

Mise au point de la carbonitruration gazeuse des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5: modélisation et procédés

W. Dal'Maz Silva

Encadrement

T. Belmonte

J. Dulcy



1 Bilan de la thèse

- Méthode
- Métallurgie
- Procédés (PA)

2 Nouveaux résultats

- Expérimental
- Modélisation

3 Publications et congrès

4 Perspectives

Bilan de la thèse

Méthode

Bilan de la thèse

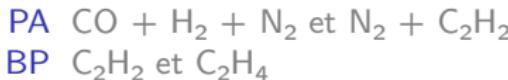
Méthode

Objectifs :

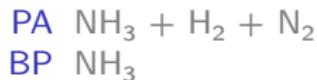
Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration

Atmosphères :

- ▶ cémentation :



- ▶ nitruration :



Enrichissement :

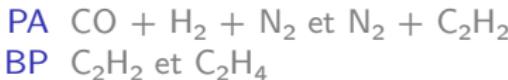
- ▶ réalisé à 900 °C
- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Objectifs :

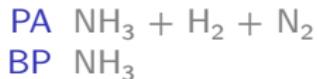
Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration

Atmosphères :

- ▶ cémentation :



- ▶ nitruration :



Enrichissement :

- ▶ réalisé à 900 °C
- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Bilan de la thèse

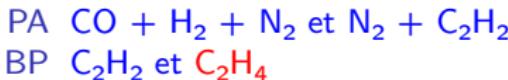
Méthode

Objectifs :

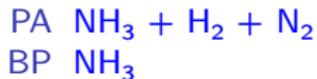
Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration

Atmosphères :

- ▶ cémentation :



- ▶ nitruration :



Enrichissement :

- ▶ réalisé à 900 °C
- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Bilan de la thèse

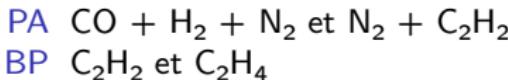
Méthode

Objectifs :

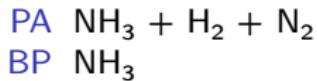
Investigation du rôle de l'azote dans le matériau et de l'additivité des étapes de cémentation et nitruration pendant la carbonitruration

Atmosphères :

- ▶ cémentation :



- ▶ nitruration :

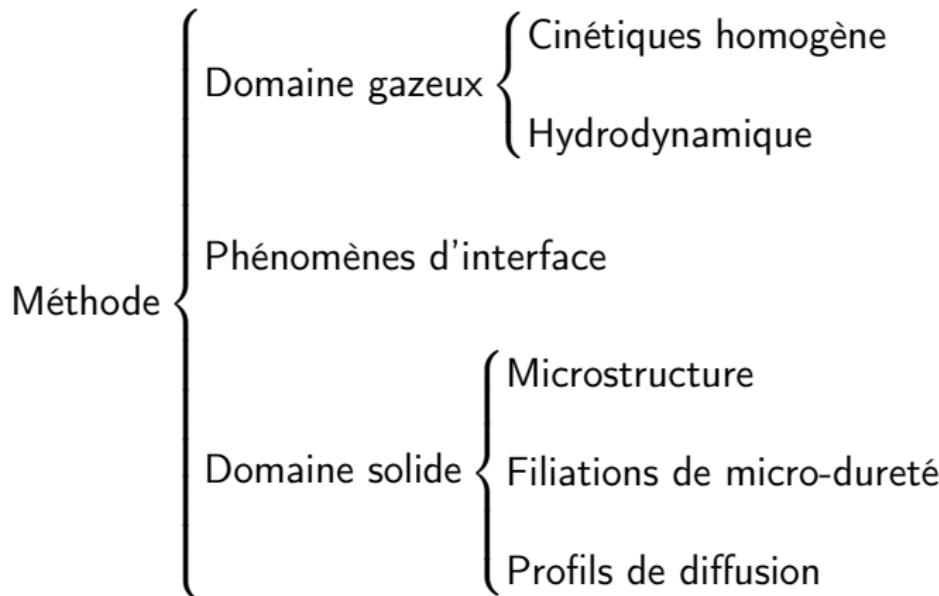


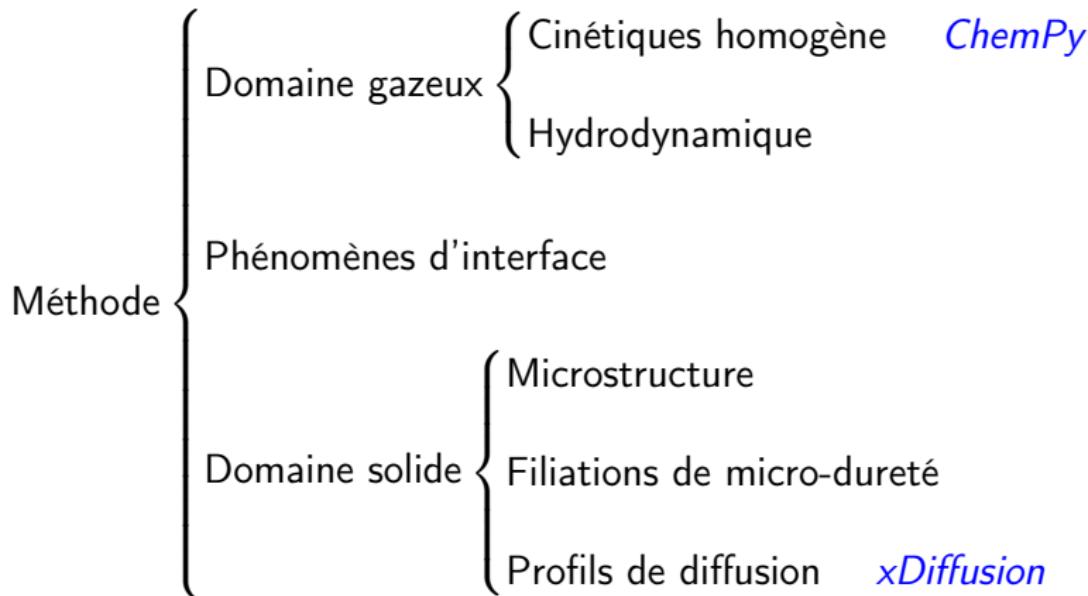
Enrichissement :

- ▶ réalisé à 900 °C
- ▶ en carbone pendant 2 heures
- ▶ en azote pendant 3 heures

Bilan de la thèse

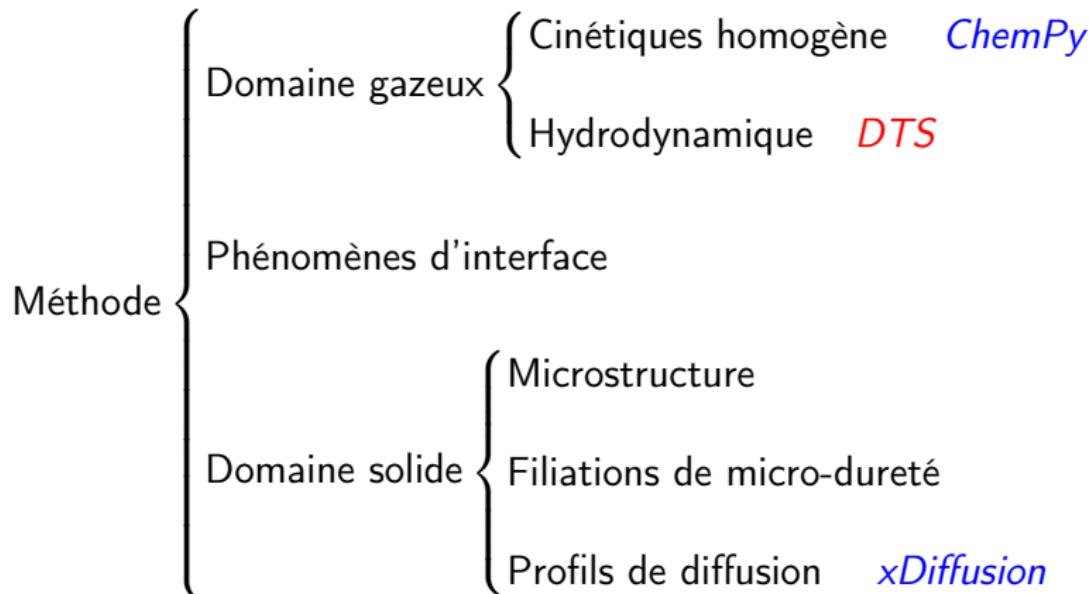
Méthode

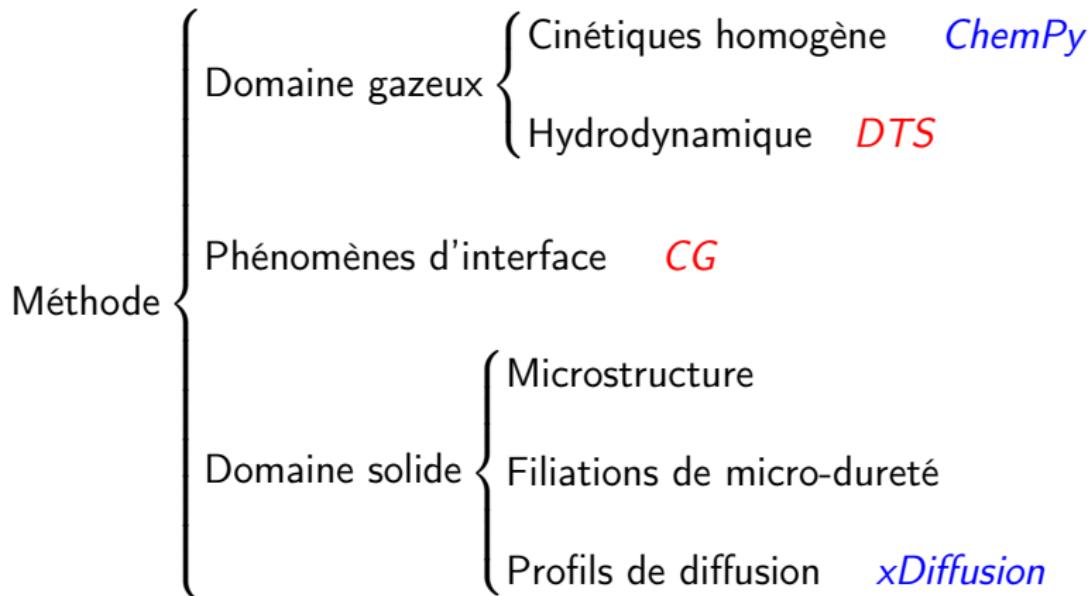


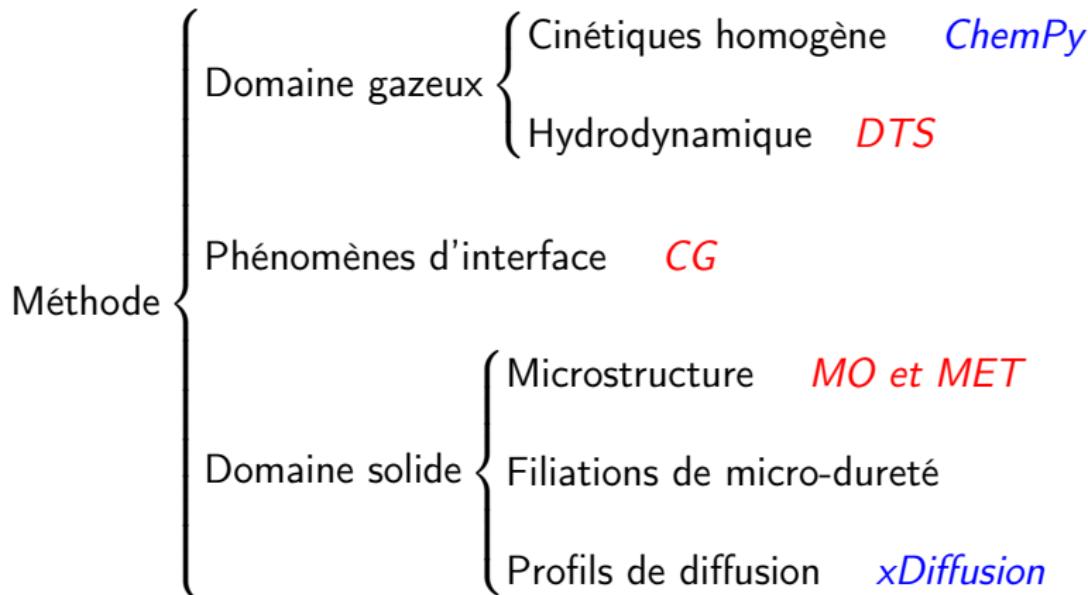


Bilan de la thèse

Méthode



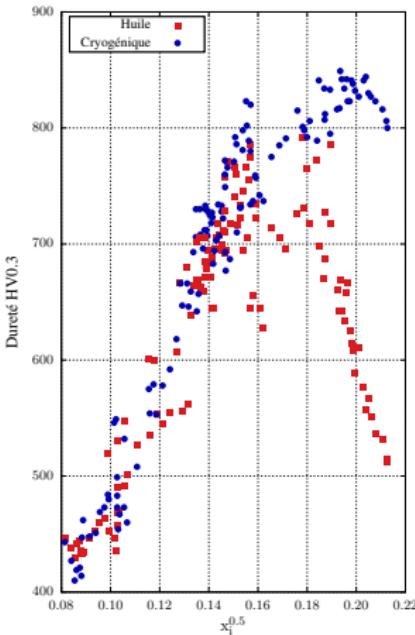




Métallurgie

Bilan de la thèse

Métallurgie

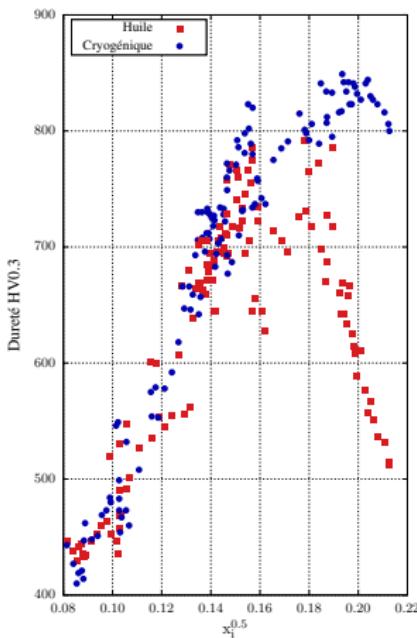


Résultats :

- ▶ dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids
- ▶ cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote liquide vaporisé
- ▶ chute en dureté moins importante pour la carbonitruration dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration

Bilan de la thèse

Métallurgie

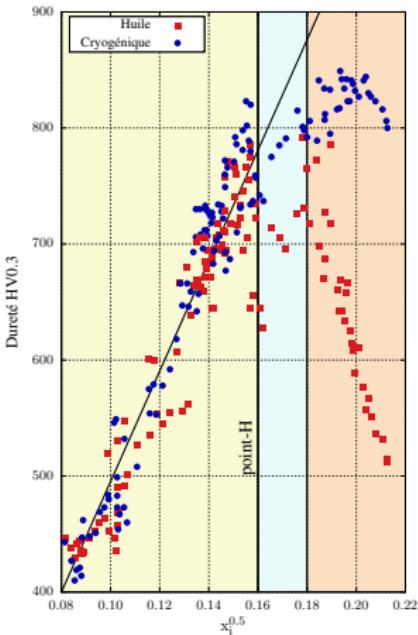


Résultats :

- ▶ dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids
- ▶ cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote liquide vaporisé
- ▶ chute en dureté moins importante pour la carbonitruration dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration

Bilan de la thèse

Métallurgie

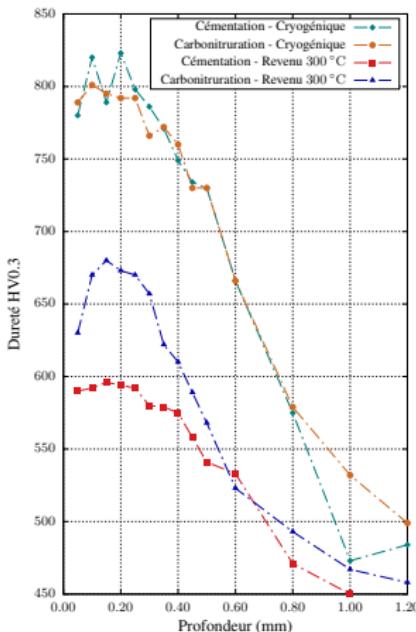


Résultats :

- ▶ dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids
- ▶ cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote liquide vaporisé
- ▶ chute en dureté moins importante pour la carbonitruration dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration

Bilan de la thèse

Métallurgie



Résultats :

- ▶ dureté après trempe proportionnelle à la racine carrée de la teneur en interstitiels jusqu'à 0,55% en poids
- ▶ cette limite peut être étendue à 0,90% en poids avec la trempe à l'azote liquide vaporisé
- ▶ chute en dureté moins importante pour la carbonitration dans la zone enrichie en azote ; évidence de précipitation secondaire pour la nitruration

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

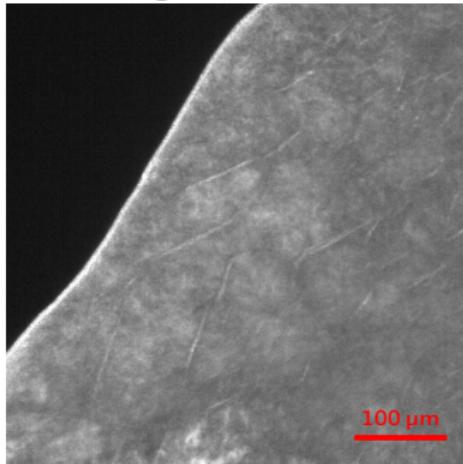
Alliage 16NiCrMo13

- ▶ filiations de dureté similaires pour la cémentation et carbonitruration.
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV
- ▶ précipitation secondaire ($Fe_{16}N_2$) lors du revenu des échantillons nitrurés
- ▶ formation de CrN pendant l'enrichissement en azote

Alliage 23MnCrMo5

- ▶ pour une teneur élevée en azote cet alliage a présenté un durcissement supérieur lors de la carbonitruration par rapport à la cémentation
- ▶ gain en dureté (revenu à 300 °C) à 0,2 mm : 150 HV (cémentation) et 220 HV (carbonitruration)
- ▶ formation de CrN et $MnSiN_2$ pendant l'enrichissement en azote

Alliage 16NiCrMo13



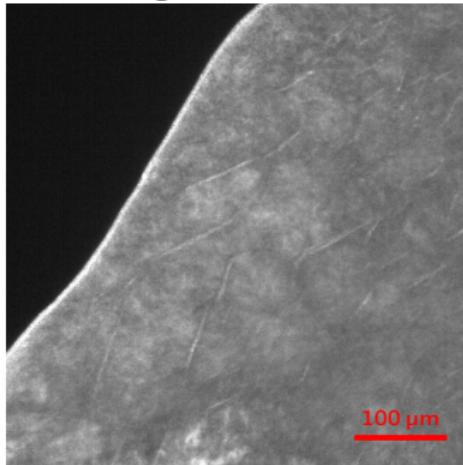
Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

Bilan de la thèse

Métallurgie

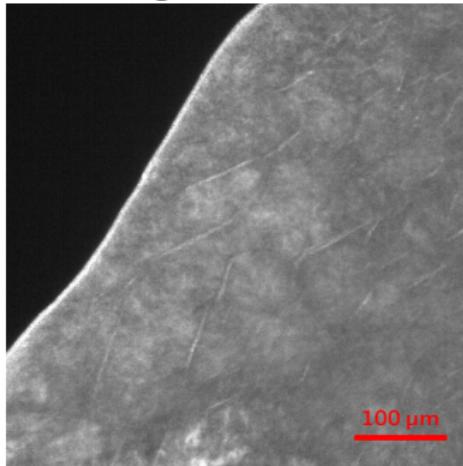
Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

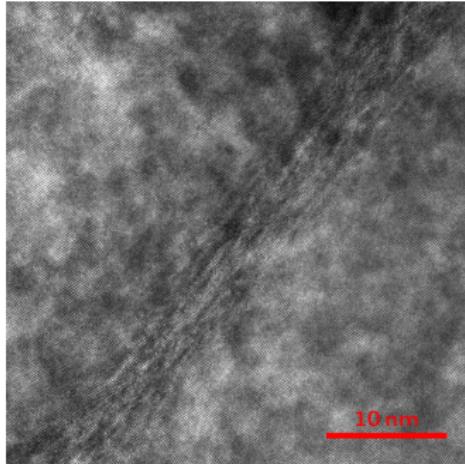
Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

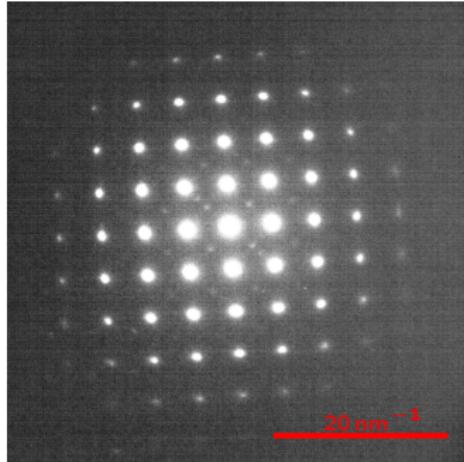
Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

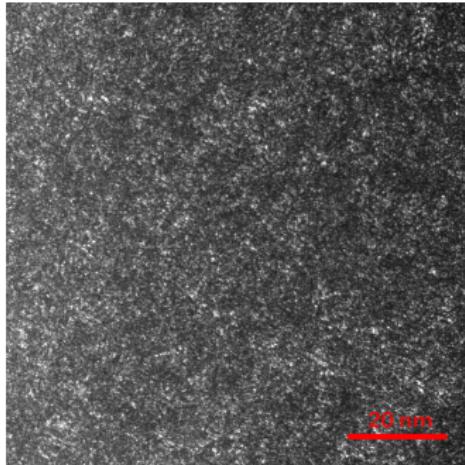
Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

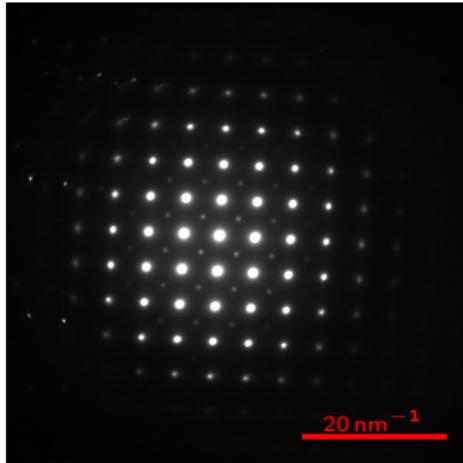
Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

Alliage 16NiCrMo13



Résultats :

- ▶ identification des zones contenant possiblement Fe_{16}N_2
- ▶ différentes échelles de précipités
- ▶ mise en évidence de précipités nanométriques après le revenu
- ▶ possiblement lié au comportement observé après nitruration

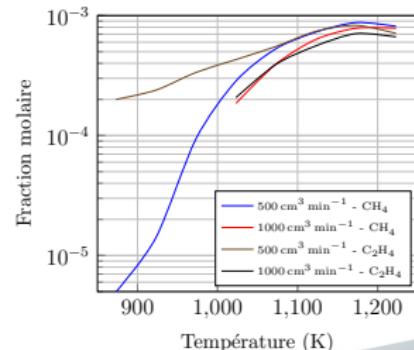
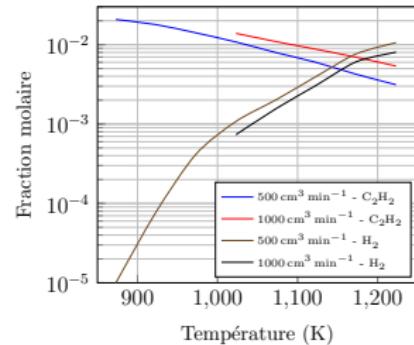
Procédés (PA)

Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

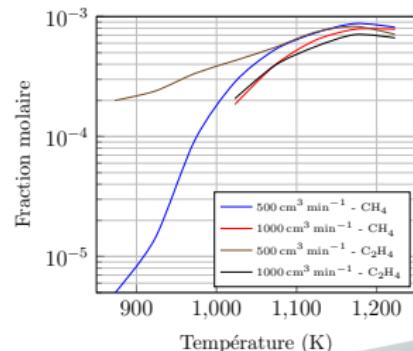
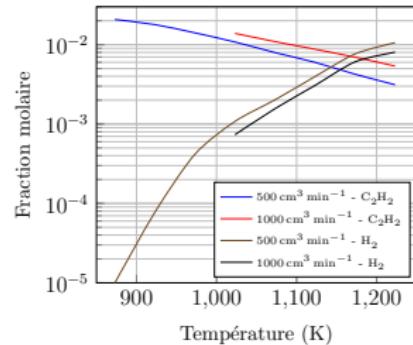


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

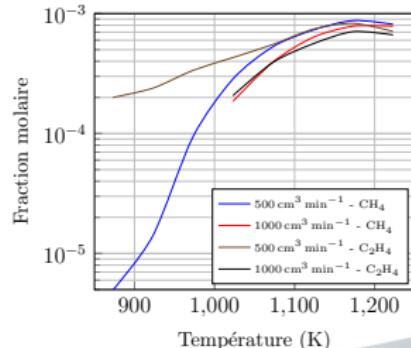
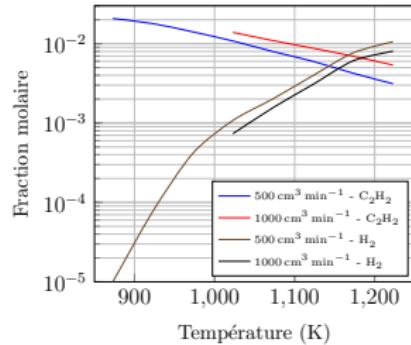


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

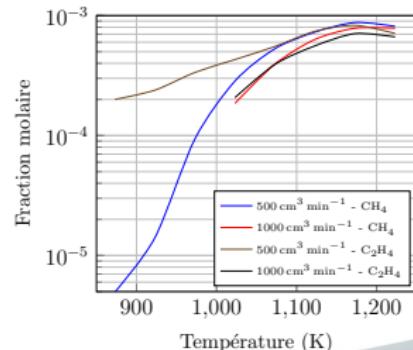
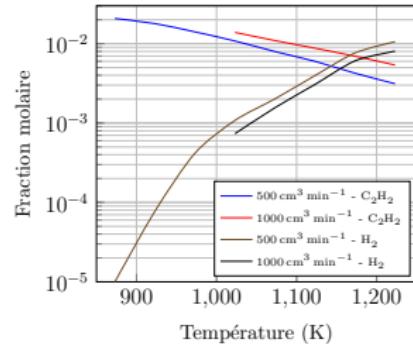


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

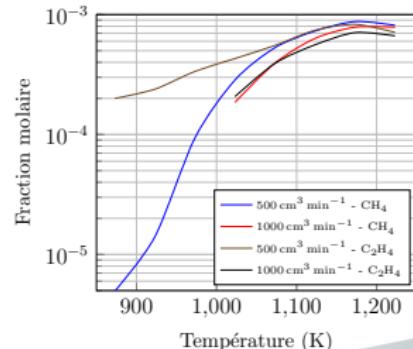
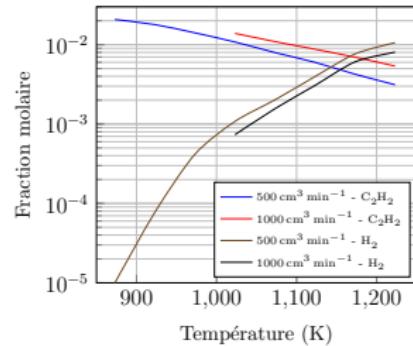


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

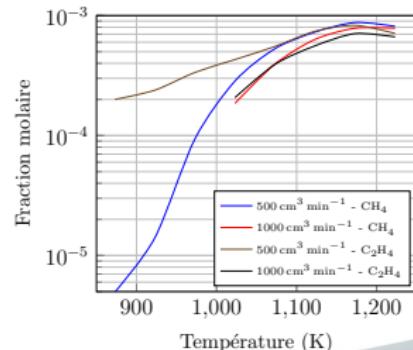
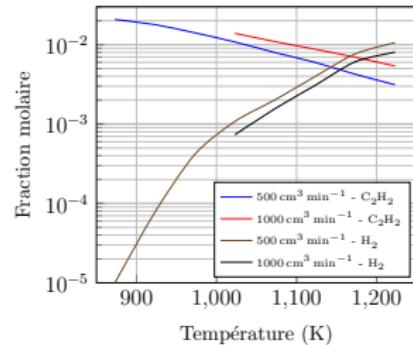


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

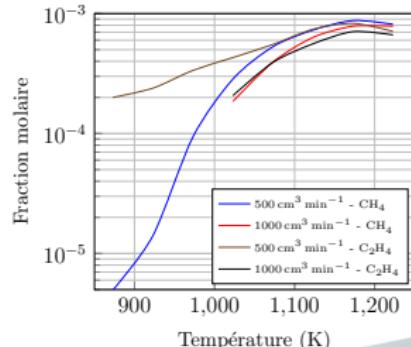
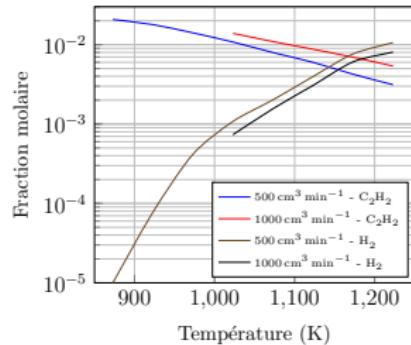


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Décomposition à la pression atmosphérique :

- ▶ mesures réalisées dans réacteur tubulaire laminaire
- ▶ chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures jusqu'à C₃ et NH₃
- ▶ décomposition importante de l'ammoniac à partir de 700 °C
- ▶ décomposition détectable de l'acétylène à partir de 600 °C
- ▶ la présence d'un échantillon n'intervient pas dans l'ordre de grandeur des hydrocarbures mesurés à la sortie du réacteur
- ▶ la cémentation à partir de l'acétylène dilué à 0,5% produit une condition d'enrichissement au delà de la saturation du matériau

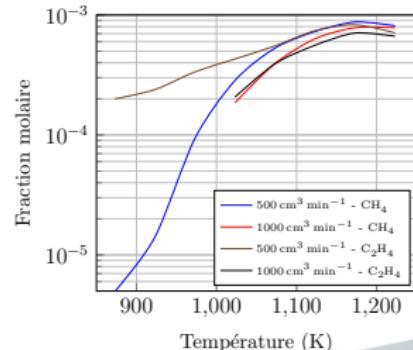
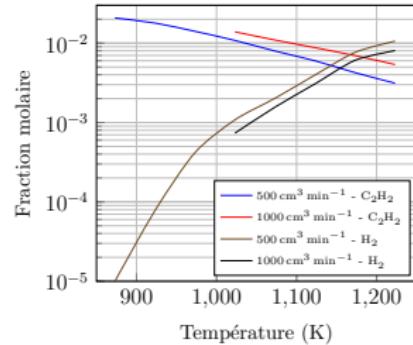


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à 800 °C, étant dépassé par le H_2
- en dessous de 800 °C C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- le rapport C/H des espèces non-mesurées augmente avec la température : HAP
- à 900 °C la fraction molaire de C_2H_2 est 5× celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

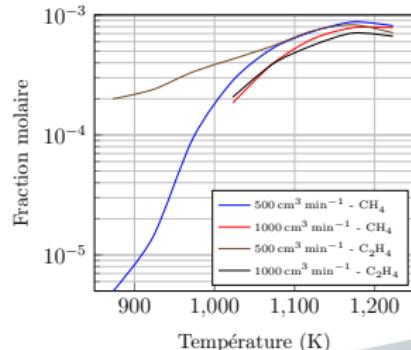
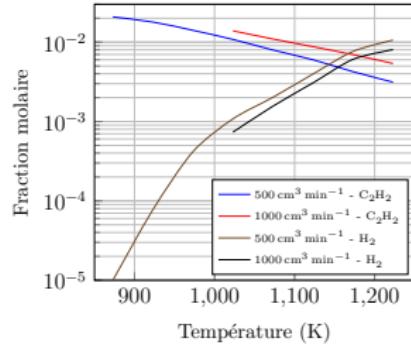


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- a. le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à $800\text{ }^\circ C$, étant dépassé par le H_2
- b. en dessous de $800\text{ }^\circ C$ C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- c. le rapport C/H des espèces non-mesurées augment avec la température : HAP
- d. à $900\text{ }^\circ C$ la fraction molaire de C_2H_2 est $5\times$ celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- e. C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- f. le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

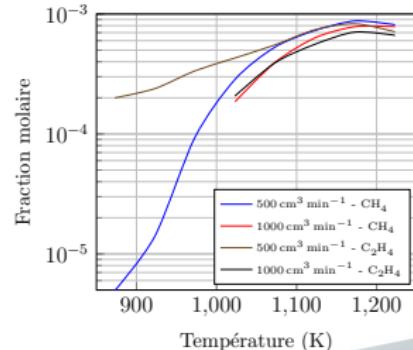
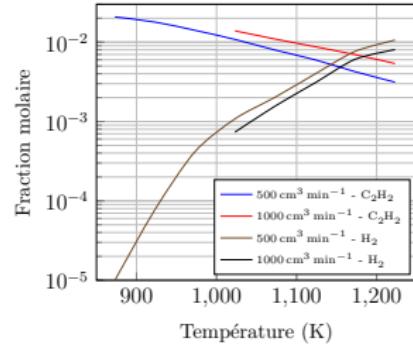


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- a. le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à $800\text{ }^\circ C$, étant dépassé par le H_2
- b. en dessous de $800\text{ }^\circ C$ C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- c. le rapport C/H des espèces non-mesurées augment avec la température : HAP
- d. à $900\text{ }^\circ C$ la fraction molaire de C_2H_2 est $5\times$ celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- e. C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- f. le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

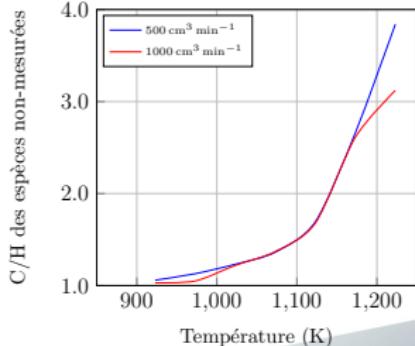
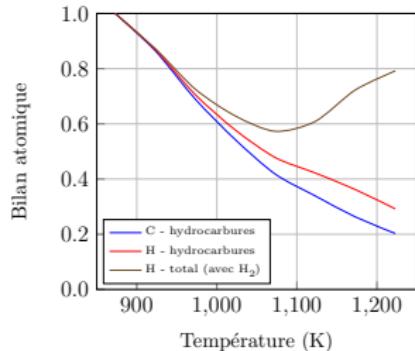


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à 800 °C, étant dépassé par le H_2
- en dessous de 800 °C C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- le rapport C/H des espèces non-mesurées augmente avec la température : HAP
- à 900 °C la fraction molaire de C_2H_2 est 5× celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

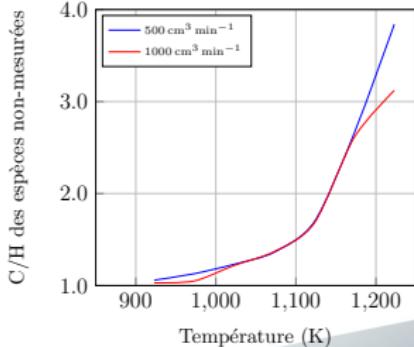
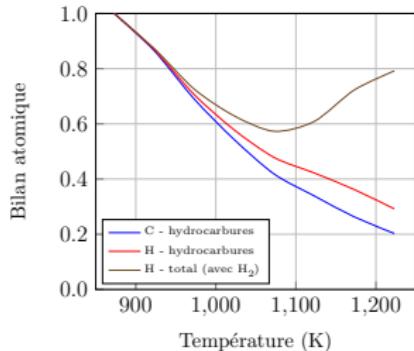


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- a. le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à 800 °C, étant dépassé par le H_2
- b. en dessous de 800 °C C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- c. le rapport C/H des espèces non-mesurées augmente avec la température : HAP
- d. à 900 °C la fraction molaire de C_2H_2 est 5× celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- e. C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- f. le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

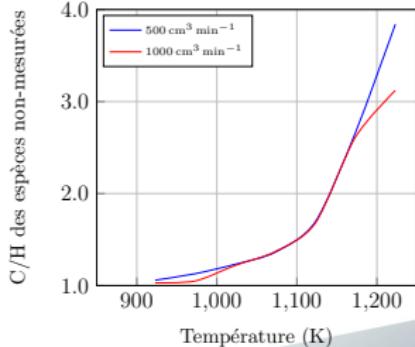
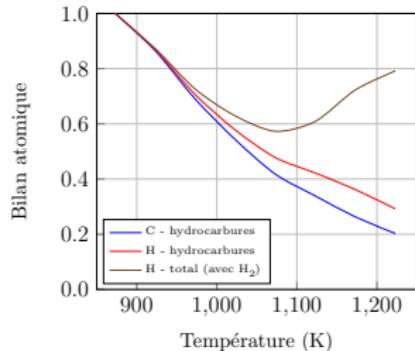


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à 800 °C, étant dépassé par le H_2
- en dessous de 800 °C C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- le rapport C/H des espèces non-mesurées augmente avec la température : HAP
- à 900 °C la fraction molaire de C_2H_2 est 5× celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour

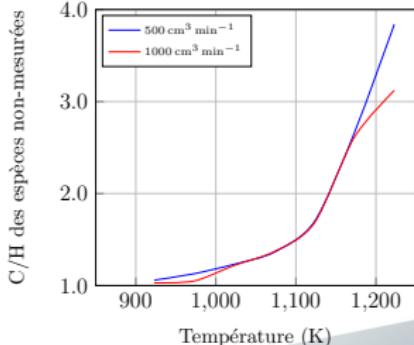
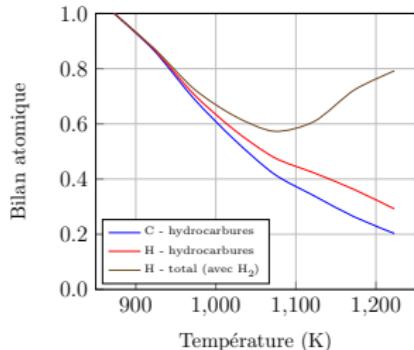


Bilan de la thèse

Procédés (PA)

Bilan matière pour la pyrolyse de l'acétylène :

- le précurseur C_2H_2 reste l'espèce majoritaire jusqu'à 800 °C, étant dépassé par le H_2
- en dessous de 800 °C C_2H_4 est le produit hydrocarbure prépondérant ; à plus haute température $x(CH_4) \approx x(C_2H_4)$
- le rapport C/H des espèces non-mesurées augmente avec la température : HAP
- à 900 °C la fraction molaire de C_2H_2 est 5× celle des autres hydrocarbures et juste 50% des atomes de H sont dans H_2
- C_2H_6 n'est détecté que si H_2 est ajouté au mélange injecté dans le réacteur
- le mécanisme de Norinaga permet la simulation du système même pour des longs temps de séjour



Nouveaux résultats

Expérimental

Décomposition à basse pression :

- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5$ mbar) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Décomposition à basse pression :

- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5$ mbar) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Décomposition à basse pression :

- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5$ mbar) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Décomposition à basse pression :

- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5$ mbar) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Décomposition à basse pression :

- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5$ mbar) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Décomposition à basse pression :

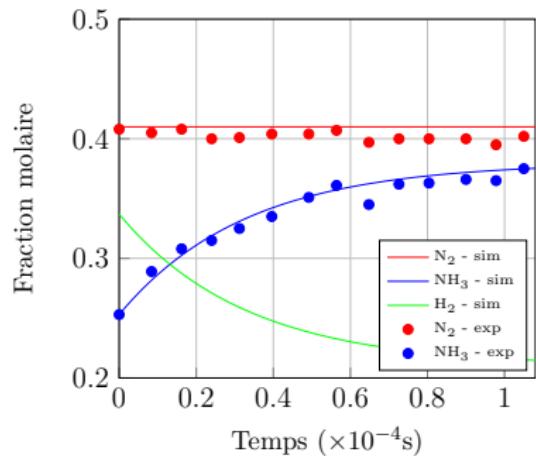
- ▶ les mesures par FTIR n'ont pas permis l'identification des processus de surface en raison de leur faible intensité par rapport aux volumiques
- ▶ équipement de chromatographie BP en fonctionnement depuis mai :
 - a. opération au dessus de 30 mbar
 - b. suivi de la pyrolyse des précurseurs en cours (dilués dans N₂ pour atteindre les pressions partielles employées industriellement)
- ▶ effet du temps de revenu (1 à 8 heures) sur des échantillons 16NiCrMo13 cémentés et carbonitrurés : aucune évolution de la dureté à partir d'une heure de traitement
- ▶ pour des temps de séjour de l'ordre de 1 s aucune décomposition du NH₃ n'est détectée à la pression de 50 mbar en absence d'un échantillon
- ▶ cémentation BP de la nuance 16NiCrMo13 ($P_{C_2H_2} = 2,5 \text{ mbar}$) : condition d'enrichissement à concentration constante non-atteinte (déploiement)

Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

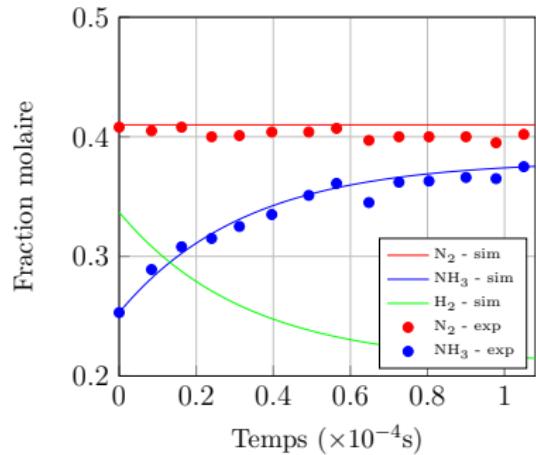


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

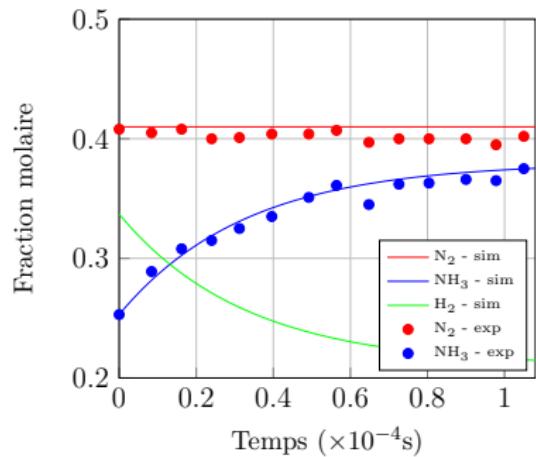


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

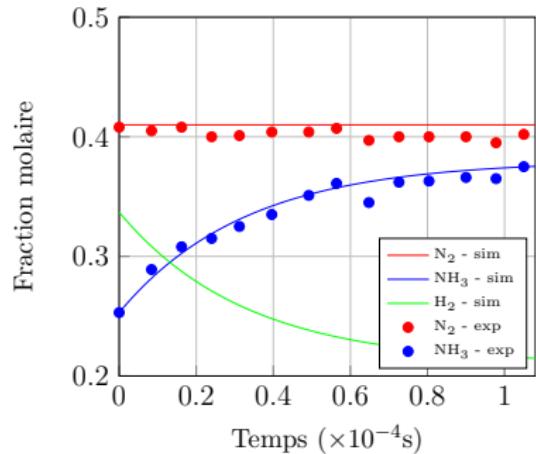


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

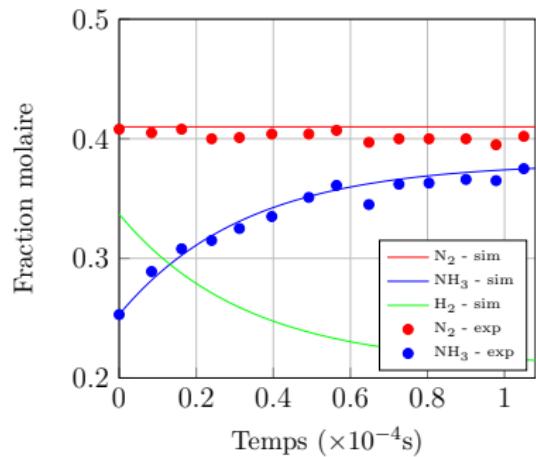


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

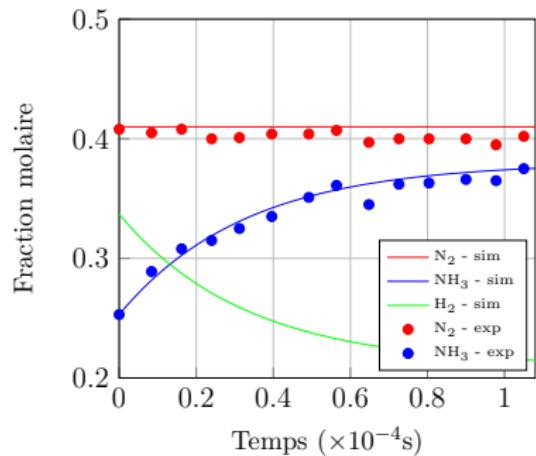


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ **prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}**
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

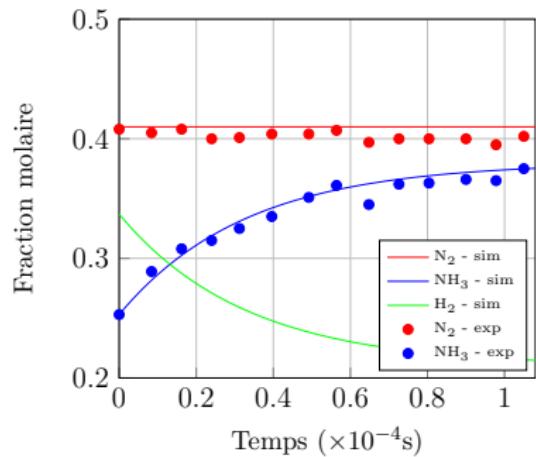


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée :
 $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

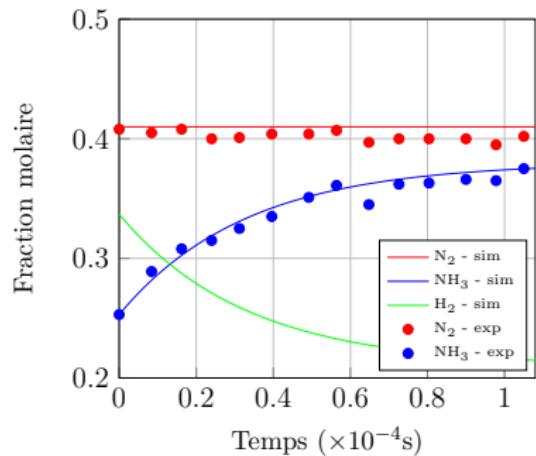


Nouveaux résultats

Expérimental

Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ **taux de décomposition dépendant de la composition en surface**
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse

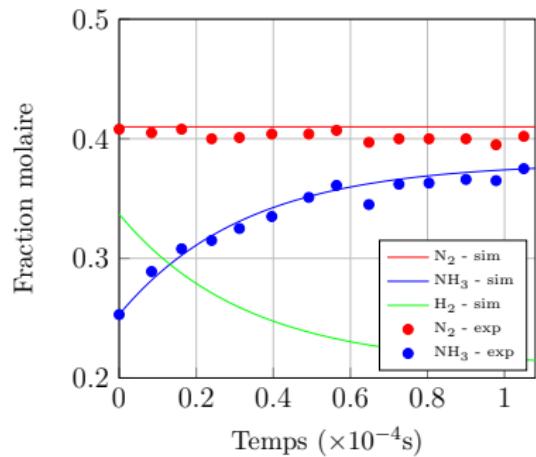


Nouveaux résultats

Expérimental

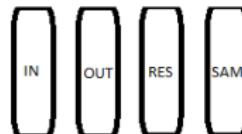
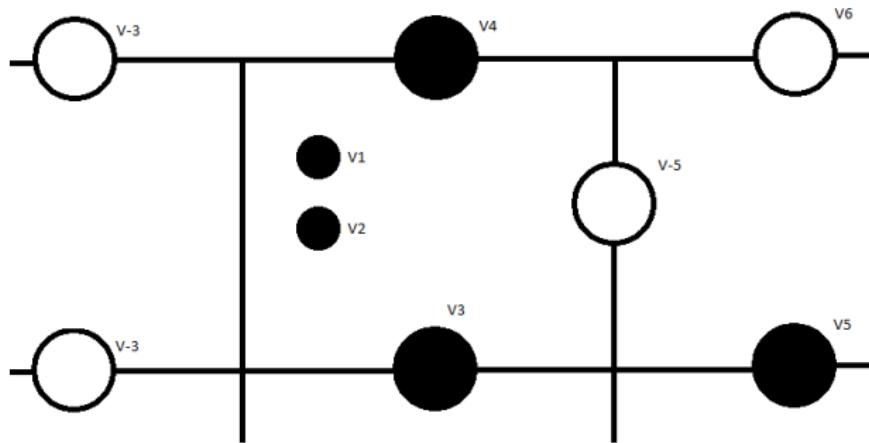
Nitruration BP :

- ▶ réalisée à 50 mbar sous $\text{N}_2 - 0.6 \text{ NH}_3$
- ▶ temps de séjour τ de l'ordre de 0,4 s
- ▶ aucune décomposition en absence de l'échantillon métallique
- ▶ suivi de la fraction en NH_3 au cours du traitement
- ▶ prises de masse de l'ordre de 13 g m^{-2}
- ▶ fraction massique en surface estimée : $\approx 0.7\%$ en poids
- ▶ taux de décomposition dépendant de la composition en surface
- ▶ bilan matière cohérent avec calcul de prise de masse



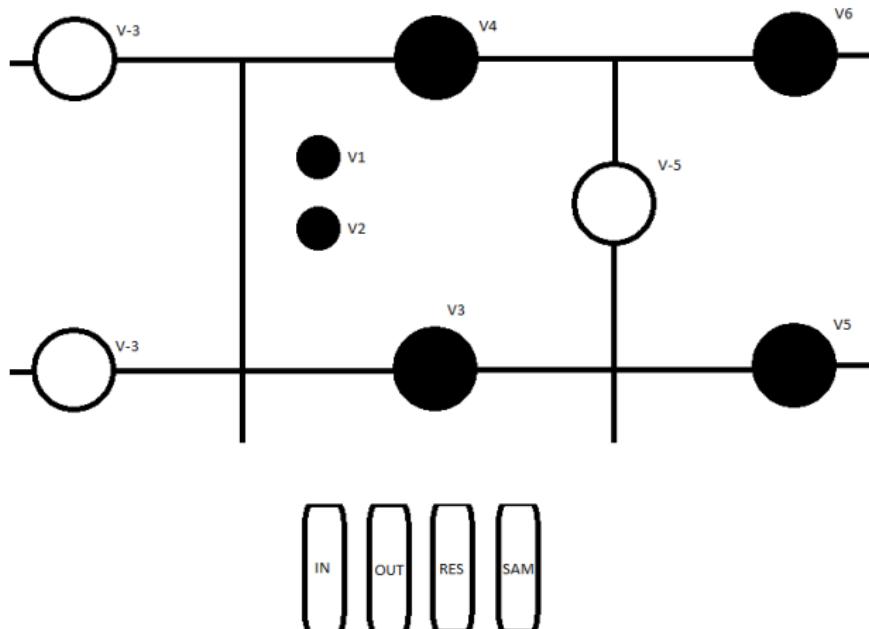
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



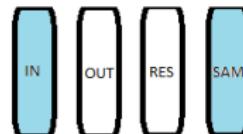
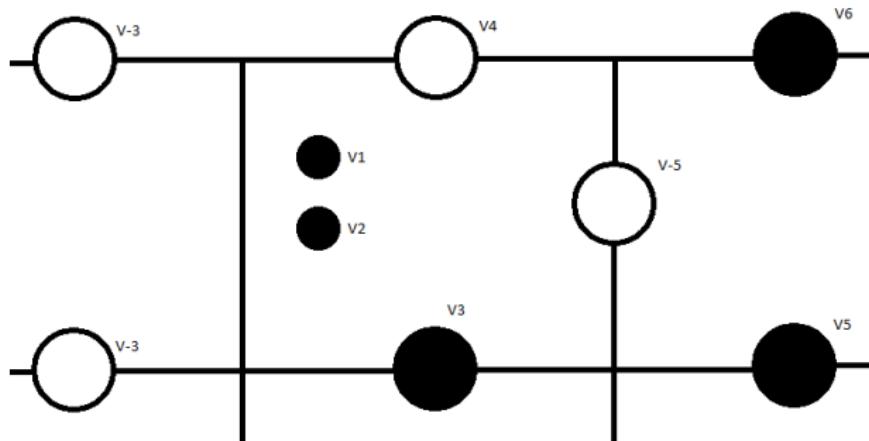
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



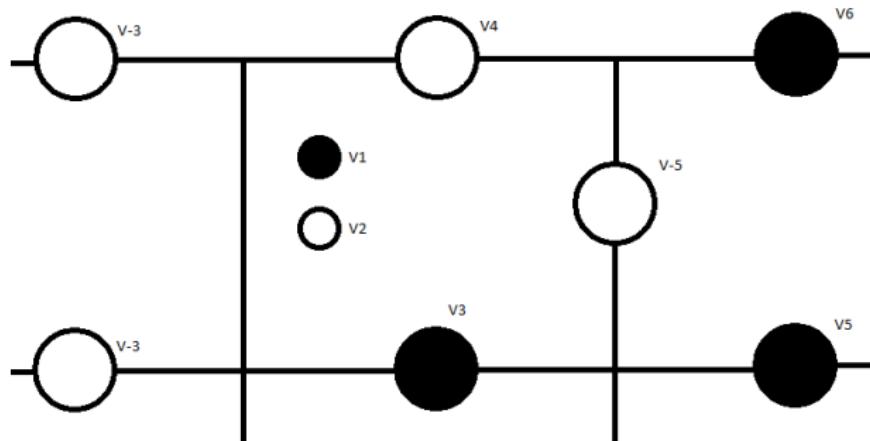
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



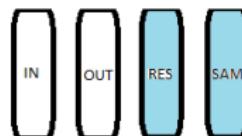
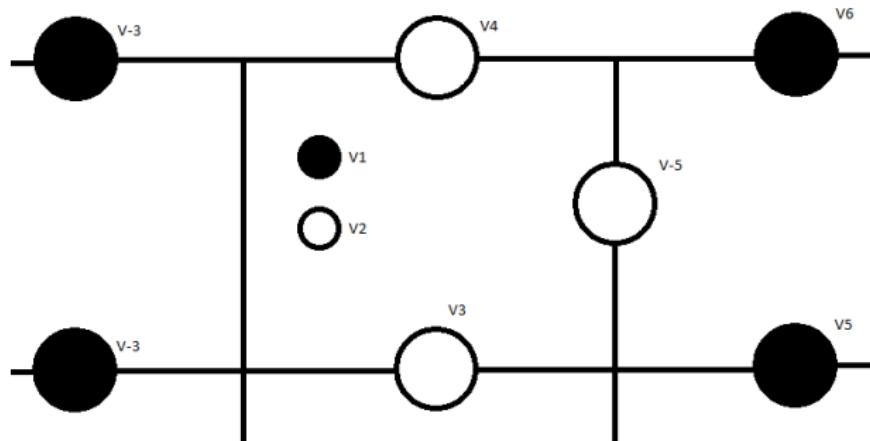
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



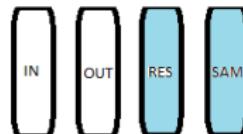
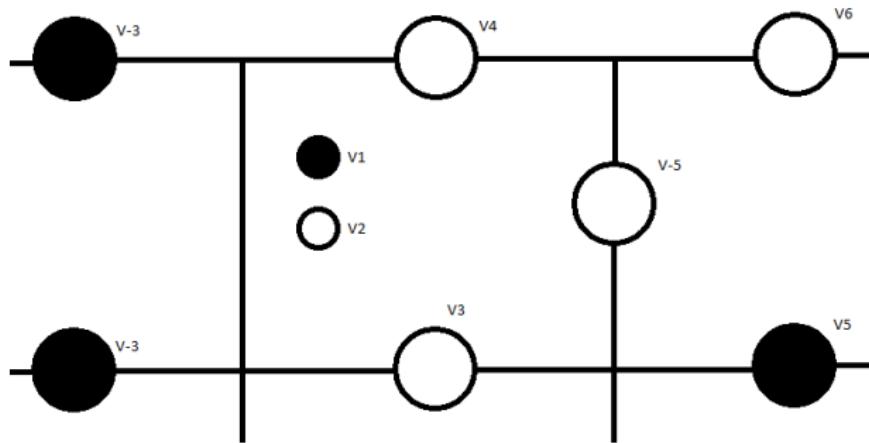
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



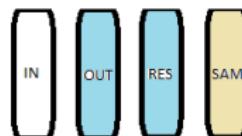
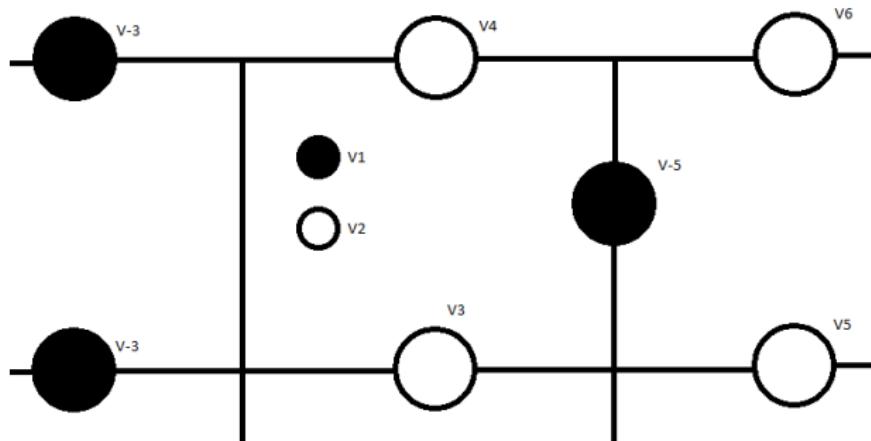
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



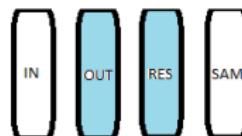
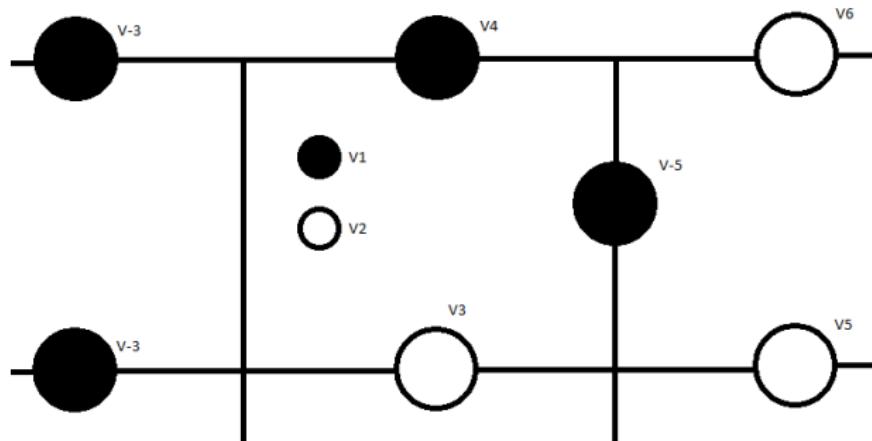
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



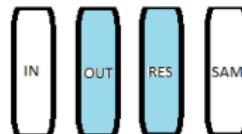
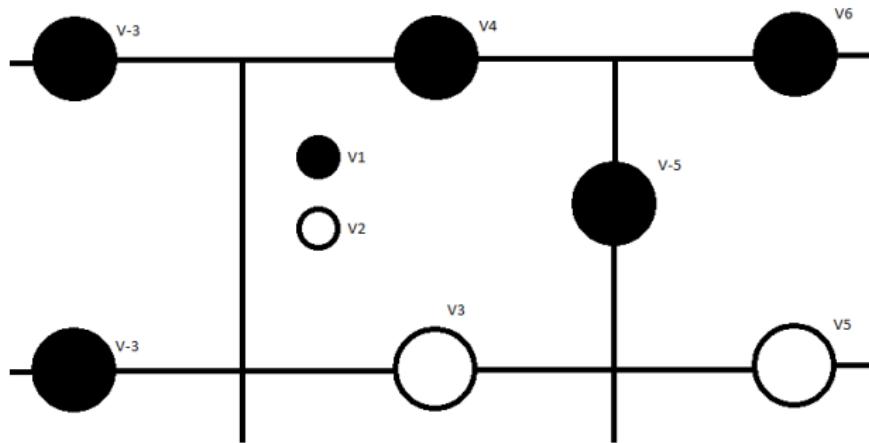
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



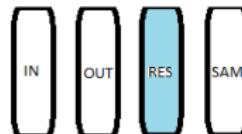
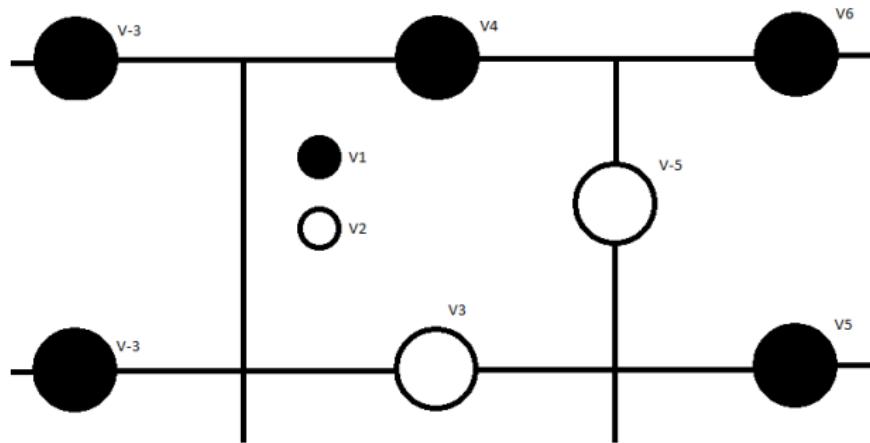
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



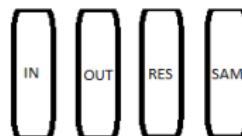
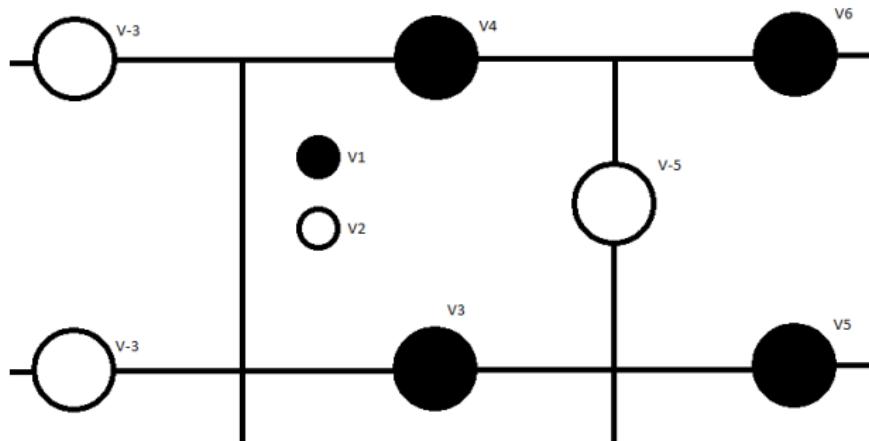
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



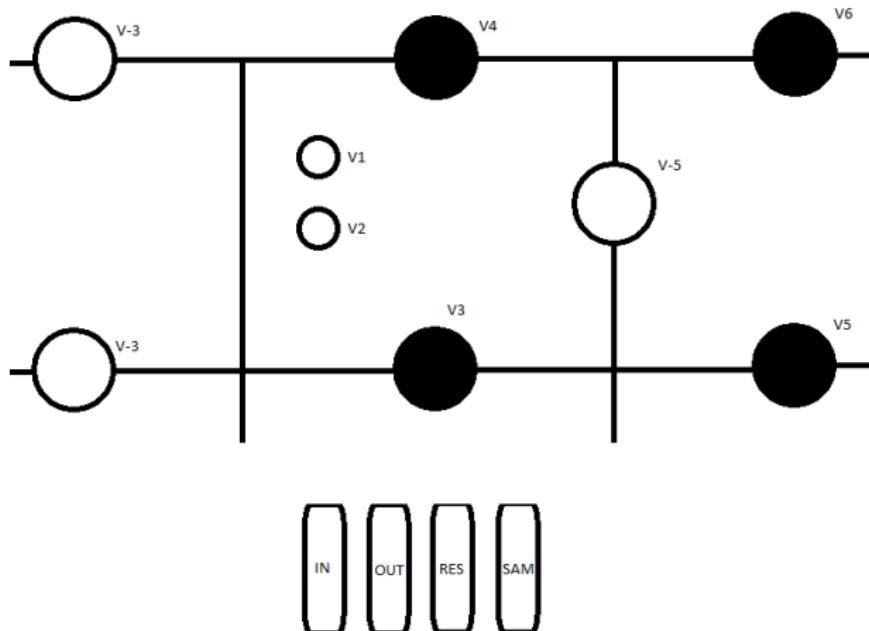
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



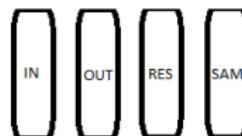
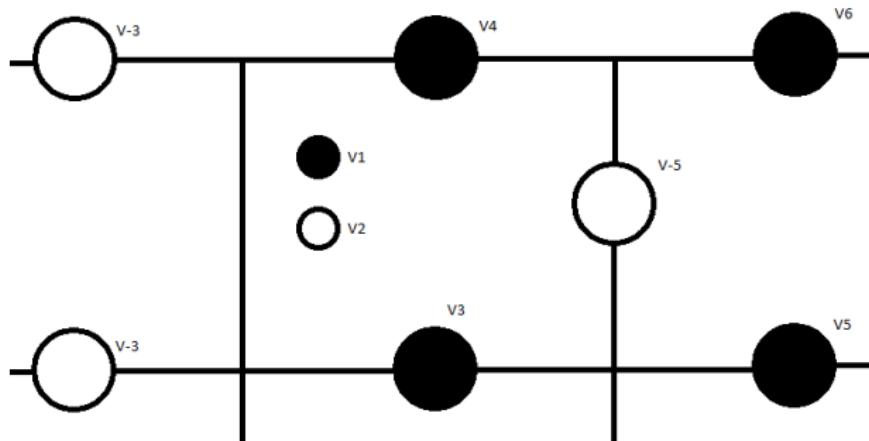
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



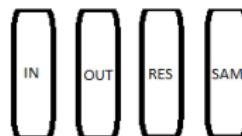
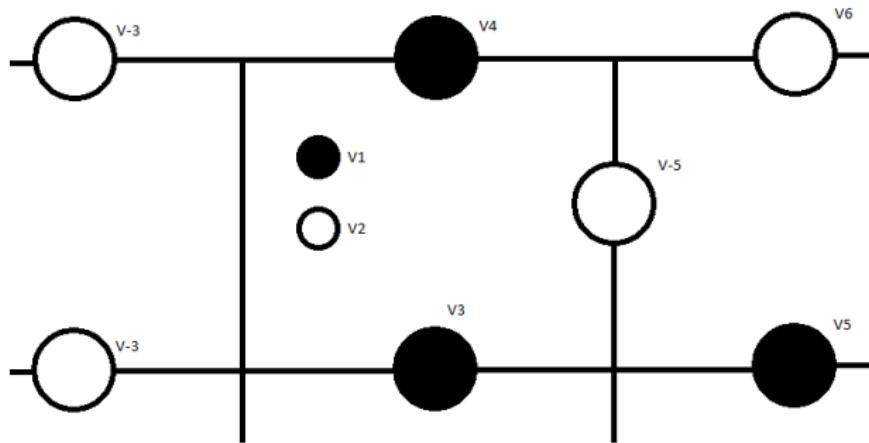
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



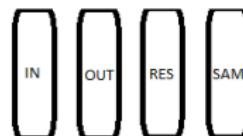
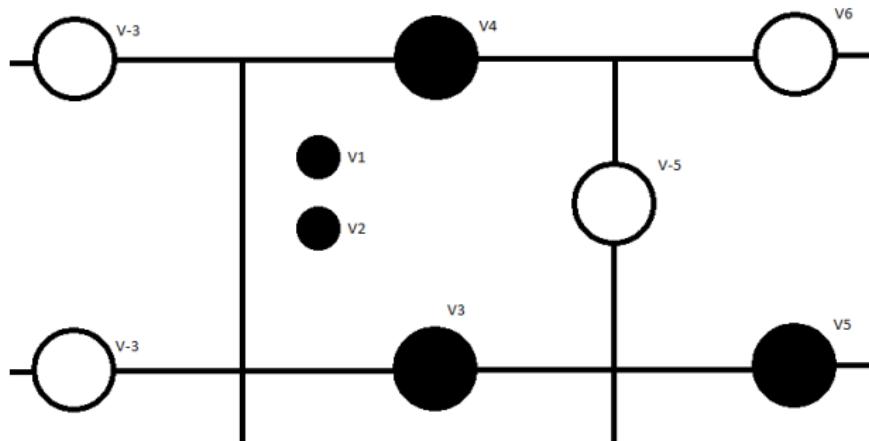
Nouveaux résultats

Principe de fonctionnement de la CG-BP



Nouveaux résultats

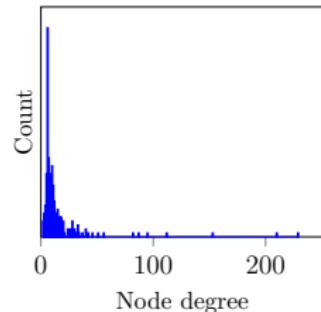
Principe de fonctionnement de la CG-BP



Modélisation

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



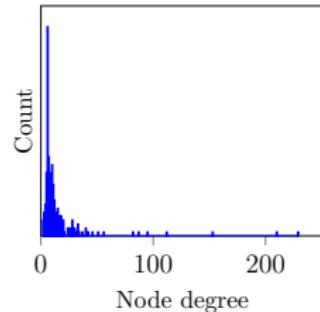
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



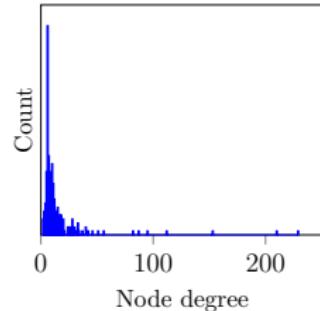
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



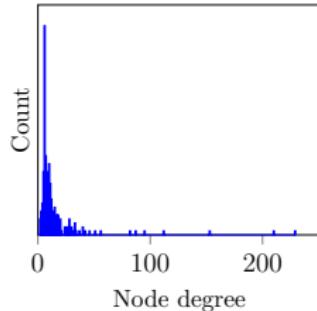
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



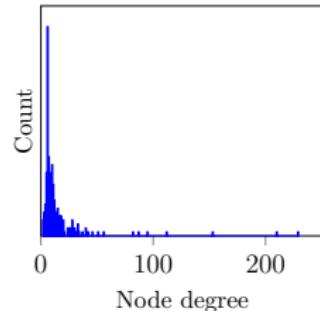
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



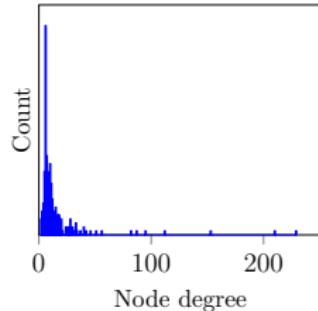
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



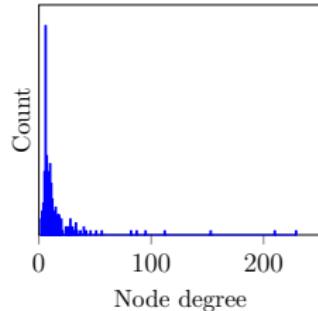
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



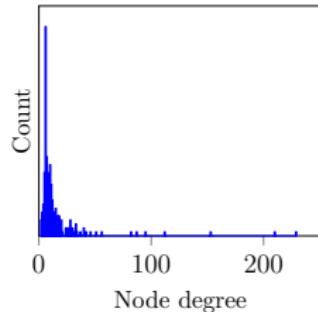
Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ **conditionnement du système à partir du graphe**
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H_2	210
C_2H_2	153
CH_3	112
CH_4	95
C_2H_3	87
C_2H_4	82
C_6H_6	56
C_6H_5	51
C_4H_4	46

Mécanisme cinétique :

- ▶ Norinaga et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 86 (2009) 148-160
- ▶ 241 espèces (nodes)
- ▶ 902 réactions
- ▶ 1933 arêtes non-directionnelles



Analyses :

- ▶ simplification utilisant la méthode DRG
- ▶ conditionnement du système à partir du graphe
- ▶ Intégration (micro-mélange complète)

Espèce	Degrée
H	229
H ₂	210
C ₂ H ₂	153
CH ₃	112
CH ₄	95
C ₂ H ₃	87
C ₂ H ₄	82
C ₆ H ₆	56
C ₆ H ₅	51
C ₄ H ₄	46

Publications et congrès

Présentations orales :

- ▶ IFHTSE – mai 2015, Venise, Italie
- ▶ A3TS – juin 2015, Saint-Étienne, France
- ▶ ITFPC – novembre 2015, Nancy, France
- ▶ A3TS – juin 2016, Nancy, France

Publications :

- ▶ Traitements et Matériaux
- ▶ Materials Science and Engineering A
- ▶ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Présentations orales :

- ▶ IFHTSE – mai 2015, Venise, Italie
- ▶ A3TS – juin 2015, Saint-Étienne, France
- ▶ ITFPC – novembre 2015, Nancy, France
- ▶ A3TS – juin 2016, Nancy, France

Publications :

- ▶ Traitements et Matériaux
- ▶ Materials Science and Engineering A
- ▶ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Présentations orales :

- ▶ IFHTSE – mai 2015, Venise, Italie
- ▶ A3TS – juin 2015, Saint-Étienne, France
- ▶ ITFPC – novembre 2015, Nancy, France
- ▶ A3TS – juin 2016, Nancy, France

Publications :

- ▶ Traitements et Matériaux
- ▶ Materials Science and Engineering A
- ▶ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Présentations orales :

- ▶ IFHTSE – mai 2015, Venise, Italie
- ▶ A3TS – juin 2015, Saint-Étienne, France
- ▶ ITFPC – novembre 2015, Nancy, France
- ▶ A3TS – juin 2016, Nancy, France

Publications :

- ▶ Traitements et Matériaux
- ▶ Materials Science and Engineering A
- ▶ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

Perspectives

- ▶ essais thermochimiques à basse pression
- ▶ finalisation des publications en cours
- ▶ rédaction de la thèse
- ▶ simulation 2-D pour validation du modèle réduit
- ▶ conclusion des applications en développement

Merci de votre attention!

Pour plus d'informations:
walter.dalmazsilva@irt-m2p.fr

www.irt-m2p.fr

Passarelle de l'innovation

