



Rapport d'avancement de thèse à mi-parcours

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 27 avril 2015.

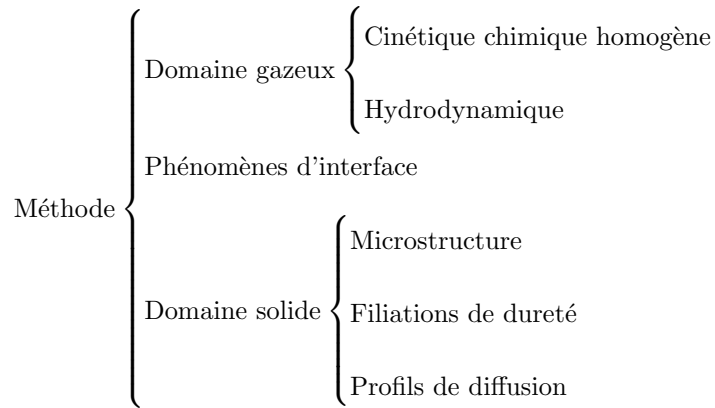
Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Thèse

## 1 Objectifs et Méthodologie

Cette thèse en développement a pour but de contribuer à l'obtention de matériaux d'ingénierie qui combinent ténacité et résistance à l'usure et à la fatigue. La recherche est centrée sur la carbonituration des aciers faiblement alliés, un traitement thermochimique de diffusion du carbone et de l'azote en phase austénitique [CHIAVERINI, 1988, TOTTEN, 2006]. L'étude du procédé porte sur la détermination des réponses métallurgiques des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 et la caractérisation et la modélisation de la phase gazeuse et de son interface avec le solide traité. Le schéma suivant résume la méthode de suivie adoptée.



La carbonituration est abordée comme une séquence d'étapes de cémentation et nitruration, permettant un bon contrôle des enrichissements en carbone et en azote. Des atmosphères de cémentation contenant des mélanges  $\text{CO} + \text{H}_2$  et  $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$  pour la nitruration à la pression atmosphérique sont utilisées en suivant des pratiques établies dans la littérature [DULCY et GANTOIS, 2007, GANTOIS et DULCY, 2010, SLYCKE et ERICSSON, 1981a,b, TOTTEN, 2006, YAHIA, 1995]. Les logiciels *Thermocalc* [ANDERSSON et collab., 2002] et *Dictra* [ANDERSSON et collab., 2002, BORGENTAM et collab., 2000] sont utilisés pour la prédiction des limites de solubilité des éléments interstitiels et des profils de diffusion obtenus en fonction des paramètres de traitement. Les simulations des phases d'équilibre sont comparées aux résultats disponibles dans la littérature [CHATFIELD et HILLERT, 1977, HILLERT et QIU, 1991, HILLERT et STAFFANSSON, 1970, HILLERT et WALDENSTRÖM, 1977, LEE, 1993] et les profils de diffusion obtenus à l'aide de *Dictra* [ANDERSSON et collab., 2002, BORGENTAM et collab., 2000] sont confrontés avec ceux mesurés par microsonde électronique.

La caractérisation de la phase gazeuse comprend l'identification du comportement hydrodynamique du réacteur (type d'écoulement et mesure de la distribution des temps séjours) et l'analyse des produits de décompositions homogène et hétérogène des précurseurs employées [FOGLER, 1999]. Cela est réalisé par chromatographie gazeuse des produits de pyrolyse de l'acétylène et de l'ammoniac. Plusieurs travaux [FAU et collab., 2013, GOROCKIEWICZ, 2011, GRAF, 2007, KHAN, 2008] discutent du comportement des atmosphères à base d'hydrocarbures pour l'étape de cémentation et un modèle est proposé pour la décomposition homogène du  $C_2H_2$  [NORINAGA et collab., 2009, NORINAGA et O.DEUTCHMANN, 2007, NORINAGA et collab., 2006]. En ce qui concerne la cinétique des atmosphères à base d'ammoniac, les travaux de DIRTU et collab. [2006] et d'ODOCHIAN et collab. [2001] sont adoptés. Les résultats expérimentaux couplés aux modèles existants permettent l'étude du procédé : la simulation est réalisée à l'aide du logiciel *Ansys Fluent* [Ans, 2012a,b].

## 2 Résultats Expérimentaux et Modélisation

Les filiations de dureté obtenues après cémentation, nitruration ou carbonitruration suivies d'une trempe à huile présentent un comportement de durcissement total proportionnel à la racine carrée de la fraction molaire des éléments interstitiels en solution solide carbone et l'azote. Cela se trouve être en bon accord avec le modèle de NORSTROM [1976], auquel l'influence de l'azote est ajoutée. La précipitation des nitrures MN (où  $M=Cr, Mo$ ) qui s'accompagne d'une consommation de l'azote disponible pour apporter le durcissement observé au matériau est décrite à l'aide de *Thermocalc* [ANDERSSON et collab., 2002].

Après un revenu effectué à différentes durées et températures, les deux alliages présentent une réduction de dureté continue avec l'augmentation du paramètre d'Hollomon (voir [WAN et collab., 2008]) du traitement. Aucune différence n'est observée entre les duretés obtenues par cémentation et par carbonitruration de l'alliage 16NiCrMo13. Par contre, dans le cas de la nuance 23MnCrMo5 enrichie avec une quantité plus importante d'azote en surface, des duretés plus élevées sont obtenues après revenu (dans la plage de températures comprises entre 453 et 673 K) des échantillons carbonitrurés. Cependant, cette réponse est attribuée à une forte précipitation des nitrures du type MN en domaine austénitique.

Pour des essais de nitruration en phase austénitique, il a été vérifié que pour une température de revenu de 453 K les profils de dureté obtenus lors de la trempe chute dans toute la profondeur traitée. Cependant, les échantillons ayant subi un revenu dans la plage de températures allant de 573 à 673 K présentent une dureté de surface équivalente à celle obtenue juste après trempe et une chute importante dans la zone non-enrichie en azote. Cela met en évidence un mécanisme de précipitation secondaire qui n'a pas encore été identifié. Cet effet est prononcé pour de faibles teneurs en carbone, comme c'est le cas de l'alliage 16NiCrMo13 non-enrichi en carbone. Pour la nuance 23MnCrMo5 l'effet est négligeable et aucune preuve de cette précipitation n'est observée pour les alliages carbonitrurés.

L'écoulement dans le réacteur tubulaire de la thermobalance est considéré laminaire : faibles nombres de Reynolds ( $Re \approx 10$ ). Pour la distribution de temps de séjour, le réacteur présente un comportement intermédiaire entre « parfaitement agité » et « piston » dans toute la plage de débits compris entre 250 et 1000  $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ . À partir des temps moyens de séjour mesurés, un débit de 500  $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$  a été choisi pour la suite des essais.

Les mesures par chromatographie en phase gazeuse montrent que la décomposition homogène de l'acétylène est mesurable à partir de 850 K et les principaux produits légers issus de la pyrolyse sont le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Avec l'ajout d'hydrogène (de 1-5%) dans le réacteur, l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) est aussi observé. Un bilan de matière montre qu'à 1173 K (dans la zone chaude du réacteur) moins de 30% du carbone porté par l'acétylène à l'entrée du réacteur est récupéré à la sortie. Ce calcul montre encore que environ 80% de l'hydrogène apporté est récupéré. Comme le rapport C/N est unitaire à l'entrée (formule chimique du  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), cela met en évidence la formation d'hydrocarbures avec un rapport supérieur à l'unité. Cela est typique des hydrocarbures cycliques et polycycliques, indésirables dans le système car responsables de la formation des dépôts toxiques sur les parois du réacteur et d'une monopolisation du carbone que n'est plus apporté au matériau. Ces résultats sont en bon accord qualitatif avec les résultats de GRAF [2007] et de NORINAGA et O.DEUTCHMANN [2007].

Un code pour l'intégration temporelle du modèle cinétique compilé par NORINAGA et O.DEUTCHMANN [2007] a été écrit en C++ en utilisant soit la librairie TChem [SAFTA et collab., 2011] soit la librairie Cantera [GOODWIN et collab., 2014]. Dans les deux cas, la librairie CVode [HINDMARSH et collab., 2005] est utilisée pour l'intégration numérique

du système d'équations différentielles à résoudre. Ce code a été validé en reproduisant les résultats de NORINAGA et O.DEUTCHMANN [2007] et a permis l'intégration et l'analyse de sensibilité du modèle cinétique dans les conditions expérimentales employées dans l'étape de cémentation de la carbonituration à partir des hydrocarbures. Les résultats sont en bon accord avec les tendances observées expérimentalement par chromatographie gazeuse.

### 3 Prochaines Démarches

La validation du code pour l'intégration du modèle zéro-dimensionnel de la phase gazeuse sera suivie d'une étape de prise en compte des réactions décrivant les processus de surface sur les parois du réacteur et sur l'échantillon métallique. Cela comprendra initialement l'adsorption et la désorption des espèces légères et dans un second temps l'introduction des processus de recombinaison et de transfert de matière vers le solide. En parallèle la modélisation de la pyrolyse de l'ammoniac conduite.

Côté expérimental, des essais pour l'étude des processus de surface en régime stationnaire sont en cours. Pour l'étude en transitoire, des essais par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont prévus. Les essais de carbonituration à basse pression et le suivi des produits de pyrolyse de  $C_2H_2$  et  $NH_3$  seront réalisés après la mise au point de l'équipement de chromatographie gazeuse en condition de basse pression. La sortie du réacteur est équipée d'un piège pour les composés lourds, ce qui permettra d'obtenir un bilan de matière plus complet. Le comportement de la précipitation en phase solide observé sur les échantillons nitrurées sera étudié par microscopie électronique en transmission afin d'identifier les nitrures présents responsables du durcissement observé.

Finalement, les modèles cinétiques seront soumises à une réduction basée sur la méthode des graphes orientés comme cela est décrit par LU et LAW [2005, 2006a,b] et PEPIOT-DESJARDINS et PITSCH [2008]. L'implémentation utilise le code déjà développé avec une routine supplémentaire pour l'analyse dynamique et la réduction du mécanisme. Le modèle ainsi réduit sera employé dans la simulation bidimensionnelle du réacteur à l'aide du logiciel *Ansys Fluent* [Ans, 2012a,b] et les résultats seront comparés à des simulations conduites en employant le modèle réduit de décomposition de l'acétylène proposé par GRAF [2007]. L'importance de cette réduction réside dans la capacité du nouveau modèle à préserver la cohérence thermodynamique des étapes élémentaires du modèle réduit, ce qui n'est pas le cas pour la modèle de GRAF [2007].

## 4 Publications et Rapports Produits

Rapport d'avancement de première année de thèse livré à l'IRT M2P : Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : Modélisation et Procédés.

Présentation orale intitulée « Thermochemical treatments of alloys 16NiCrMo13 and 23MnCrMo5 : the roles of carbon and nitrogen on metallurgical response to carbonitriding » accepté pour le « 22ème Congrès de l'IFHTSE » à Venise, du 20 au 22 mai 2015. Auteurs : Walter Dal'Maz Silva, Jacky Dulcy, Grégory Michel, Pascal Lamesle et Thierry Belmonte.

Publication intitulée « The roles of carbon and nitrogen on metallurgical response of chromium-bearing low alloy steels » rédigée et en vérification finale pour soumission au journal « Materials Science and Engineering A ». Auteurs : Walter Dal'Maz Silva, Jacky Dulcy, Grégory Michel, Pascal Lamesle et Thierry Belmonte.

## Références

- 2012a, *ANSYS FLUENT Theory Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
- 2012b, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
- 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.
- 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.
- 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.
- CHIAVERINI, V. 1988, *Aços e Ferros Fundidos*, 6<sup>e</sup> éd., ABM.
- DIRTU, D., L. ODOCHIAN, A. PUI et I. HUMELNICU. 2006, « Thermal decomposition of ammonia. n<sub>2</sub>h<sub>4</sub> - an intermediate reaction product », *Central European Journal of Chemistry*.
- DULCY, J. et M. GANTOIS. 2007, « Théorie des traitements thermochimiques — cémentation. carburation », *Techniques de l'Ingénieur*.
- 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.
- FOGLER, H. S. 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences.
- GANTOIS, M. et J. DULCY. 2010, « Théorie des traitements thermochimiques — nituration - nitrocarburation systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone — couche de combinaison », *Techniques de l'Ingénieur*.
- GOODWIN, D. G., H. K. MOFFAT et R. L. SPETH. 2014, « Cantera : An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes », <http://www.cantera.org>. Version 2.1.2.

- GOROCKIEWICZ, R. 2011, « The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels », *Vacuum*, vol. 86, p. 448–451.
- GRAF, F. 2007, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von  $C_2H_2$  bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
- HILLERT, M. et C. QIU. 1991, « A thermodynamical assessment of the Fe–Cr–Ni–C system », *Metallurgical Transactions A*, vol. 22A, p. 2187–2198.
- 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.
- HILLERT, M. et M. WALDENSTRÖM. 1977, « Isothermal sections of the Fe–Mn–C system in the temperature range 873k-1373k », *CALPHAD*, vol. 1, n° 2, p. 97–132.
- HINDMARSH, A. C., P. N. BROWN, K. E. GRANT, S. L. LEE, R. SERBAN, D. E. SHUMAKER et C. S. WOODWARD. 2005, « SUNDIALS : Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers », *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol. 31, n° 3, p. 363–396. URL <http://doi.acm.org/10.1145/1089014.1089020>.
- KHACHATURYAN, A. G. 1983, *Theory of Structural Transformations in Solids*, 1<sup>re</sup> éd., Dover Publications.
- KHAN, R. U. 2008, *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
- LEE, B.-J. 1993, « A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Mn–C system », *Metallurgical Transactions A*, vol. 24A, p. 1017–1025.
- LU, T. et C. K. LAW. 2005, « A directed relation graph method for mechanism reduction », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, n° 1, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.145>, p. 1333 – 1341, ISSN 1540-7489. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078404001973>.
- LU, T. et C. K. LAW. 2006a, « Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph : n-heptane and iso-octane », *Combustion and Flame*, vol. 144, n° 1–2, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.02.015>, p. 24 – 36, ISSN 0010-2180. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218005001720>.



- LU, T. et C. K. LAW. 2006b, « On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms », *Combustion and Flame*, vol. 146, n° 3, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.017>, p. 472 – 483, ISSN 0010-2180. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218006001398>.
- NORINAGA, K., O. DEUTSCHMANN, N. SAEGUSA et J. ICHIRO HAYASHI. 2009, « Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 86, n° 1, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2009.05.001>, p. 148 – 160, ISSN 0165-2370. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009000801>.
- 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.
- 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.
- NORSTROM, L.-A. 1976, « On the yield strength of quenched low-carbon martensite », *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 5, p. 159–165.
- ODOCHIAN, L., D. DIRTU, A. M. MOCANU et C. MOLDOVEANU. 2001, « Contribution to the degenerated branching mechanism pf the thermal decomposition of ammonia », *Kinetics and Catalysis*, vol. 52, n° 4, doi :[10.1134/S0023158411040112](http://dx.doi.org/10.1134/S0023158411040112), p. 480–486.
- PEPIOT-DESJARDINS, P. et H. PITSCH. 2008, « An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms », *Combustion and Flame*, vol. 154, n° 1–2, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020>, p. 67 – 81, ISSN 0010-2180. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218007003264>.
- SAFTA, C., H. NAJM et O. KNIO. 2011, *TChem - A Software Toolkit for the Analysis of Complex Kinetic Models*, Sandia Corporation, Canonsburg, PA, USA.
- SLYCKE, J. et T. ERICSSON. 1981a, « A study of reactions occurring during the carbonitriding process », *Journal of Heat Treatment*, vol. 2, p. 3–19.

- SLYCKE, J. et T. ERICSSON. 1981b, « A study of reactions occurring during the carbonitriding process part ii », *Journal of Heat Treatment*, vol. 2, p. 97–112.
- TOTTEN, G. E., éd.. 2006, *Steel Heat Treatment : Metallurgy and Technologies*, Taylor and Francis.
- WAN, N., W. XIONG et J. SUO. 2008, « Mathematical model for tempering time effect on quenched steel based on Hollomon parameter », *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 21, p. 803–806.
- 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.