

Carbonitruration des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 modélisation et procédés

Walter DAL'MAZ SILVA^{1,2}

Directeur de thèse : Thierry BELMONTE²

Co-directeur de thèse : Jacky DULCY²

¹Institut de Recherche Technologique M2P, Metz, France

²Institut Jean Lamour, Nancy, France

22 juin 2017

M. M. Gouné	Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. C. Vahlas	Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
Mme. M.-L. Giorgi	Professeur, LGMP, Châtenay-Malabry	Examinateur
M. F. Mudry	Président, IRT M2P, Metz	Examinateur
Mme. I. Ziegler-Devin	Maître de conférences, LERMAB, Nancy	Examinateur
M. S. Thibault	Docteur-ingénieur, Safran Tech, Magny-les-Hameaux	Examinateur
M. J. Dulcy	Ingénieur de recherche, IJL-CP2S, Nancy	Examinateur
M. T. Belmonte	Directeur de recherche, IJL-CP2S, Nancy	Directeur de thèse



ASCOMETAL



1 Introduction**2** Fondements théoriques**3** Méthodes**4** Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions**6** Références

1 Introduction

2 Fondements théoriques

3 Méthodes

4 Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions

6 Références

1 Traitements thermochimiques de surface :

- modification de la composition d'un matériau à travers des
- procédés utilisant souvent une activation thermique et
- un milieu de composition ou d'activité contrôlée.

2 La cémentation, la nitruration et la carbonitruration sont des traitements réalisés par l'introduction de, respectivement :

- carbone
- azote
- carbone et azote

3 Cette étude comprend ces traitements des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 réalisés par voie gazeuse en utilisant des atmosphères de type CO – H₂, basées sur NH₃ ou des hydrocarbures ayant comme source le C₂H₂.

Source : Safran Group



1 Traitements thermochimiques de surface :

- modification de la composition d'un matériau à travers des
- procédés utilisant souvent une activation thermique et
- un milieu de composition ou d'activité contrôlée.

2 La cémentation, la nitruration et la carbonitruration sont des traitements réalisés par l'introduction de, respectivement :

- carbone
- azote
- carbone et azote

3 Cette étude comprend ces traitements des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 réalisés par voie gazeuse en utilisant des atmosphères de type CO – H₂, basées sur NH₃ ou des hydrocarbures ayant comme source le C₂H₂.

Source : Safran Group



1 Traitements thermochimiques de surface :

- modification de la composition d'un matériau à travers des
- procédés utilisant souvent une activation thermique et
- un milieu de composition ou d'activité contrôlée.

2 La cémentation, la nitruration et la carbonitruration sont des traitements réalisés par l'introduction de, respectivement :

- carbone
- azote
- carbone et azote

3 Cette étude comprend ces traitements des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 réalisés par voie gazeuse en utilisant des atmosphères de type CO – H₂, basées sur NH₃ ou des hydrocarbures ayant comme source le C₂H₂.

Source : Safran Group



1 Traitements thermochimiques de surface :

- modification de la composition d'un matériau à travers des
- procédés utilisant souvent une activation thermique et
- un milieu de composition ou d'activité contrôlée.

2 La cémentation, la nitruration et la carbonitruration sont des traitements réalisés par l'introduction de, respectivement :

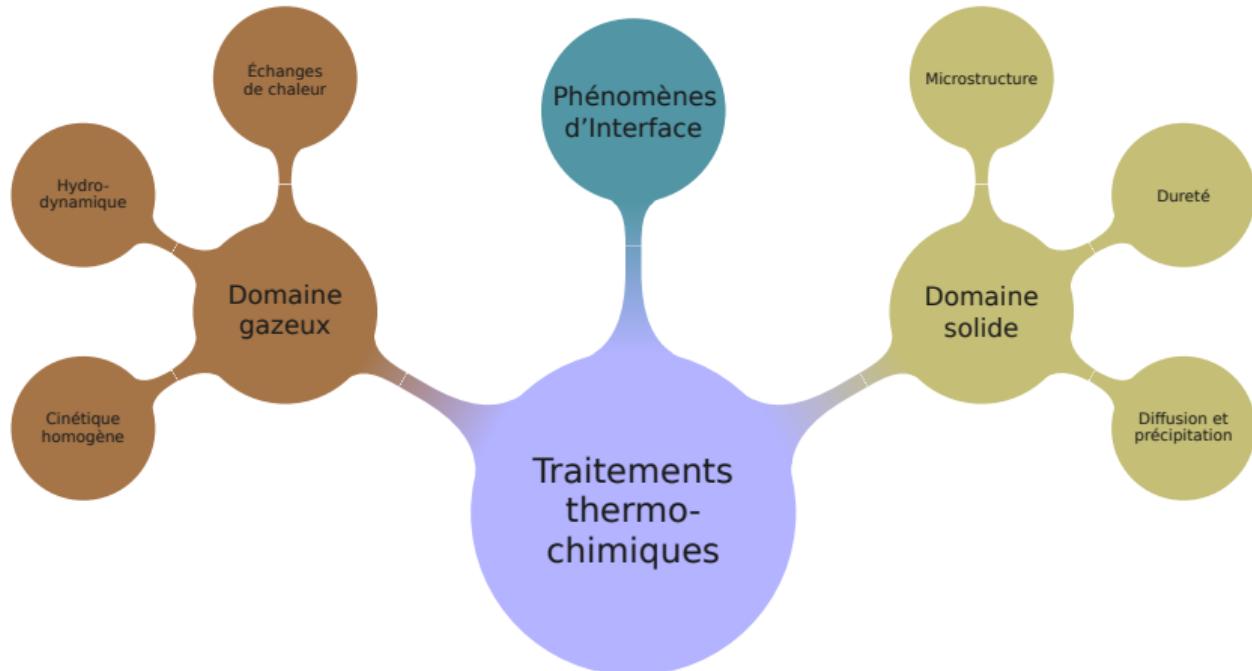
- carbone
- azote
- carbone et azote

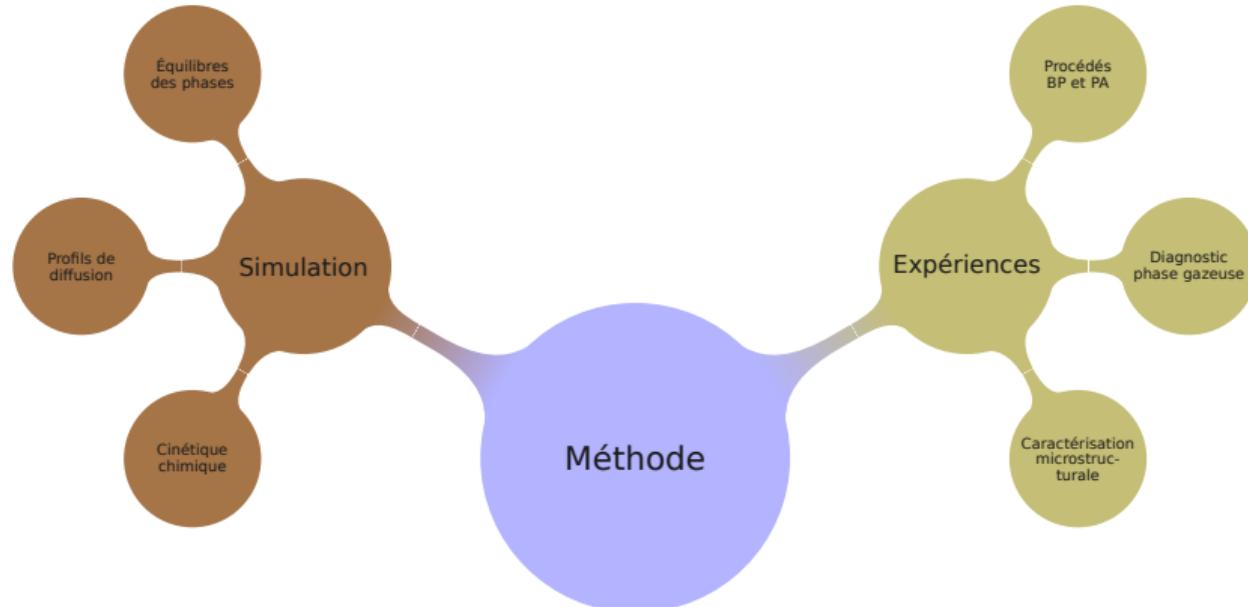
3 Cette étude comprend ces traitements des nuances 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 réalisés par voie gazeuse en utilisant des atmosphères de type CO – H₂, basées sur NH₃ ou des hydrocarbures ayant comme source le C₂H₂.

Source : Safran Group



Caractéristiques visées : ténacité à cœur et résistance à la fatigue et à l'usure en surface.





De manière générale, cette thèse vise à répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'effet induit par l'azote sur les réponses mécaniques et métallurgiques à la carbonitruration des aciers faiblement alliés ?
- Est-ce que l'introduction de l'azote dans les aciers présente des avantages technologiques par rapport aux traitements de cémentation ?
- Comment mettre au point le contrôle de l'enrichissement promu par les procédés à partir de l'acétylène et de l'ammoniac à basse pression ?
- Quels sont les niveaux de décomposition des précurseurs C_2H_2 et NH_3 en fonction des paramètres opératoires des réacteurs ?



De manière générale, cette thèse vise à répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'effet induit par l'azote sur les réponses mécaniques et métallurgiques à la carbonitruration des aciers faiblement alliés ?

- Est-ce que l'introduction de l'azote dans les aciers présente des avantages technologiques par rapport aux traitements de cémentation ?

- Comment mettre au point le contrôle de l'enrichissement promu par les procédés à partir de l'acétylène et de l'ammoniac à basse pression ?

- Quels sont les niveaux de décomposition des précurseurs C_2H_2 et NH_3 en fonction des paramètres opératoires des réacteurs ?

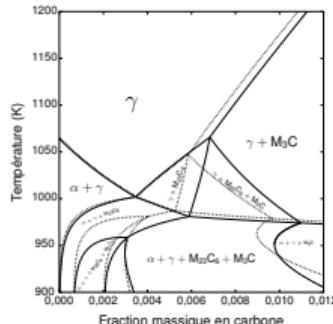


1 Introduction**2** Fondements théoriques**3** Méthodes**4** Résultats

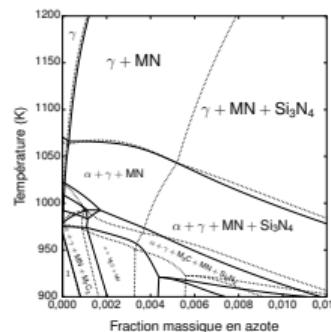
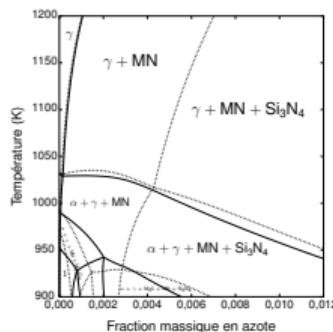
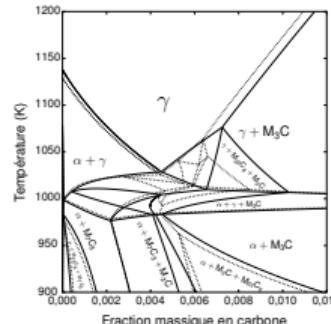
- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions**6** Références

16NiCrMo13



23MnCrMo5

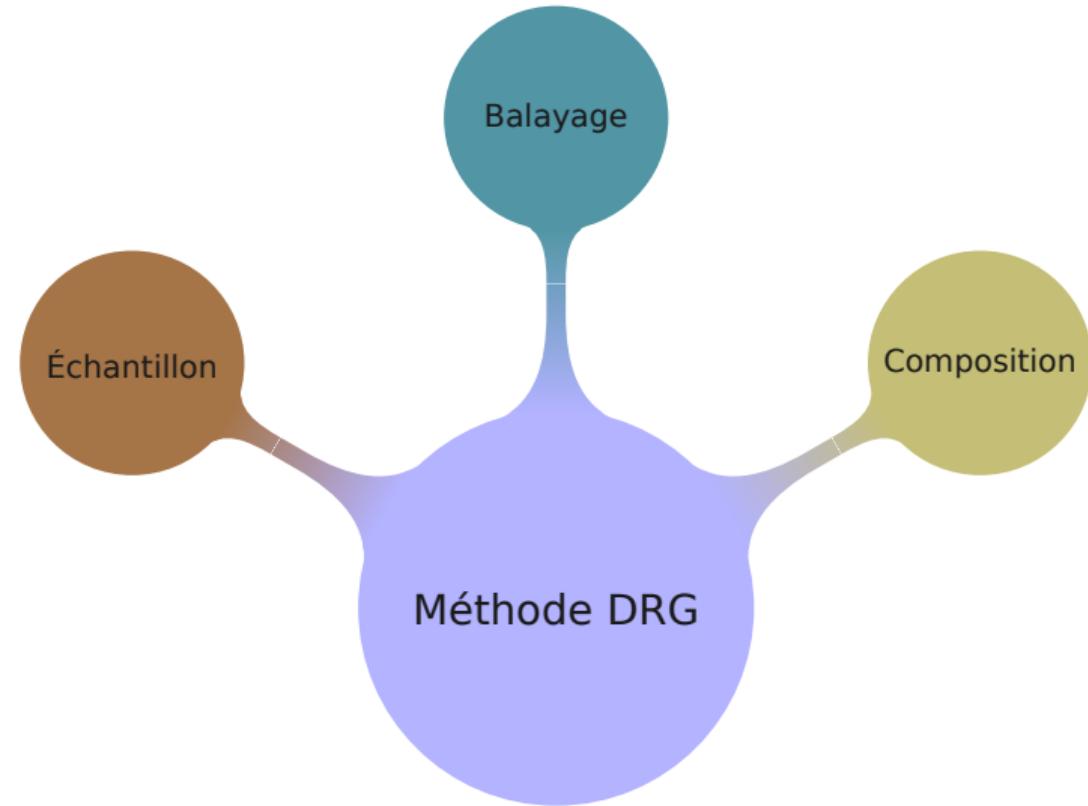


- Coupes pseudo-binaires calculées à l'aide de Thermo-Calc^{1,2}, bases de données TCFE7 et SSOL4
- Carbure stable à la température d'enrichissement (1173 K) pour les deux nuances : M_3C
- Au-delà de la limite de solubilité de l'azote, les bases de données prédisent la formation de nitrures de type MN et Si_3N_4
- L'effet du Ni présent à environ 3% en masse dans la nuance 16NiCrMo13 est mis en évidence sur l'étendue du domaine austénitique

- Distribution de temps de séjour : type de comportement de mélange des réacteurs^{3,4}
- Processus cinétiques : loi d'action de masse⁵⁻⁷ sous forme :

$$R_i = k_{f,i} \prod_{l=1}^{N_s} c_l^{\nu'_{l,i}} - k_{b,i} \prod_{l=1}^{N_s} c_l^{\nu''_{l,i}} \quad k_{b,i} = \frac{K_{c,i}}{k_{f,i}}$$

- Pyrolyse des hydrocarbures : très étudiée dans la littérature⁸⁻²⁴
- Mécanisme détaillé de décomposition des C₂ : Norinaga *et al.*¹¹
- Décomposition de l'ammoniac : pas assez explorée ; mécanisme d'Odochian *et al.*²⁵
- Intégration des processus cinétiques selon différents modèles de réacteur : librairie Cantera²⁶



1. De l'Anglais, *Directed Relational Graph*.

1 Introduction

2 Fondements théoriques

3 Méthodes

4 Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions

6 Références

1 Les études ont été réalisées à l'aide de réacteurs tubulaires :

- vertical équipé d'une thermobalance à la pression atmosphérique (PA) et
- horizontal pour les essais réalisés à basse pression (BP)

2 Ces études à PA et BP visent à étudier :

- PA : l'enrichissement contrôlé (mesures de T_R , K_N) pour les études métallurgiques et l'étude de l'effet de la pression absolue sur la décomposition des précurseurs
- BP : les effets des paramètres (pression, température, débit, composition) sur la décomposition des précurseurs et de fournir des bases de comparaison à la modélisation

3 Méthodes de caractérisation :

- Chromatographie gazeuse (CG) utilisée pour les analyses des atmosphères
- Prise de masse des échantillons enrichis mesurée à l'aide d'une balance de précision
- Profils d'enrichissement déterminés par micro-sonde électronique
- Analyse des microstructures réalisées par MO et MET
- Comportement mécanique évalué par microdureté

1 Les études ont été réalisées à l'aide de réacteurs tubulaires :

- vertical équipé d'une thermobalance à la pression atmosphérique (PA) et
- horizontal pour les essais réalisés à basse pression (BP)

2 Ces études à PA et BP visent à étudier :

- PA : l'enrichissement contrôlé (mesures de T_R , K_N) pour les études métallurgiques et l'étude de l'effet de la pression absolue sur la décomposition des précurseurs
- BP : les effets des paramètres (pression, température, débit, composition) sur la décomposition des précurseurs et de fournir des bases de comparaison à la modélisation

3 Méthodes de caractérisation :

- Chromatographie gazeuse (CG) utilisée pour les analyses des atmosphères
- Prise de masse des échantillons enrichis mesurée à l'aide d'une balance de précision
- Profils d'enrichissement déterminés par micro-sonde électronique
- Analyse des microstructures réalisées par MO et MET
- Comportement mécanique évalué par microdureté

1 Les études ont été réalisées à l'aide de réacteurs tubulaires :

- vertical équipé d'une thermobalance à la pression atmosphérique (PA) et
- horizontal pour les essais réalisés à basse pression (BP)

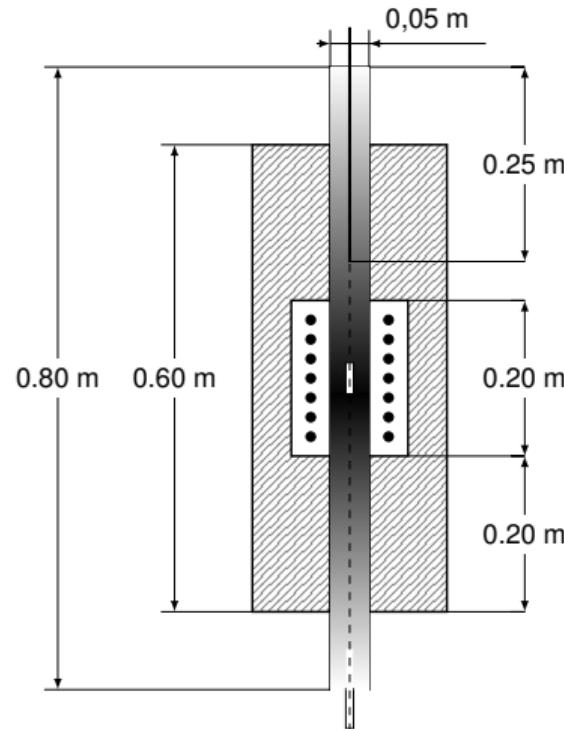
2 Ces études à PA et BP visent à étudier :

- PA : l'enrichissement contrôlé (mesures de T_R , K_N) pour les études métallurgiques et l'étude de l'effet de la pression absolue sur la décomposition des précurseurs
- BP : les effets des paramètres (pression, température, débit, composition) sur la décomposition des précurseurs et de fournir des bases de comparaison à la modélisation

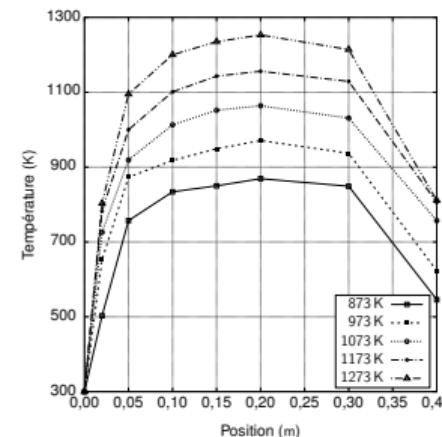
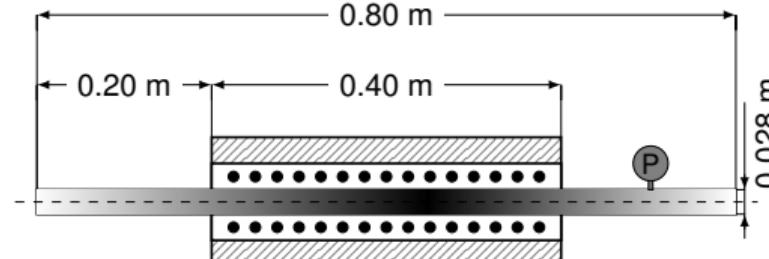
3 Méthodes de caractérisation :

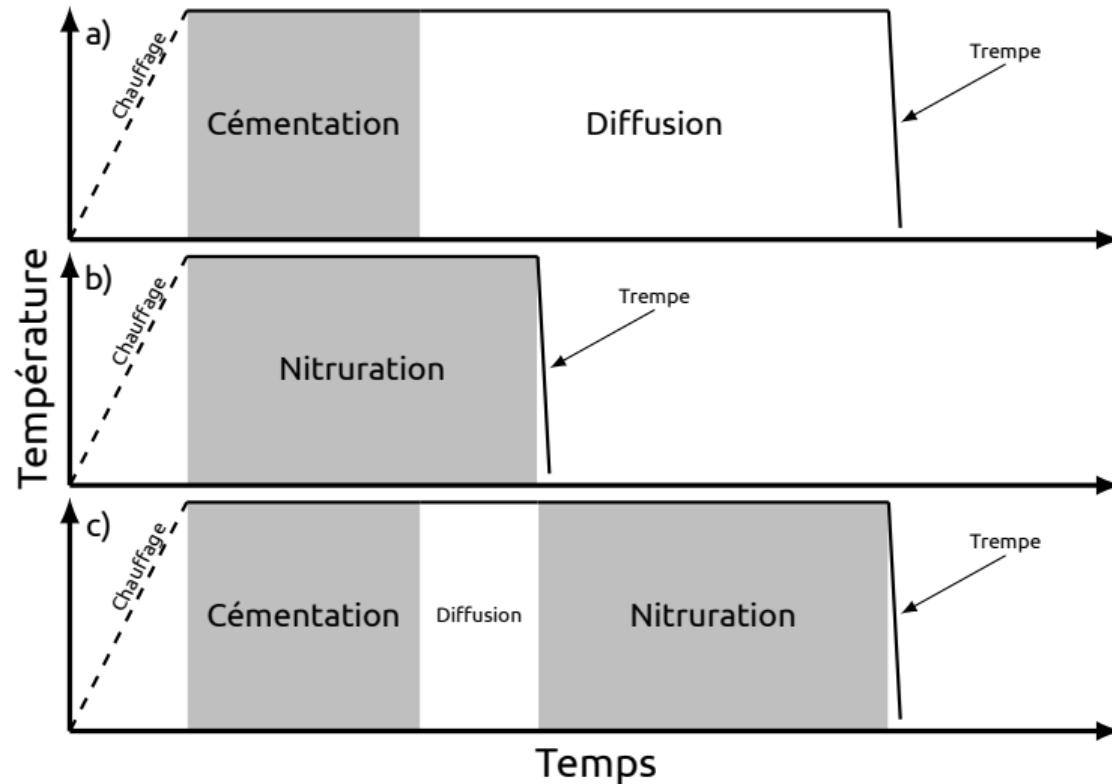
- Chromatographie gazeuse (CG) utilisée pour les analyses des atmosphères
- Prise de masse des échantillons enrichis mesurée à l'aide d'une balance de précision
- Profils d'enrichissement déterminés par micro-sonde électronique
- Analyse des microstructures réalisées par MO et MET
- Comportement mécanique évalué par microdureté

Réacteur PA



Réacteur BP





1 Introduction

2 Fondements théoriques

3 Méthodes

4 Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions

6 Références

Réponses métallurgiques

Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

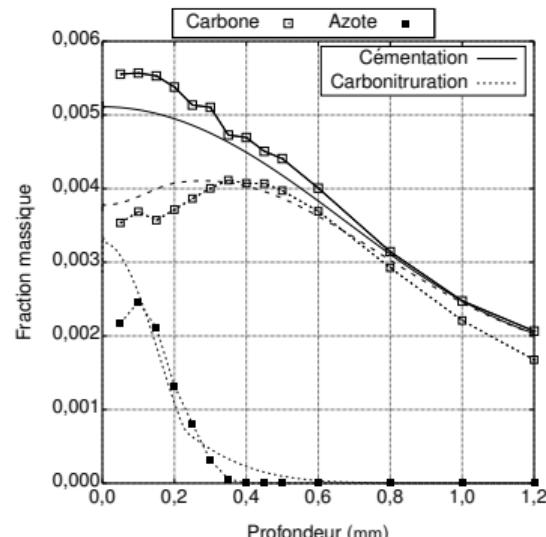
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... où on observe :

- les concentrations en surface (conditions aux limites)
- l'effet de la décarburation pendant la nitruration
- l'allure du profil de diffusion-précipitation en présence d'azote

Alliage 16NiCrMo13



Profils de diffusion

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

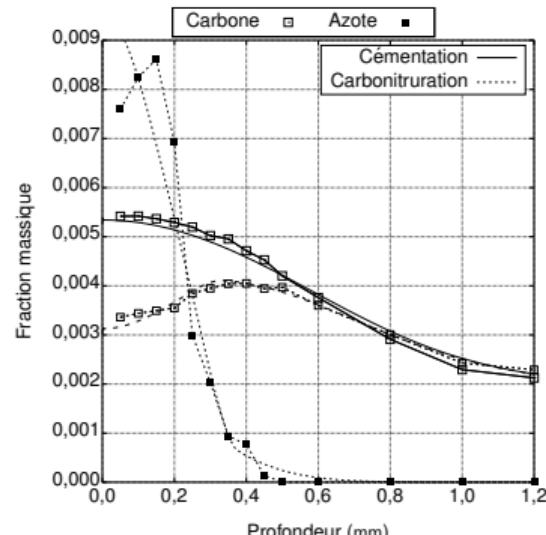
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... où on observe :

- les concentrations en surface (conditions aux limites)
- l'effet de la décarburation pendant la nitruration
- l'allure du profil de diffusion-précipitation en présence d'azote

Alliage 23MnCrMo5



Profils de diffusion

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

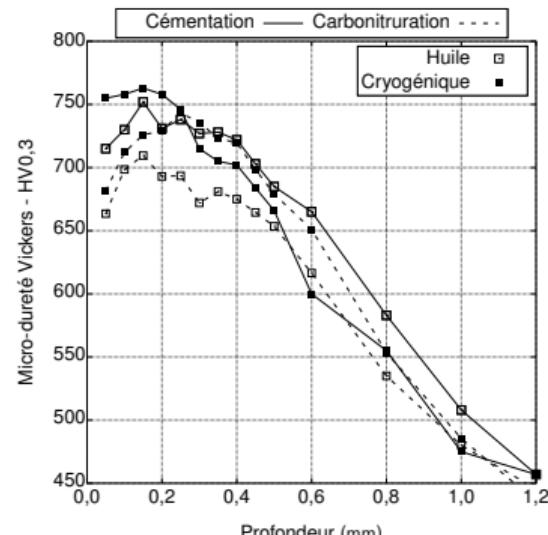
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... et aussi des effets :

- du gradient en composition sur la dureté après trempe
- de la transformation incomplète de l'austénite en martensite
- du traitement cryogénique pour aider la réaction $\gamma \rightarrow \alpha'$

Alliage 16NiCrMo13



Dureté après trempe

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

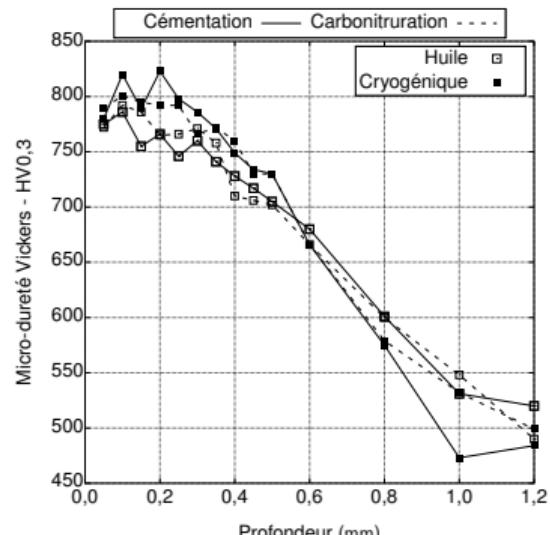
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... et aussi des effets :

- du gradient en composition sur la dureté après trempe
- de la transformation incomplète de l'austénite en martensite
- du traitement cryogénique pour aider la réaction $\gamma \rightarrow \alpha'$

Alliage 23MnCrMo5



Dureté après trempe

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

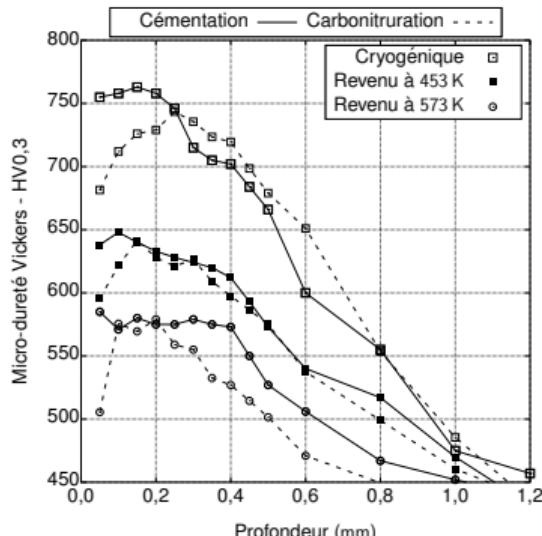
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... et finalement sur le produit final :

- la chute en dureté en fonction de celle au départ (trempe)
- un possible effet de précipitation lors du revenu (23MnCrMo5)
- le rôle de la température – et du temps – sur la dureté finale

Alliage 16NiCrMo13



Dureté après revenu

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

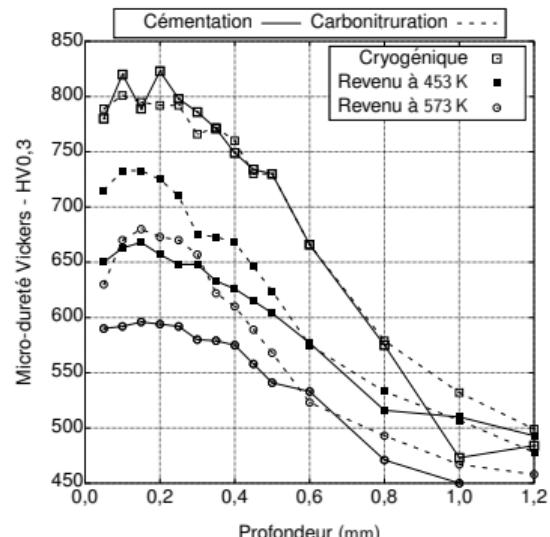
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... et finalement sur le produit final :

- la chute en dureté en fonction de celle au départ (trempe)
- un possible effet de précipitation lors du revenu (23MnCrMo5)
- le rôle de la température – et du temps – sur la dureté finale

Alliage 23MnCrMo5



Dureté après revenu

Résultats

Réponses métallurgiques : remarques générales

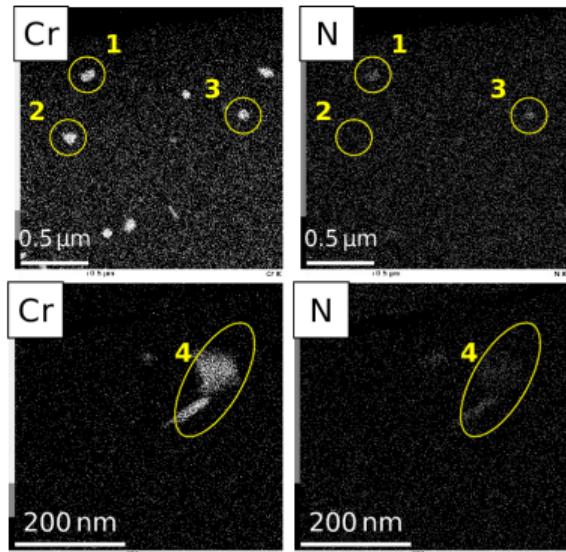
Les études métallurgiques réalisées ont été analysées selon :

- les prises de masse des échantillons traités
- les profils de diffusion mesurés et simulés
- la réponse en dureté après trempe huile et cryogénique
- la réponse en dureté au revenu à différentes températures
- la microstructure et la formation de précipités

... la compréhension de cela demande :

- l'identification des structures et phases métallurgiques formées
- la quantification de ces phases pour comparer à la théorie
- et l'intégration de ces différents résultats à des modèles

Alliage 16NiCrMo13

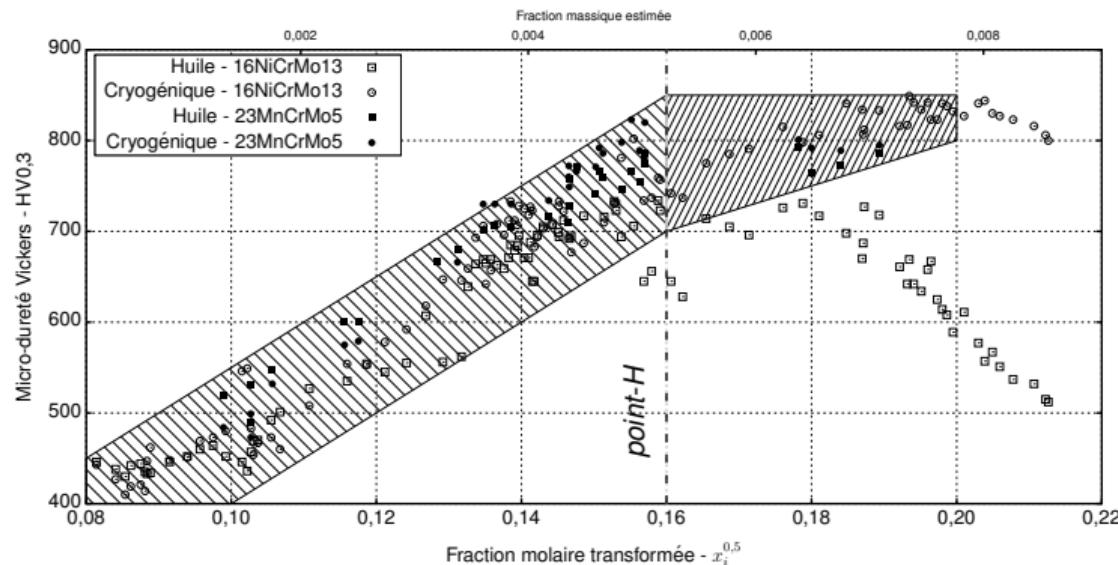


Précipités formés à $\uparrow T$

Résultats

Réponses métallurgiques : modèle de durcissement

Modèle de durcissement de Cohen-Norstrom^{27,28}

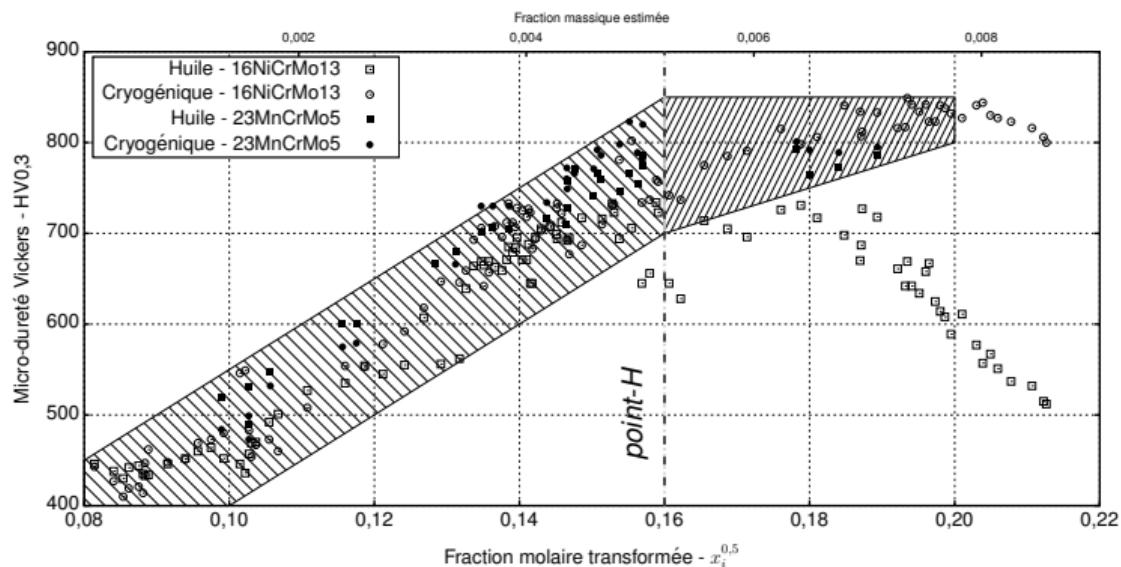


$$H \propto \sqrt{x_i}$$

Résultats

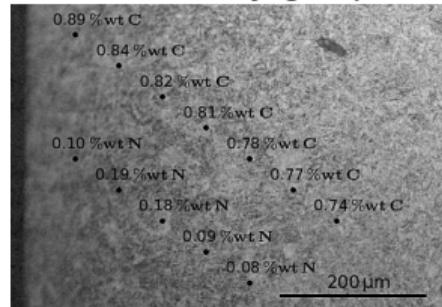
Réponses métallurgiques : modèle de durcissement

Modèle de durcissement de Cohen-Norstrom^{27,28}

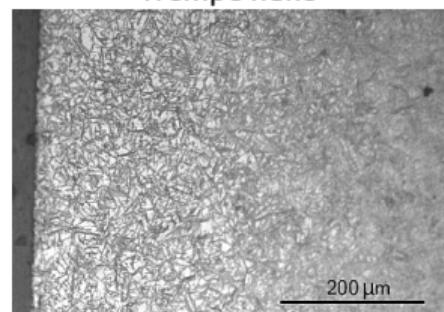


$$H \propto \sqrt{x_i}$$

Traitement cryogénique

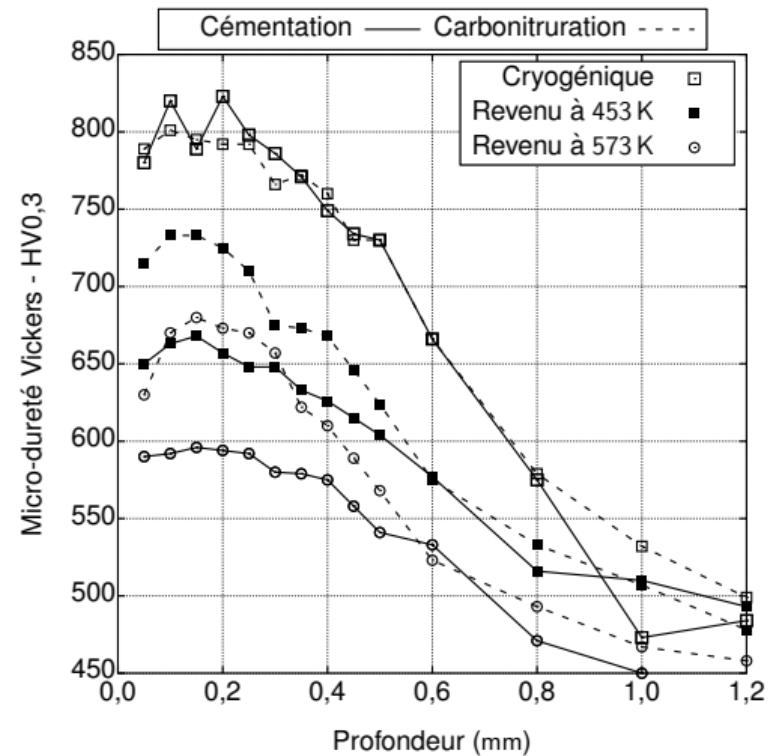


Trempe huile



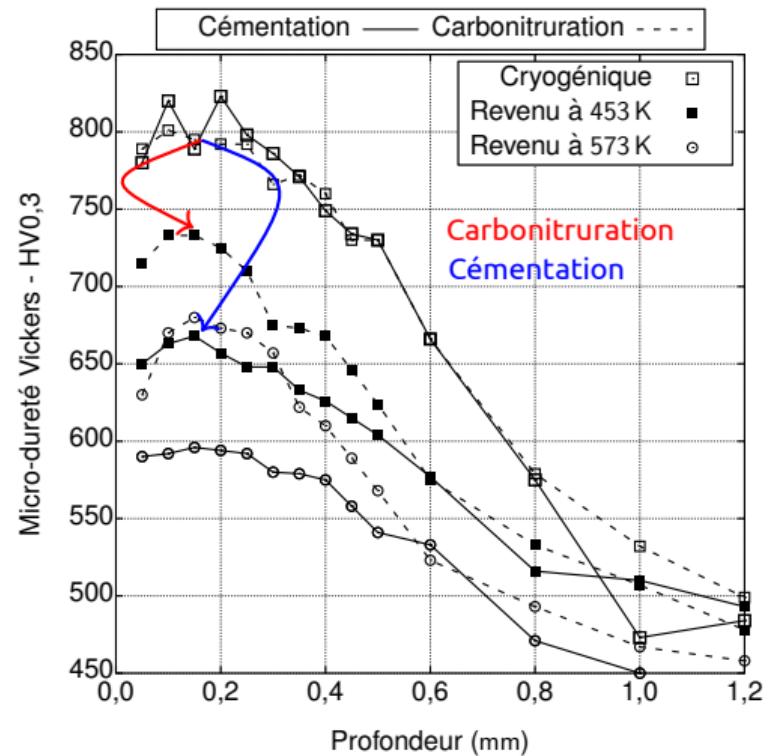
Résultats

Réponses métallurgiques : carbonittruration de l'alliage 23MnCrMo5



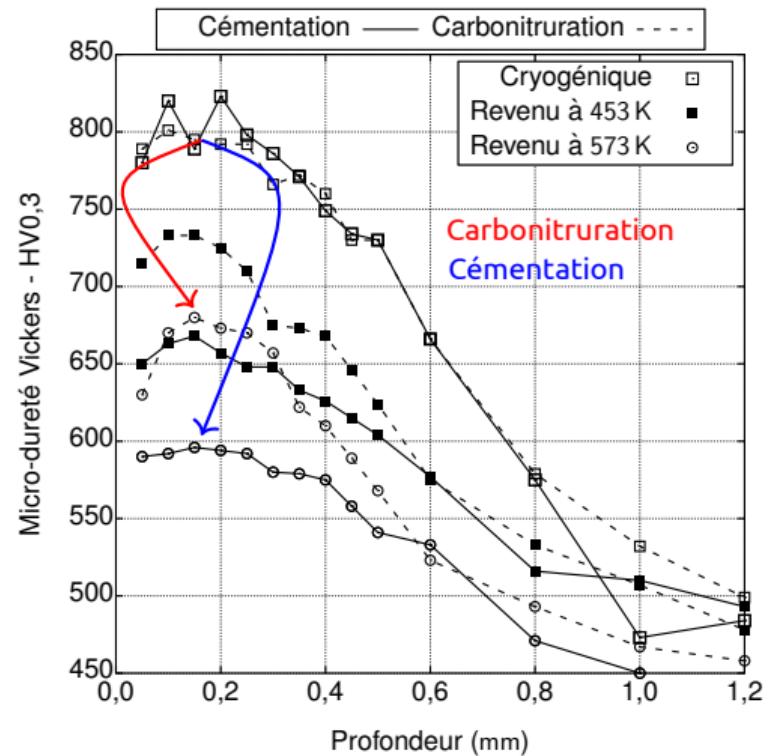
Résultats

Réponses métallurgiques : carbonitruration de l'alliage 23MnCrMo5



Résultats

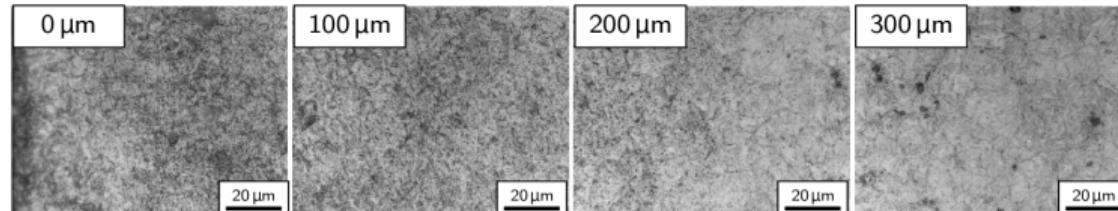
Réponses métallurgiques : carbonitruration de l'alliage 23MnCrMo5



Résultats

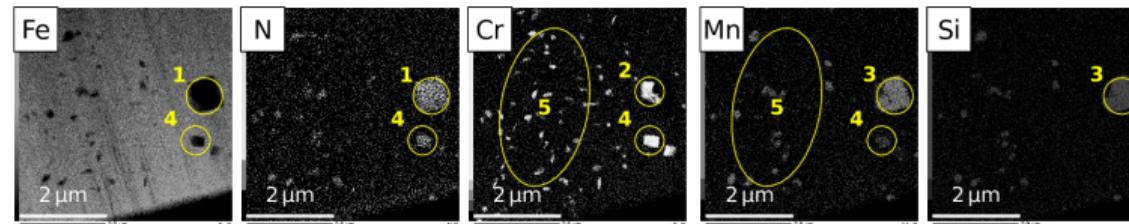
Réponses métallurgiques : carbonitruration de l'alliage 23MnCrMo5

Des analyses préliminaires ont mis en évidence un gradient de précipités dans une échelle submicrométrique



Les cartographies élémentaires obtenues par EDX dans les analyses par MET ont montré :

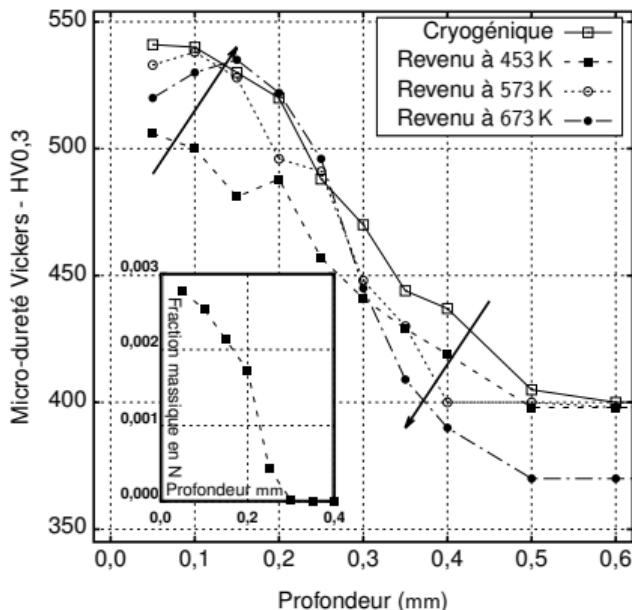
- des nitrures MN (CrN), tel que prédit par Thermo-Calc, bases de données TCFE7 et SSOL4
- des nitrures MnSiN₂²⁹, qui ne sont pas inclus dans les bases disponibles pour nos simulations



Résultats

Réponses métallurgiques : nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

Alliage 16NiCrMo13



1 Réponses à la nitruration seule :

- ↓ H lors du revenu à 453 K
- ↑ H lors du revenu à 573 K
- $H_{max} \rightarrow$ lors du revenu à 673 K
- ↗ ↘ de la pente de la dureté

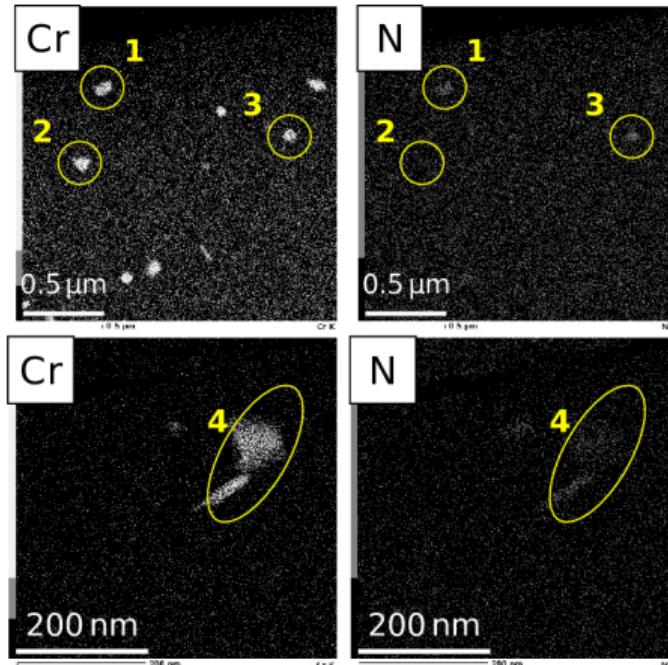
2 Réponses incompatibles avec le revenu

3 Possibilité de précipitation secondaire

4 Le déplacement du maximum vers *la droite* à 673 K avec une ↓ H en surface peut indiquer l'activation de la diffusion avec coalescence des précipités en surface

Résultats

Réponses métallurgiques : nitruration de l'alliage 16NiCrMo13



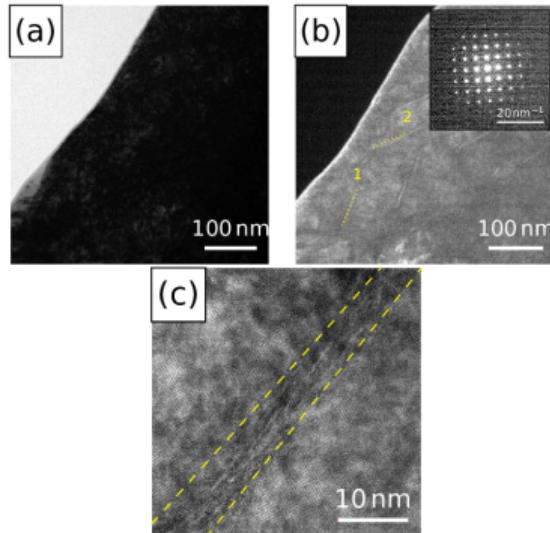
Nitruration de la nuance 16NiCrMo13 :

- Uniquement des précipités de type MN
- La lame fait environ 80 nm d'épaisseur :
probablement une seule particule occupe l'épaisseur
- Analyse d'images (10 régions) $V_{\%} \approx 0,8 - 1,0\%$
- Thermo-Calc^{1,2} (0,25% N en poids) : $V_{\%,\text{sim}} \approx 1,0\%$
- Renforce la validité du modèle de Cohen-Nostrom^{27,28}

Résultats

Réponses métallurgiques : nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

Après traitement cryogénique



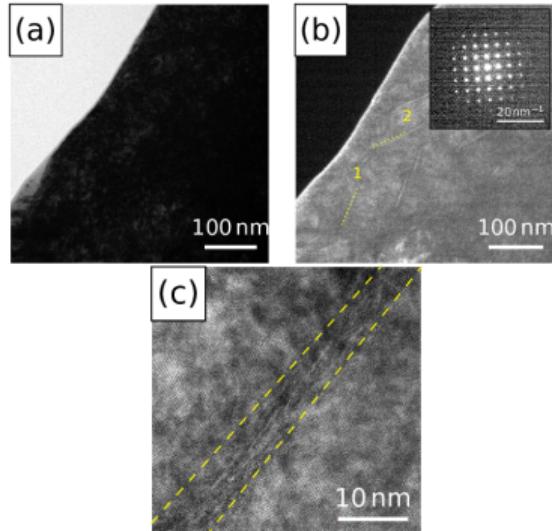
Zones (100 nm × 10 nm) de Fe_{16}N_2

Présence avant revenu (primaire)

Résultats

Réponses métallurgiques : nitruration de l'alliage 16NiCrMo13

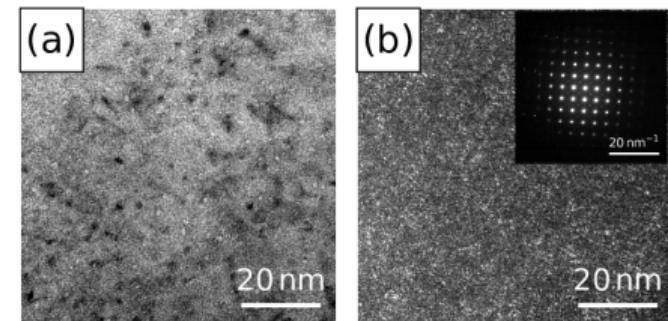
Après traitement cryogénique



Zones (100 nm × 10 nm) de Fe_{16}N_2

Présence avant revenu (primaire)

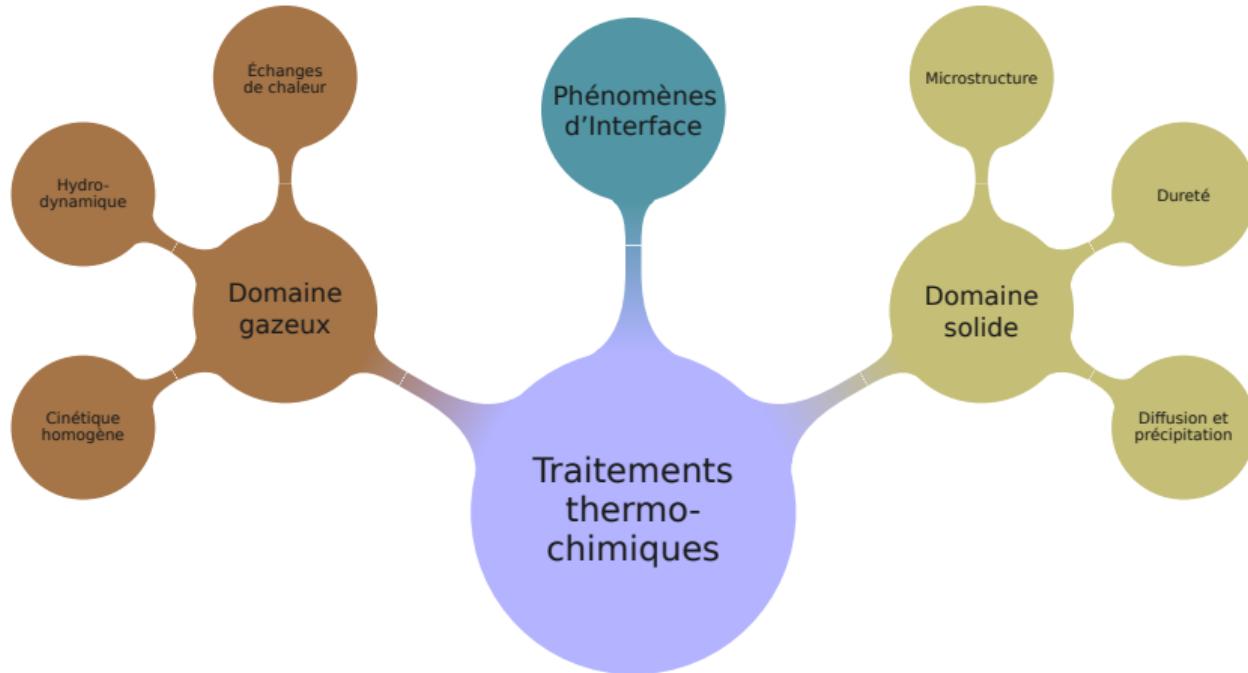
Après revenu à 573 K



Zones (moins de 2 nm) de Fe_{16}N_2

Fraction importante de particules cohérentes

Probable explication du durcissement lors du revenu



Décomposition des précurseurs

Des études de décomposition de l'acétylène ont été réalisées à pression atmosphérique (PA) et à basse pression (BP).

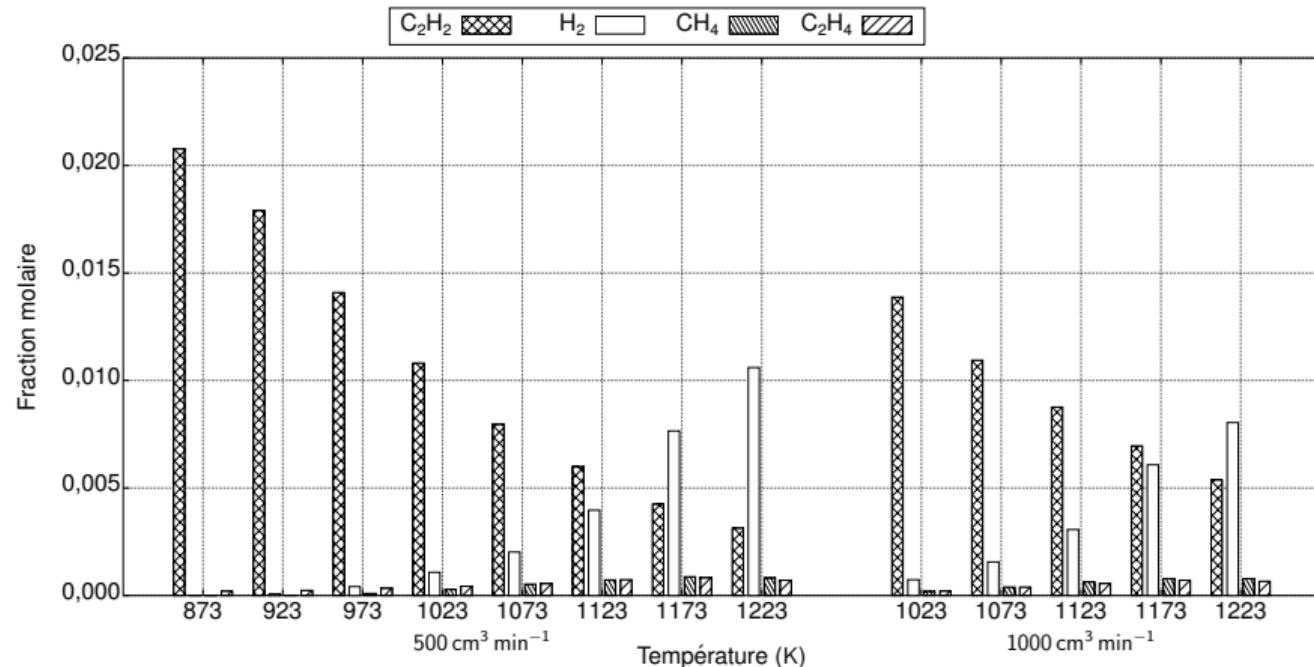
Les conditions suivantes ont été choisies en fonction de celles typiquement utilisées en industrie :

Type	Température	Débit	Mélange	Pression totale	Pression C ₂ H ₂
PA	873 K à 1223 K	500 cm ³ min ⁻¹ 1000 cm ³ min ⁻¹	N ₂ – 0,02 C ₂ H ₂	1000 hPa	20 hPa
BP	773 K à 1273 K	222 cm ³ min ⁻¹	N ₂ – 0,36 C ₂ H ₂	30 hPa à 100 hPa	10,8 hPa à 36,0 hPa

Les analyses des atmosphères ont été réalisées par chromatographie gazeuse.

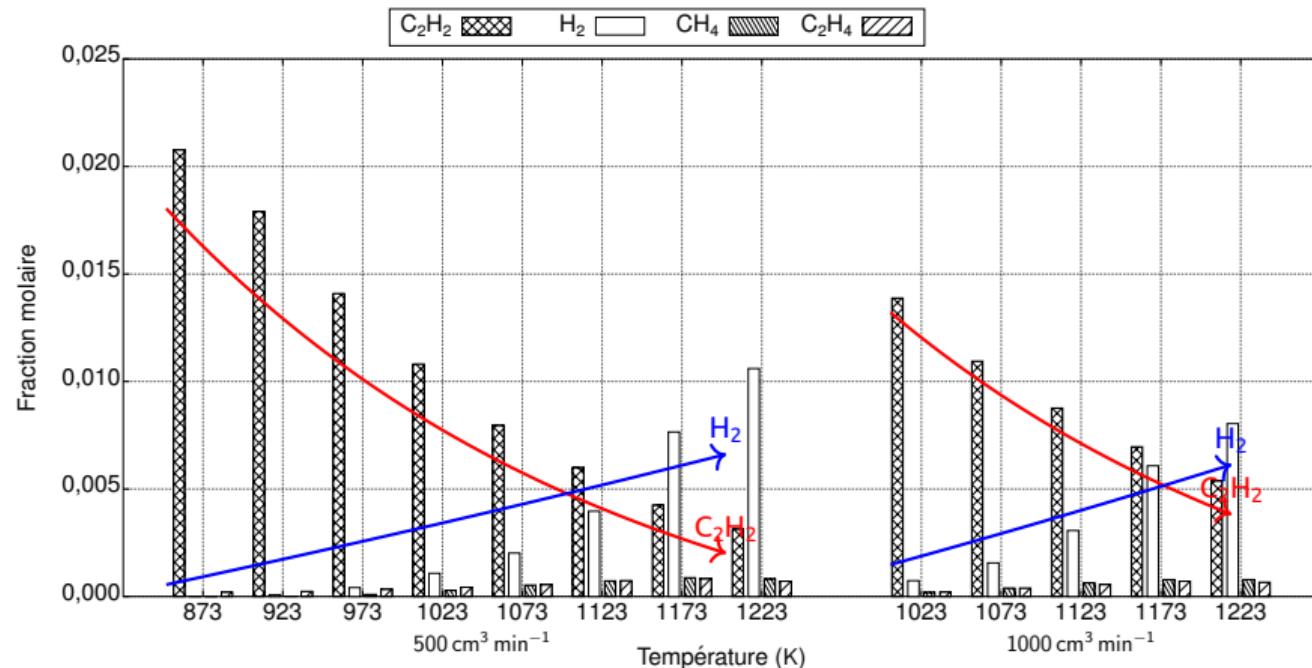
Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



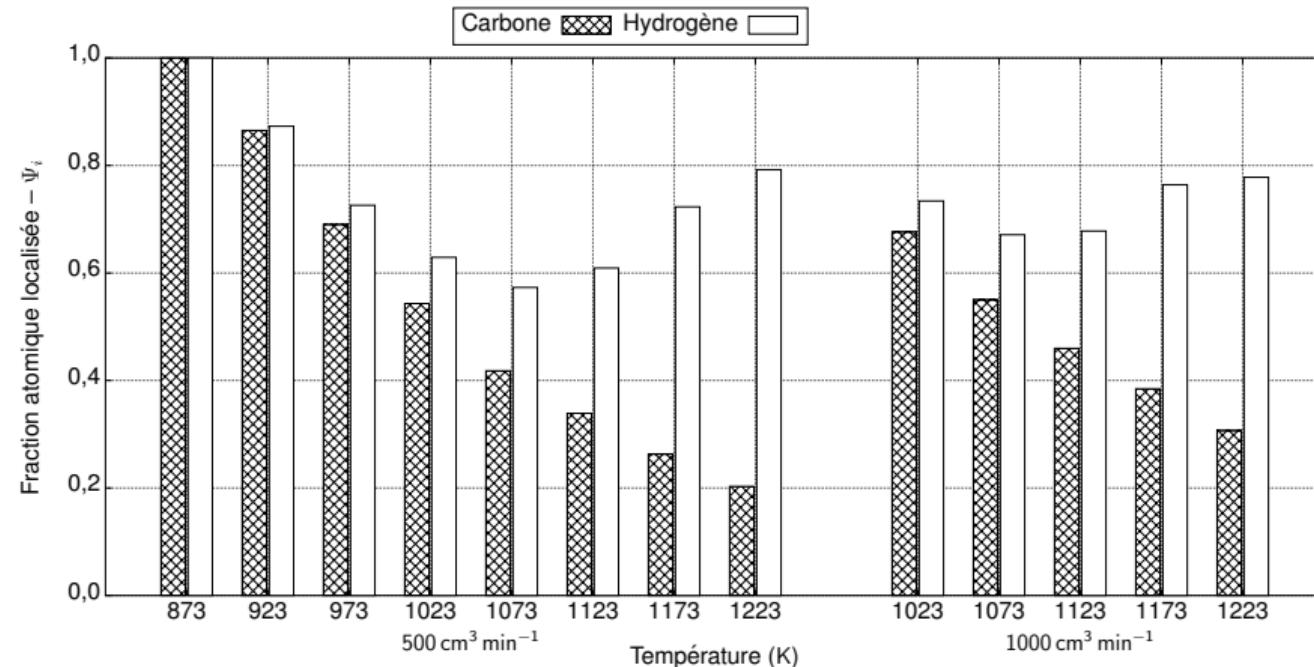
Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



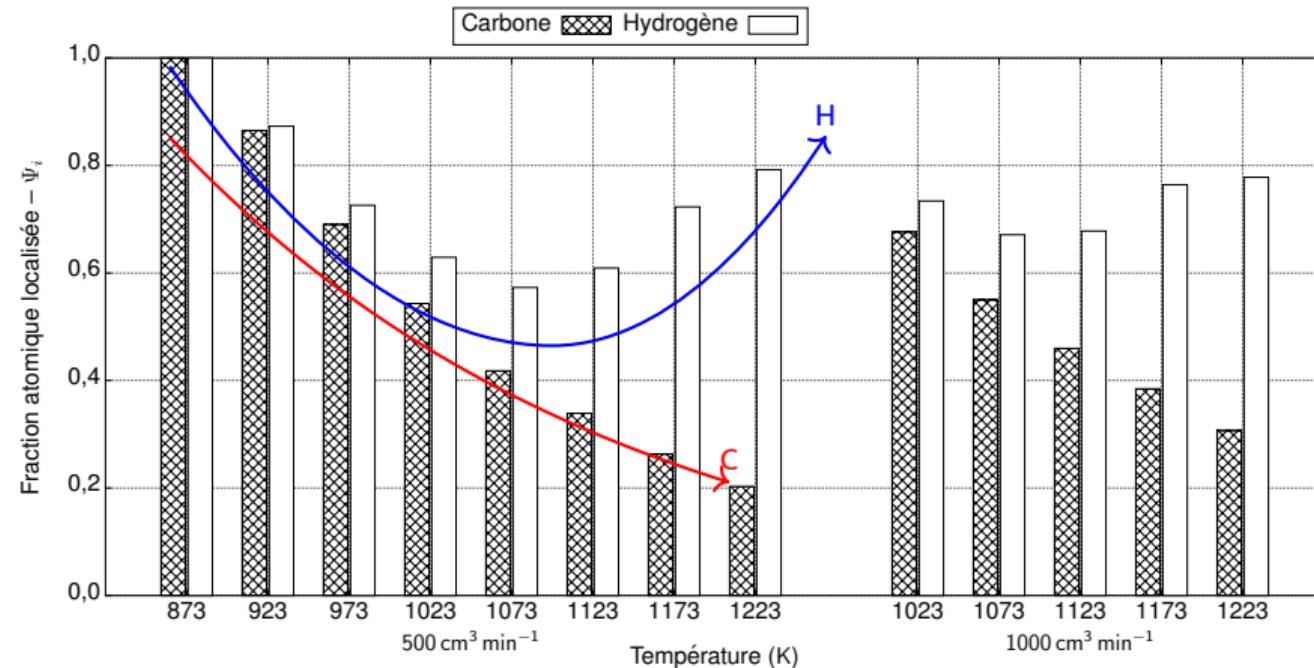
Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



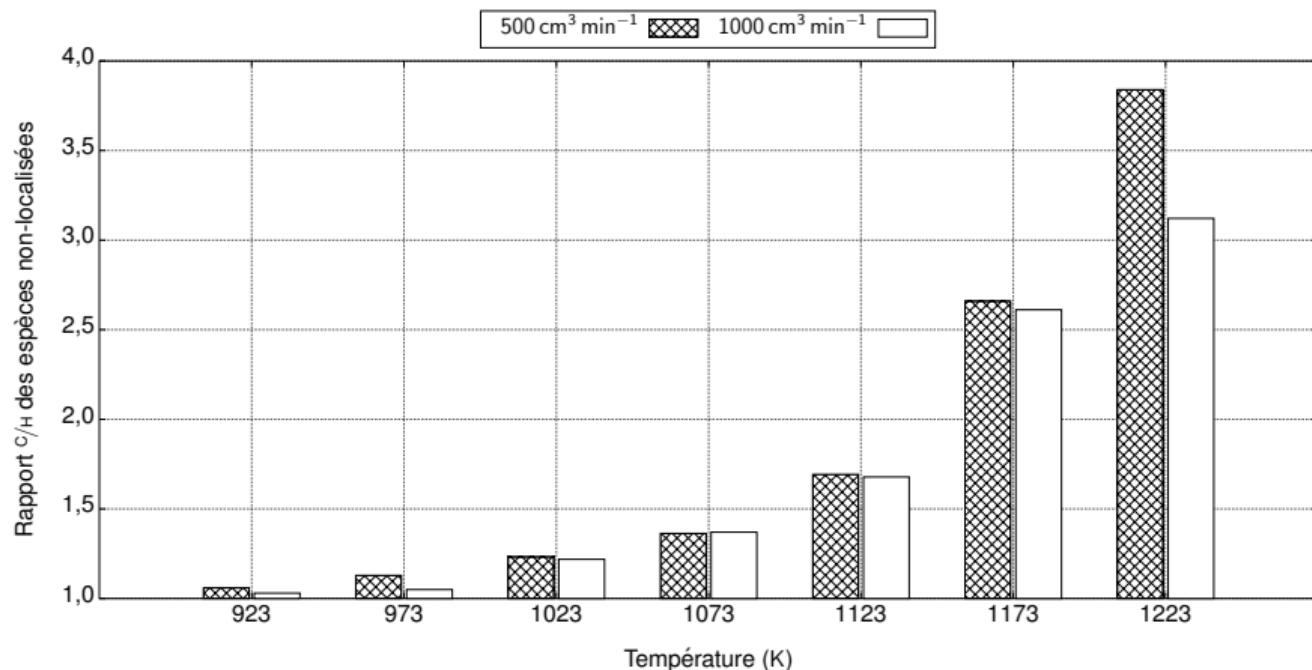
Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



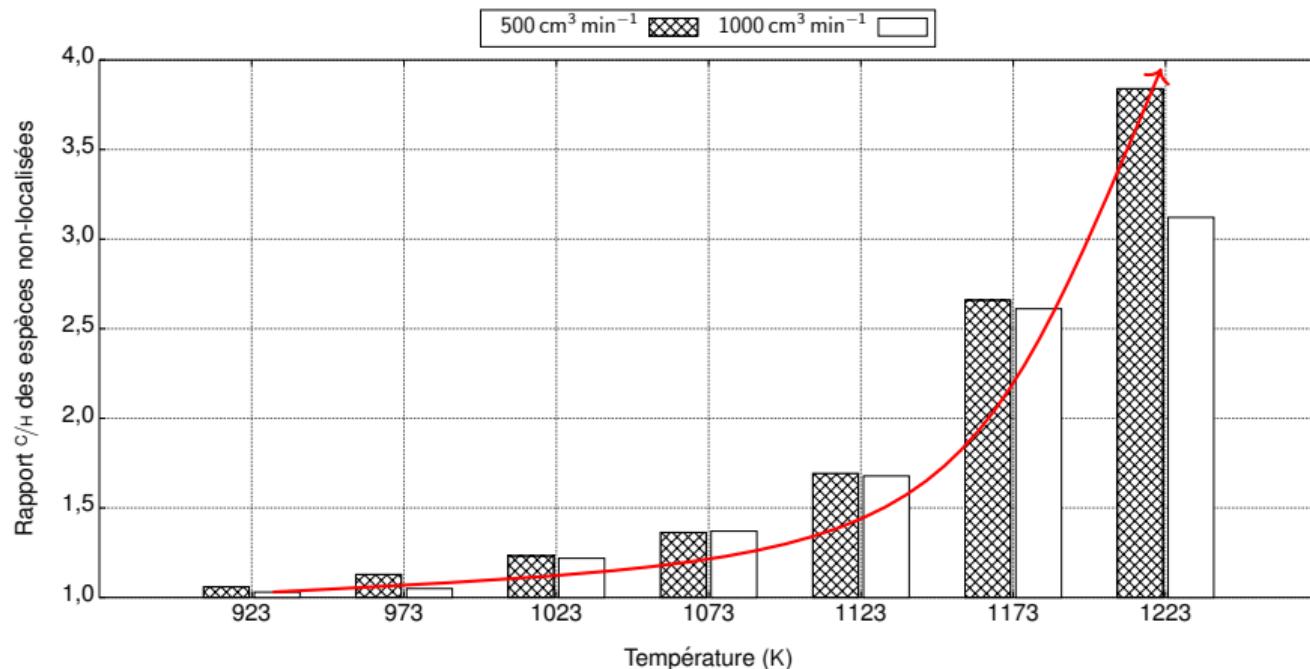
Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



Résultats

Décomposition des précurseurs : C₂H₂ - PA



Le suivi de la décomposition de l'ammoniac a été réalisé selon le tableau suivant

Type	Température	Débit	Mélange	Pression totale	Pression NH ₃
PA	773 K à 1223 K	415 cm ³ min ⁻¹	0,24 N ₂ – 0,72 H ₂ – 0,04 NH ₃	1000 hPa	40 hPa
	473 K à 1173 K	684 cm ³ min ⁻¹	0,75 N ₂ – 0,25 NH ₃	50 hPa	12,5 hPa
BP	1173 K	737 cm ³ min ⁻¹	0,36 N ₂ – 0,64 NH ₃	50 hPa et 100 hPa	32 hPa et 64 hPa
	773 K à 1173 K	470 cm ³ min ⁻¹	NH ₃	50 hPa et 100 hPa	50 hPa et 100 hPa

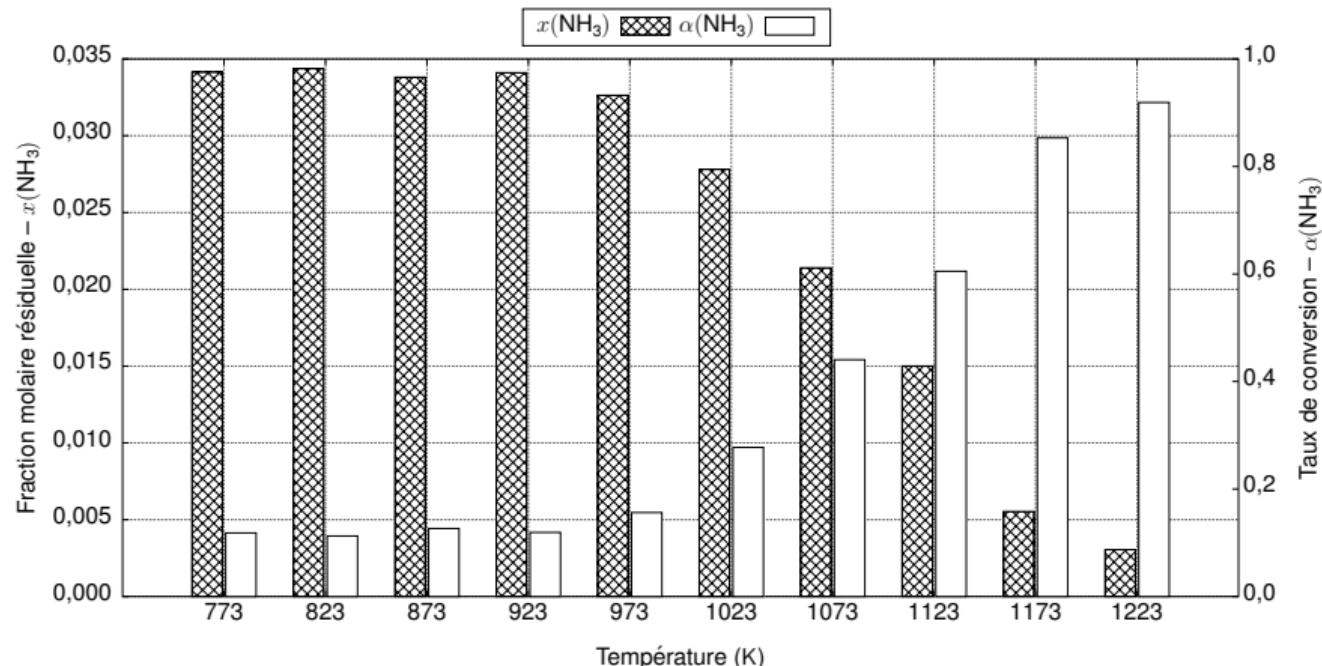
À PA le suivi de décomposition a été réalisé avec la même composition employée dans la nitruration et les mesures servent à valider la condition aux limites confirmée par microsonde

Des essais préliminaires (BP) avec des débits de 684 cm³ min⁻¹ et 737 cm³ min⁻¹ n'ont produit aucune décomposition

Un débit plus faible (470 cm³ min⁻¹) a été donc choisi pour nos mesures de décomposition du NH₃

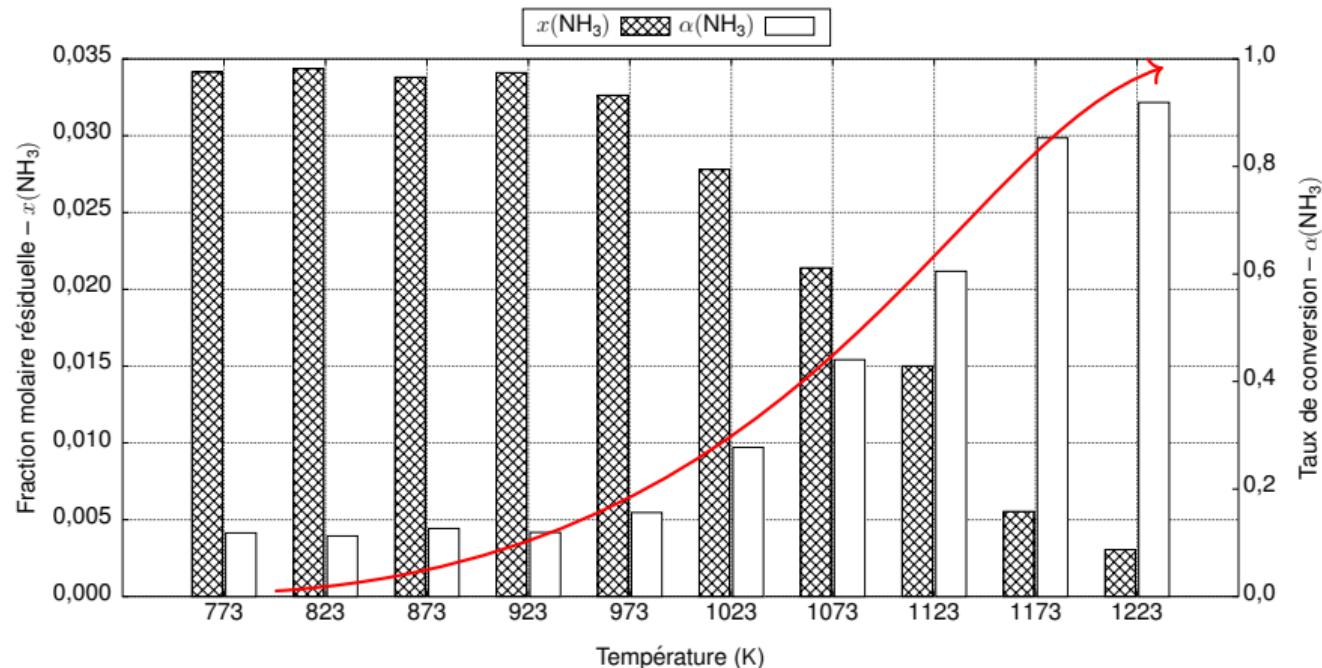
Résultats

Décomposition des précurseurs : NH₃ - PA



Résultats

Décomposition des précurseurs : NH₃ - PA



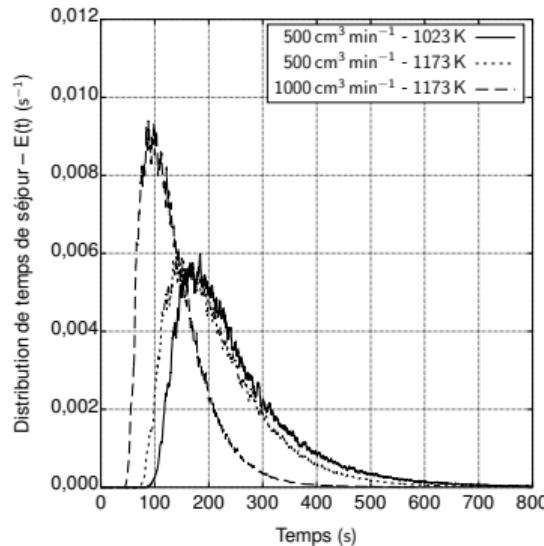
Modélisation cinétique

Résultats

Modélisation cinétique : C₂H₂ – modèles globaux

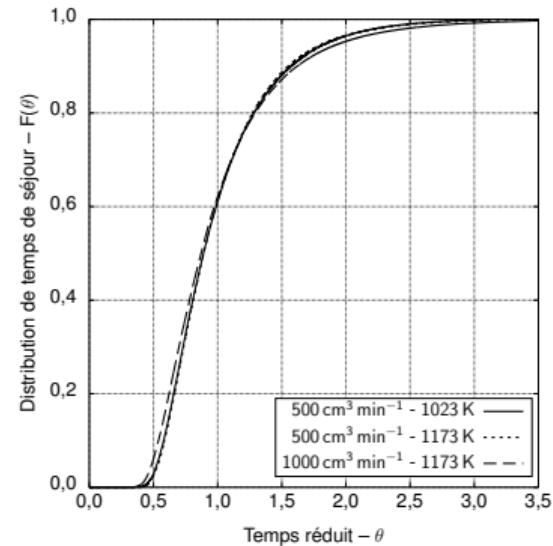
Modèle de micro-mélange

$$\frac{dc_i}{d\lambda} = -\dot{\omega}_i + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)}$$



Modèle de temps fractionnel

$$c_i^{1-n} - c_{i,0}^{1-n} = k(T)(n-1)\tau_{eff}$$



Modèle de micro-mélange

$$\frac{dc_i}{d\lambda} = -\dot{\omega}_i + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)}$$

Modèle de temps fractionnel

$$c_i^{1-n} - c_{i0}^{1-n} = k(T)(n-1)\tau_{eff}$$

Chargement	Débit cm ³ min ⁻¹	Fraction molaire – C ₂ H ₂			Rapport
		Entrée × 10 ²	Mesurée × 10 ³	Simulée × 10 ³	
Non-chargé	250	2,0	3,67	3,10	0,85
Non-chargé	500	2,0	4,25	4,36	1,04
Non-chargé	1000	2,0	6,96	5,15	0,74
Chargé	500	0,5	2,65	2,61	0,98
Chargé	500	1,0	3,57	3,56	0,99

Résultats

Modélisation cinétique : C₂H₂ – modèles globaux

Modèle de micro-mélange

$$\frac{dc_i}{d\lambda} = -\dot{\omega}_i + (c_i - c_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)}$$

Modèle de temps fractionnel

$$c_i^{1-n} - c_{i0}^{1-n} = k(T)(n-1)\tau_{eff}$$

Source	Mélange	Température	Pression	Vitesse globale $\dot{\omega}_{C_2H_2}$
Norinaga <i>et al.</i> ⁸	C ₂ H ₂	1173 K	20 hPa à 150 hPa	$1,500 \times c_{C_2H_2}^{2,700}$
Cette étude	N ₂ – 0,02 C ₂ H ₂	1173 K	1000 hPa	$1,550 \times c_{C_2H_2}^{2,850}$
	N ₂ – 0,36 C ₂ H ₂	773 K à 1273 K	50 hPa à 10 hPa	$3,86 \times 10^{-2} \exp(-12111/T) c_{C_2H_2}^{2,163}$

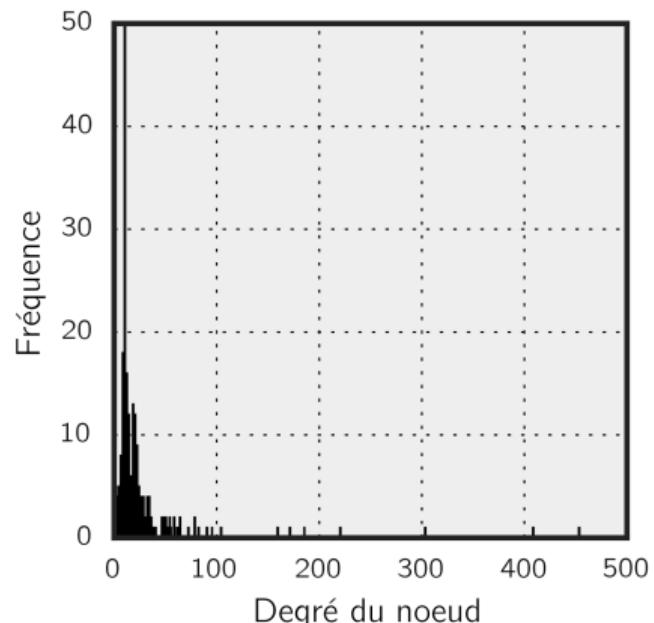
Résultats

Modélisation cinétique : C₂H₂ – simplification cinétique

Les 241 espèces du mécanisme de Norinaga *et al.*¹¹ ont été classées selon leur degré dans le graphe dirigé des espèces : on vise à obtenir celles à retenir dans un mécanisme cinétique simplifié

Espèce	Degré	Espèce	Degré
H	453	C ₂ H ₃	171
H ₂	408	C ₂ H ₄	159
C ₂ H ₂	303	C ₆ H ₆	104
CH ₃	220	C ₆ H ₅	95
CH ₄	185	C ₄ H ₄	90

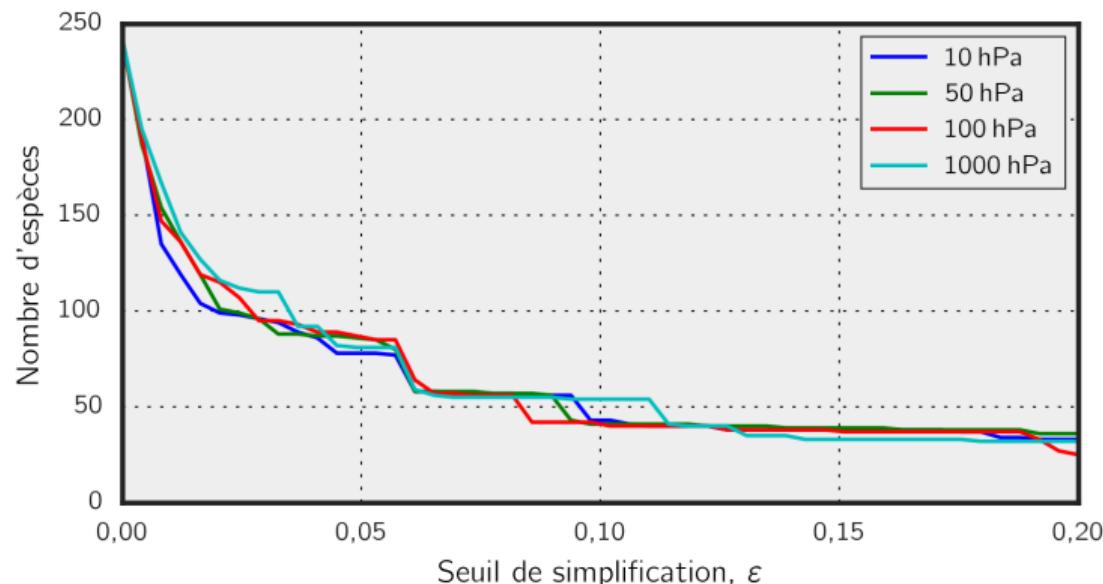
Histogramme de connexions



Résultats

Modélisation cinétique : simplification cinétique

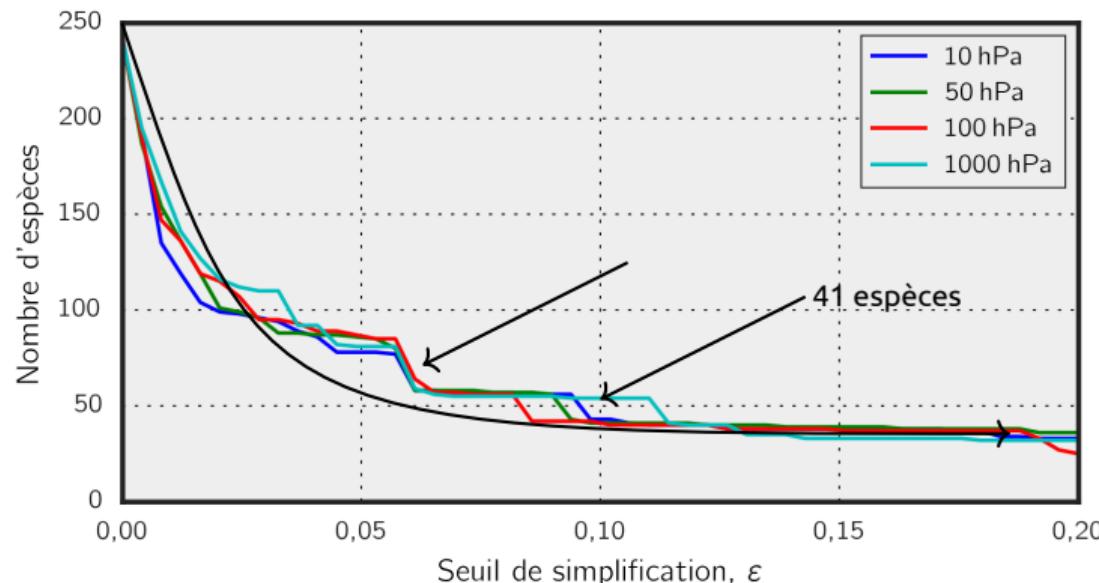
N_2	C_2H_2	CH_4	CH_3COCH_3
0,700	0,294	$6,0 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-3}$



Résultats

Modélisation cinétique : simplification cinétique

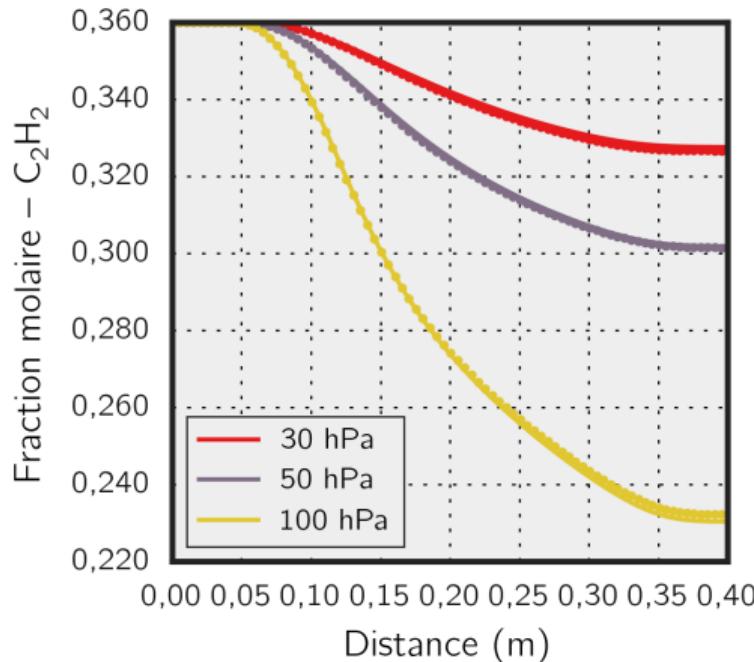
N_2	C_2H_2	CH_4	CH_3COCH_3
0,700	0,294	$6,0 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-3}$



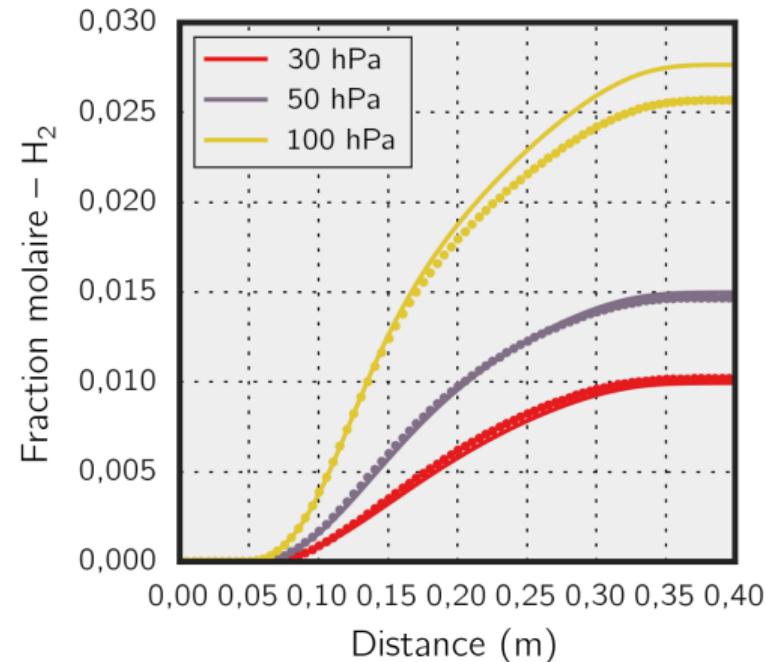
Résultats

Modélisation cinétique : C_2H_2 – réacteur piston (BP)

• Mécanisme simplifié



— Mécanisme de Norinaga¹¹



Résultats

Modélisation cinétique : C₂H₂ – réacteur piston (BP)

N	P hPa	Q cm ³ min ⁻¹	T K	τ _{eff} s	δ _v %	Fraction molaire en C ₂ H ₂					
						Mesures		Norinaga		Simplifié	
						Valeur	F – %	Valeur	ε – %	Valeur	ε – %
1	50	222	773	1,836	0,0	0,352	97	0,360	+2,3	0,360	+2,3
2	50	222	873	1,593	0,0	0,364	100	0,359	-1,4	0,360	-1,1
3	50	222	973	1,417	0,2	0,364	100	0,356	-2,2	0,356	-2,2
4	50	222	1073	1,278	0,8	0,346	95	0,340	-1,7	0,340	-1,7
5	50	222	1123	1,236	1,5	0,312	86	0,321	+2,9	0,321	+2,9
6	50	222	1173	1,197	2,2	0,307	84	0,302	-1,6	0,301	-2,0
7	50	222	1273	1,140	1,6	0,288	79	0,287	-0,3	0,288	-0,0
8	30	222	1173	0,713	0,9	0,323	89	0,327	+1,2	0,327	+1,2
9	30	222	1223	0,696	1,0	0,314	86	0,320	+1,9	0,319	+1,6
10	100	222	1173	2,443	6,3	0,249	68	0,230	-7,6	0,232	-6,8
11	100	222	1223	2,363	6,0	0,226	62	0,219	-3,1	0,221	-2,2
12	100	222	1273	2,294	4,9	0,201	55	0,208	+3,5	0,212	+5,5
13	100	378	1023	1,556	0,9	0,343	94	0,342	-0,3	0,342	-0,3
14	100	378	1123	1,443	3,2	0,298	82	0,292	-2,0	0,288	-3,4

Résultats

Modélisation cinétique : C₂H₂ – réacteur piston (BP)

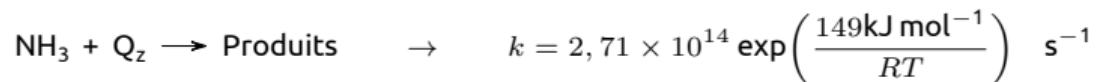
N	P hPa	Q cm ³ min ⁻¹	T K	τ_{eff} s	δ_V %	Fraction molaire en C ₂ H ₂					
						Mesures		Norinaga		Simplifié	
						Valeur	F – %	Valeur	ε – %	Valeur	ε – %
1	50	222	773	1,836	0,0	0,352	97	0,360	+2,3	0,360	+2,3
2	50	222	873	1,593	0,0	0,364	100	0,359	-1,4	0,360	-1,1
3	50	222	973	1,417	0,2	0,364	100	0,356	-2,2	0,356	-2,2
4	50	222	1073	1,278	0,8	0,346	95	0,340	-1,7	0,340	-1,7
5	50	222	1123	1,236	1,5	0,312	86	0,321	+2,9	0,321	+2,9
6	50	222	1173	1,197	2,2	0,307	84	0,302	-1,6	0,301	-2,0
7	50	222	1273	1,140	1,6	0,288	79	0,287	-0,3	0,288	-0,0
8	30	222	1173	0,713	0,9	0,323	89	0,327	+1,2	0,327	+1,2
9	30	222	1223	0,696	1,0	0,314	86	0,320	+1,9	0,319	+1,6
10	100	222	1173	2,443	6,3	0,249	68	0,230	-7,6	0,232	-6,8
11	100	222	1223	2,363	6,0	0,226	62	0,219	-3,1	0,221	-2,2
12	100	222	1273	2,294	4,9	0,201	55	0,208	+3,5	0,212	+5,5
13	100	378	1023	1,556	0,9	0,343	94	0,342	-0,3	0,342	-0,3
14	100	378	1123	1,443	3,2	0,298	82	0,292	-2,0	0,288	-3,4

Résultats

Modélisation cinétique : NH₃ – réacteur piston (BP)

N	Dilution x(NH ₃)	P hPa	Q cm ³ min ⁻¹	T K	τ _{eff} s	S _c cm ²	Fraction molaire en NH ₃		
							Mesures	Homogène	Hétérogène
1	0,25	50	684	1173	0,396	0,0	0,250	0,250	0,244
2	0,64	50	737	1173	0,369	0,0	0,640	0,640	0,622
3	0,98	50	470	1073	0,613	0,0	0,951	0,980	0,965
4	0,98	50	470	1173	0,571	0,0	0,920	0,979	0,925
5	0,98	100	470	1073	1,248	0,0	0,927	0,979	0,950
6	0,98	100	470	1173	1,151	0,0	0,875	0,938	0,875
7	0,23	100	687	1173	-	8,80	0,193	-	-
8	0,64	100	737	1173	-	9,54	0,413	-	-
9	0,64	100	737	1173	-	18,1	0,391	-	-

Taux de décomposition de l'ammoniac sur des sites de surface du quartz :

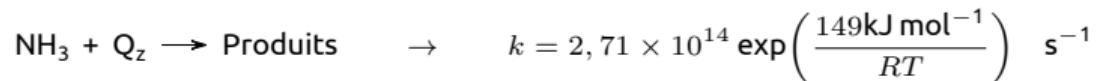


Résultats

Modélisation cinétique : NH₃ – réacteur piston (BP)

N	Dilution x(NH ₃)	P hPa	Q cm ³ min ⁻¹	T K	τ _{eff} s	S _c cm ²	Fraction molaire en NH ₃		
							Mesures	Homogène	Hétérogène
1	0,25	50	684	1173	0,396	0,0	0,250	0,250	0,244
2	0,64	50	737	1173	0,369	0,0	0,640	0,640	0,622
3	0,98	50	470	1073	0,613	0,0	0,951	0,980	0,965
4	0,98	50	470	1173	0,571	0,0	0,920	0,979	0,925
5	0,98	100	470	1073	1,248	0,0	0,927	0,979	0,950
6	0,98	100	470	1173	1,151	0,0	0,875	0,938	0,875
7	0,23	100	687	1173	-	8,80	0,193	-	-
8	0,64	100	737	1173	-	9,54	0,413	-	-
9	0,64	100	737	1173	-	18,1	0,391	-	-

Taux de décomposition de l'ammoniac sur des sites de surface du quartz :



1 Introduction

2 Fondements théoriques

3 Méthodes

4 Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions

6 Références

- Simulation vs. expériences : bon accord entre profils mesurés et calculés pour la nuance 23MnCrMo5 (maîtrise des conditions aux limites) ; cela n'est pas le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 (rôle du nickel).
- Nitrures à haute température : la précipitation de CrN sur la nuance 16NiCrMo13 a été prédictée correctement (confirmé par MET et analyse d'images) ; la nuance 23MnCrMo5 a conduit à la formation de MnSiN₂, nitride absent dans les bases thermodynamiques à notre disposition.
- Dureté après trempe : similaire pour la cémentation et la carbonitruration de la nuance 23MnCrMo5 ; la tenue en dureté après revenu est plus importante pour des échantillons carbonitrurés (composite).
- Durcissement secondaire mis en évidence après le revenu des aciers nitrurés en phase austénitique, spécialement pour l'alliage 16NiCrMo13. Des études par MET et diffraction d'électrons montrent la présence de nano-précipités de structure Fe₁₆N₂.
- Le comportement global de la pyrolyse d'acétylène décrit dans la littérature a été reproduit et simulé ; ces résultats ont servi comme base pour l'obtention d'un mécanisme détaillé plus simple pour des applications industrielles.

- Simulation vs. expériences : bon accord entre profils mesurés et calculés pour la nuance 23MnCrMo5 (maîtrise des conditions aux limites) ; cela n'est pas le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 (rôle du nickel).
- Nitrures à haute température : la précipitation de CrN sur la nuance 16NiCrMo13 a été prédictée correctement (confirmé par MET et analyse d'images) ; la nuance 23MnCrMo5 a conduit à la formation de MnSiN₂, nitride absent dans les bases thermodynamiques à notre disposition.
- Dureté après trempe : similaire pour la cémentation et la carbonitruration de la nuance 23MnCrMo5 ; la tenue en dureté après revenu est plus importante pour des échantillons carbonitrurés (composite).
- Durcissement secondaire mis en évidence après le revenu des aciers nitrurés en phase austénitique, spécialement pour l'alliage 16NiCrMo13. Des études par MET et diffraction d'électrons montrent la présence de nano-précipités de structure Fe₁₆N₂.
- Le comportement global de la pyrolyse d'acétylène décrit dans la littérature a été reproduit et simulé ; ces résultats ont servi comme base pour l'obtention d'un mécanisme détaillé plus simple pour des applications industrielles.

- Simulation vs. expériences : bon accord entre profils mesurés et calculés pour la nuance 23MnCrMo5 (maîtrise des conditions aux limites) ; cela n'est pas le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 (rôle du nickel).
- Nitrures à haute température : la précipitation de CrN sur la nuance 16NiCrMo13 a été prédictée correctement (confirmé par MET et analyse d'images) ; la nuance 23MnCrMo5 a conduit à la formation de MnSiN₂, nitride absent dans les bases thermodynamiques à notre disposition.
- Dureté après trempe : similaire pour la cémentation et la carbonitruration de la nuance 23MnCrMo5 ; la tenue en dureté après revenu est plus importante pour des échantillons carbonitrurés (composite).
- Durcissement secondaire mis en évidence après le revenu des aciers nitrurés en phase austénitique, spécialement pour l'alliage 16NiCrMo13. Des études par MET et diffraction d'électrons montrent la présence de nano-précipités de structure Fe₁₆N₂.
- Le comportement global de la pyrolyse d'acétylène décrit dans la littérature a été reproduit et simulé ; ces résultats ont servi comme base pour l'obtention d'un mécanisme détaillé plus simple pour des applications industrielles.

- Simulation vs. expériences : bon accord entre profils mesurés et calculés pour la nuance 23MnCrMo5 (maîtrise des conditions aux limites) ; cela n'est pas le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 (rôle du nickel).
- Nitrures à haute température : la précipitation de CrN sur la nuance 16NiCrMo13 a été prédictée correctement (confirmé par MET et analyse d'images) ; la nuance 23MnCrMo5 a conduit à la formation de MnSiN₂, nitride absent dans les bases thermodynamiques à notre disposition.
- Dureté après trempe : similaire pour la cémentation et la carbonitruration de la nuance 23MnCrMo5 ; la tenue en dureté après revenu est plus importante pour des échantillons carbonitrurés (composite).
- Durcissement secondaire mis en évidence après le revenu des aciers nitrurés en phase austénitique, spécialement pour l'alliage 16NiCrMo13. Des études par MET et diffraction d'électrons montrent la présence de nano-précipités de structure Fe₁₆N₂.
- Le comportement global de la pyrolyse d'acétylène décrit dans la littérature a été reproduit et simulé ; ces résultats ont servi comme base pour l'obtention d'un mécanisme détaillé plus simple pour des applications industrielles.

- Simulation vs. expériences : bon accord entre profils mesurés et calculés pour la nuance 23MnCrMo5 (maîtrise des conditions aux limites) ; cela n'est pas le cas de la nitruration de la nuance 16NiCrMo13 (rôle du nickel).
- Nitrures à haute température : la précipitation de CrN sur la nuance 16NiCrMo13 a été prédictée correctement (confirmé par MET et analyse d'images) ; la nuance 23MnCrMo5 a conduit à la formation de MnSiN₂, nitride absent dans les bases thermodynamiques à notre disposition.
- Dureté après trempe : similaire pour la cémentation et la carbonitruration de la nuance 23MnCrMo5 ; la tenue en dureté après revenu est plus importante pour des échantillons carbonitrurés (composite).
- Durcissement secondaire mis en évidence après le revenu des aciers nitrurés en phase austénitique, spécialement pour l'alliage 16NiCrMo13. Des études par MET et diffraction d'électrons montrent la présence de nano-précipités de structure Fe₁₆N₂.
- Le comportement global de la pyrolyse d'acétylène décrit dans la littérature a été reproduit et simulé ; ces résultats ont servi comme base pour l'obtention d'un mécanisme détaillé plus simple pour des applications industrielles.

- Étude par MET de la formation de nano-précipités dans des alliages modèles Fe – x Cr – N avec différentes teneurs en chrome et évaluation de son effet sur la tenue en dureté après revenu.
- Analyse par AP-FIM¹ de la localisation de l'azote – comme cela a été réalisé pour le carbone par Hutchinson *et al.*³⁰ – après trempe pour confirmer la validité de l'extension à l'azote du modèle de Norstrom²⁸.
- Étude de la décomposition de l'ammoniac en couplant FTIR et chromatographie gazeuse en présence d'échantillons de différents matériaux métalliques et avec un condensateur à la sortie pour la quantification éventuelle des produits minoritaires.
- Simulation et validation expérimentales à l'échelle semi-industrielle de la décomposition de C₂H₂ avec le mécanisme cinétique simplifié obtenu. Ces études doivent incorporer différents chargements et mesures de débits en entrée et en sortie de réacteur.

1. De l'Anglais Atom-probe field-ion microscopy.

Merci de votre attention !

1 Introduction**2** Fondements théoriques**3** Méthodes**4** Résultats

- Réponses métallurgiques
- Décomposition des précurseurs
- Modélisation cinétique

5 Conclusions**6** Références

1. Jan-Olof Andersson, Thomas Helander, Lars Höglund, Pingfang Shi et Bo Sundman : Thermo-calc & Dictra, computational tools for materials science. *CALPHAD*, 26(2) :273–312, 2002.
2. Annika Borgenstam, Anders Engström, Lars Höglund et John Ågren : Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. *Journal of Phase Equilibria*, 21(3) :269–280, 2000.
3. H. Scott Fogler : *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999.
4. David M. Himmelblau : *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*. Prentice Hall, 1997.
5. Lev D. Landau et E. M. Lifshitz : *Course of Theoretical Physics : Statistical Physics*, volume 5. Pergamon Press, 1980.
6. Niels Engholm Henriksen et Flemming Yssing Hansen : *Theories of Molecular Reaction Dynamics : The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1st édition, 2008.
7. Cosmin Safta, Habib Najm et Omar Knio : *TChem - A Software Toolkit for the Analysis of Complex Kinetic Models*. Sandia Corporation, Canonsburg, PA, USA, 2011.
8. Koyo Norinaga, Olaf Deutschmann et K. J. Hüttinger : Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, 44 :1790–1800, 2006.
9. Koyo Norinaga et Olaf Deutschmann : Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(11) :3547–3557, 2007.
10. Koyo Norinaga, Vinod M. Janardhanan et Olaf Deutschmann : Detailed chemical kinetic modeling of pyrolysis of ethylene, acetylene, and propylene at 1073-1373 k with a plug-flow reactor model. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007.
11. Koyo Norinaga, Olaf Deutschmann, Naomichi Saegusa et Jun ichiro Hayashi : 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*, 86(1) :148 – 160, 2009. ISSN 0165-2370.
12. Isabelle Ziegler, René Fournet et Paul-Marie Marquaire : Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1) :107 – 115, 2005. ISSN 0165-2370.

13. Isabelle Ziegler, R. Fournet et P.M. Marquaire : Pyrolysis of propane for {CVI} of pyrocarbon : Part i. experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2) :212 – 230, 2005. ISSN 0165-2370.
14. Isabelle Ziegler, René Fournet et Paul-Marie Marquaire : Pyrolysis of propane for {CVI} of pyrocarbon : Part ii. experimental and modeling study of polyaromatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2) :231 – 247, 2005. ISSN 0165-2370.
15. P. M. Marquaire I. Ziegler, R. Fournet : Detailed kinetic modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons formation in propane pyrolysis at high temperature/low pressure. In *Proceedings of the European Combustion Meeting 2005*, 2005.
16. Isabelle Ziegler-Devin, René Fournet et Paul-Marie Marquaire : Pyrolysis of propane for {CVI} of pyrocarbon : Part iii : Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2) :268 – 277, 2007. ISSN 0165-2370.
{PYROLYSIS} 2006 : Papers presented at the 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, 22-26 May 2006.
17. I. Ziegler-Devin, R. Fournet, R. Lacroix et P.M. Marquaire : Pyrolysis of propane for {CVI} of pyrocarbon. part iv : Main pathways involved in pyrocarbon deposit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 :48 – 58, 2013. ISSN 0165-2370.
18. W. Benzinger, A. Becker et K.J. Hüttinger : Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : I. fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering. *Carbon*, 34(8) :957 – 966, 1996. ISSN 0008-6223.
19. A. Becker et K.J. Hüttinger : Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon : ii pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime. *Carbon*, 36(3) :177 – 199, 1998. ISSN 0008-6223.
20. A. Becker et K.J. Hüttinger : Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon : iii pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime. *Carbon*, 36(3) :201 – 211, 1998. ISSN 0008-6223.
21. A. Becker et K.J. Hüttinger : Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon : iv pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime. *Carbon*, 36(3) :213 – 224, 1998. ISSN 0008-6223.
22. A. Becker et K.J. Hüttinger : Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon : V influence of reactor volume/deposition surface area ratio. *Carbon*, 36(3) :225 – 232, 1998. ISSN 0008-6223.
23. Rafi Ulla Khan : *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*. Thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH), 2008.

24. Frank Graf : *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C₂H₂ bei der Vakuumaufkohlung von Stahl.* Thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
25. L. Odochian, D. Dirtu, A. M. Mocanu et C. Moldoveanu : Contribution to the degenerated branching mechanism pf the thermal decomposition of ammonia. *Kinetics and Catalysis*, 52(4) :480–486, 2001.
26. David G. Goodwin, Harry K. Moffat et Raymond L. Speth : Cantera : An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, 2014. Version 2.1.2.
27. Morris Cohen : Strengthening mechanisms in steel. *Materials Transactions*, 9 (Suppl.), 1968.
28. L.-A. Norstrom : On the yield strength of quenched low-carbon martensite. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 5 :159–165, 1976.
29. S.D. Catteau, H.P. Van Landeghem, J. Teixeira, J. Dulcy, M. Dehmas, S. Denis, A. Redjaïmia et M. Courteaux : Carbon and nitrogen effects on microstructure and kinetics associated with bainitic transformation in a low-alloyed steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 658 :832 – 838, 2016. ISSN 0925-8388.
30. Bevis Hutchinson, Joacim Hagström, Oskar Karlsson, David Lindell, Malin Tornberg, Fredrik Lindberg et Mattias Thuvander : Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5% C). *Acta Materialia*, 59(14) :5845 – 5858, 2011. ISSN 1359-6454.