i}{dt} = - \left[ kc_i^n + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right]$$

Cette expression avec les paramètres de la littérature et les distributions de temps de séjour pour le réacteur employé conduisent à :

Débit cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Mesurée × 10 <sup>3</sup>	Simulée × 10 <sup>3</sup>	Rapport
250	3,67	3,01	0,82
500	4,25	4,18	0,98
1000	6,96	5,54	0,80

i. Chemical Engineering Science 11 (1959) 1-15.

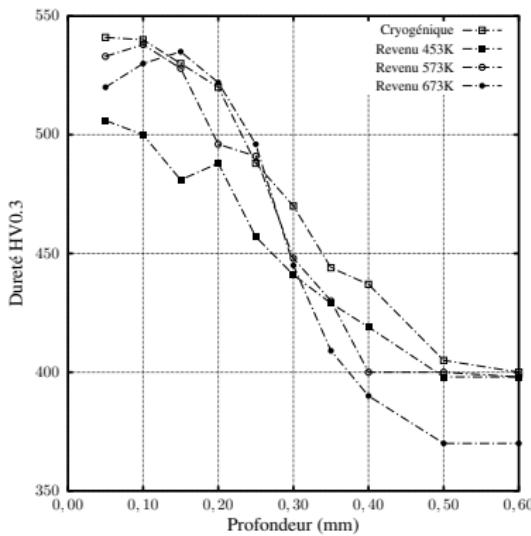
ii. Carbon 44 (2006) 1790-1800.

# Microscopie en transmission

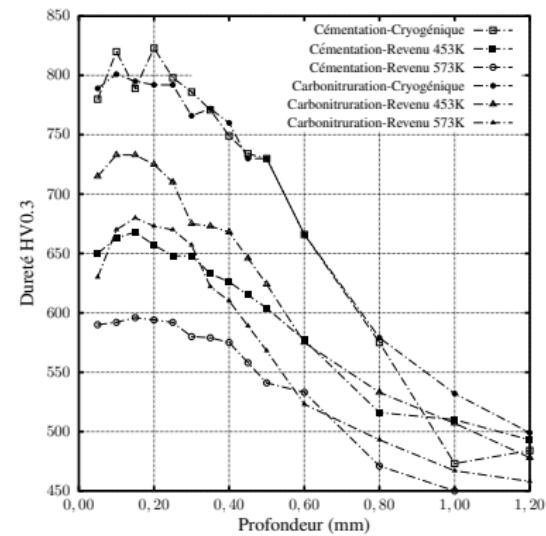
# Microscopie en transmission

## Motivation pour les analyses

16NiCrMo13 – nitruration



23MnCrMo5



Comparaison entre des échantillons trempés et trempés-revenus :

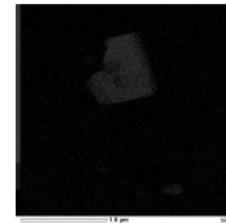
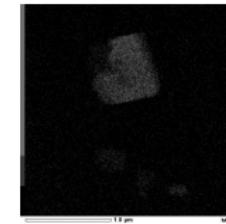
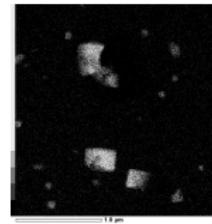
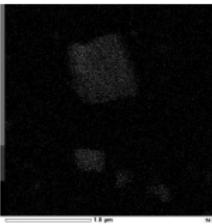
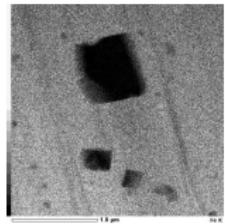
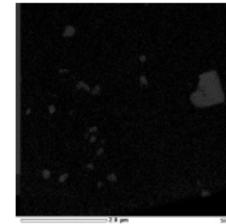
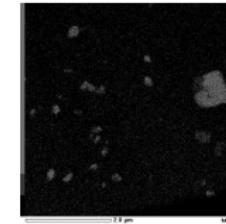
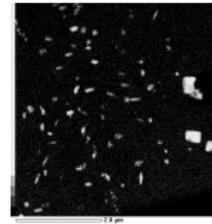
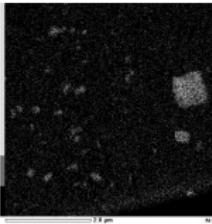
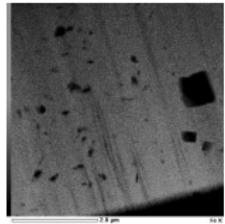
- ▶ 16NiCrMo13 nitruré trempé et trempé-revenu à 453 K et à 573 K,
- ▶ 16NiCrMo13 carbonitruré trempé-revenu à 573 K,
- ▶ 23MnCrMo5 carbonitruré trempé et trempé-revenu à 573 K.

Analyses en mode transmission (TEM), diffraction d'électrons, transmission en balayage (STEM), micro-analyse chimique (EDS) et spectroscopie électronique des pertes d'énergie (EELS).

Lames préparées par FIB et attaque électrolytique.

# Microscopie en transmission Précipités formés en haute température

Carbonitruration : alliage 23MnCrMo5



Fe

N

Cr

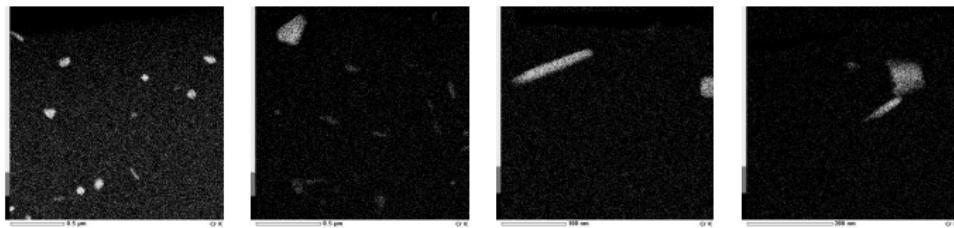
Mn

Si

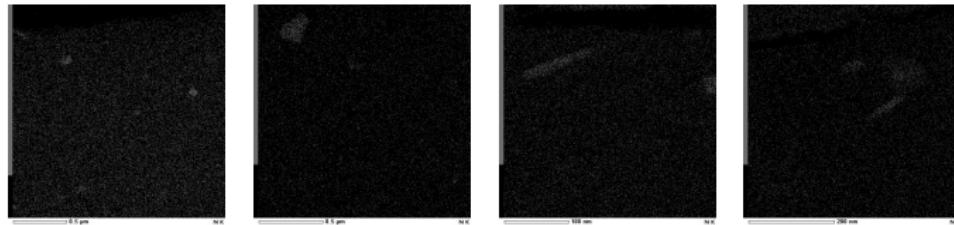
# Microscopie en transmission Précipités formés en haute température

Nitruration : alliage 16NiCrMo13

Cr



N



Alliage 23MnCrMo5 :

- ▶ précipités de composition MN (CrN) et  $\text{MnSiN}_2$ <sup>iii</sup>,
- ▶ fraction surfacique des précipités de l'ordre de 4,5-6,0% associé à un pourcentage massique en azote de 0,80%.

Alliage 16NiCrMo13 :

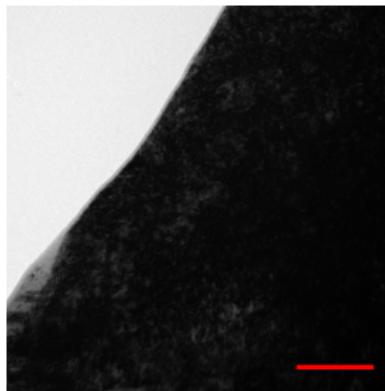
- ▶ juste des précipités de composition MN (CrN),
- ▶ fraction surfacique de l'ordre de 1,5-2,5% liée à un pourcentage massique en azote de 0,25%.

iii. J. of Alloys and Compounds 658 (2016) 832-838.

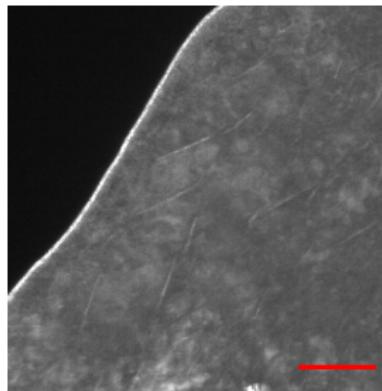
# Microscopie en transmission

## Nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

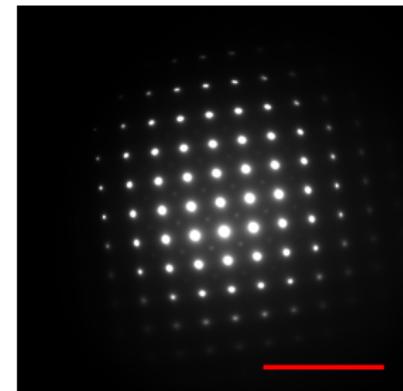
Après trempe : identification des précipités  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .  
Axe de zone [001].



BF. Échelle 100 nm



DF. Échelle 100 nm

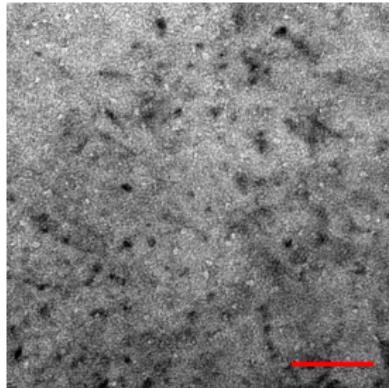


Diffraction. Échelle 20 1/nm

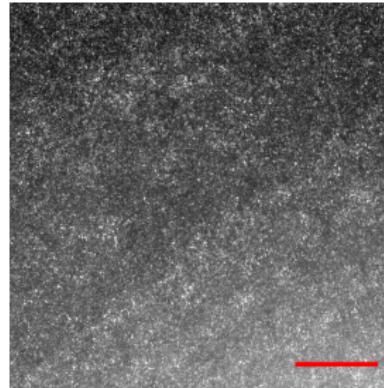
# Microscopie en transmission

## Nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

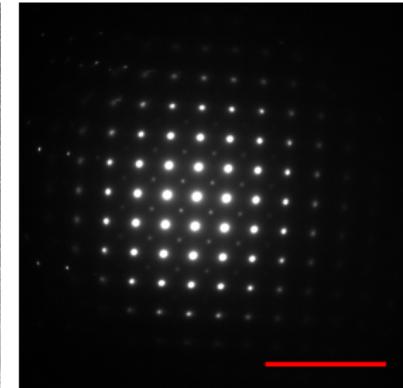
Après revenu à 573 K : identification des précipités  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .  
Axe de zone [001].



BF. Échelle 20 nm



DF. Échelle 20 nm



Diffraction. Échelle 20 1/nm

Les précipités  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  sont déjà présents après trempe.

Deux types de morphologies ont été identifiés :

- ▶ des précipités aciculaires avec quelques nanomètres d'épaisseur et environ 100 nm selon l'axe principal et
- ▶ des précipités de moins de 5 nm observés à haute résolution (HRTEM) après revenu à 573 K.

Ces précipités sont connus dans la littérature pour des alliages Fe–N<sup>IV</sup>.

La suite des investigations vise à confirmer l'absence de la deuxième morphologie observée dans les échantillons nitrurés et trempés – des lames supplémentaires sont en cours de préparation.

# Prochaines démarches

Activité	Durée Prévue
Finalisation de la publication Mat. Sci. Eng. A	en cours - 02/2016
Finalisation de la publication J. Anal. Appl. Pyrolysis	en cours - 02/2016
Analyse par microscopie électronique en transmission des précipités et indexation des résultats.	en cours - 05/2016
Mesure par spectroscopie infrarouge (processus de surface).	03/2016 - 06/2016
Modélisation des processus de surface.	03/2016 - 06/2016
Suivi de pyrolyse à basse pression par chromatographie ( $C_2H_2$ et $NH_3$ ).	03/2016 - 04/2016
Essais de carbonitruration à basse pression.	02/2016 - 04/2016
Simplification des modèles cinétiques pour emploi en simulation CFD.	02/2016 - 05/2016
Rédaction de publications à partir des résultats obtenus.	en cours - 10/2016

# Merci de votre attention!

Pour plus d'informations :

[walter.dalmazsilva@irt-m2p.fr](mailto:walter.dalmazsilva@irt-m2p.fr)

[www.irt-m2p.fr](http://www.irt-m2p.fr)

Passarelle de l'innovation

