

CARBONITRURATION DES ALLIAGES 16NiCrMo13 ET 23MnCrMo5: MODÉLISATION ET PROCÉDÉS

W. DAL'MAZ SILVA

DIRECTEUR: T. BELMONTE Co-DIRECTEUR: J. DULCY

Institut Jean Lamour, Parc de Saurupt, Nancy 54011

walter.dal-maz-silva@univ-lorraine.fr

UN RÉSUMÉ (TRÈS SCIENTIFIQUE...)

L'étude de la carbonitruration des aciers 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5. L'évolution cinétique des atmosphères à base d'hydrocarbures et d'ammoniac est étudiée numériquement, de même que le comportement à l'équilibre des alliages traités et leurs cinétiques d'enrichissement. Les simulations sont confrontées à des mesures par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des produits de pyrolyse des gaz précurseurs, l'acétylène et l'ammoniac, et avec les réponses métallurgiques, obtenues par évaluation des profils de diffusion, filiations de dureté et identification de précipités par microscopie électronique en transmission. Un bon accord a été montré entre la dureté obtenue après trempe et traitement cryogénique et le modèle de Norstrom¹. Après revenu, les zones enrichies en azote montrent une tenue en dureté supérieure à celle des zones de même teneur totale en éléments interstitiels, ce qui a été attribué à une précipitation fine de nitrides de fer lors de cette dernière étape de traitement, observée par microscopie électronique en transmission. Le bilan de matière des produits de pyrolyse du C₂H₂ montre qu'à 1173 K, les principales espèces non-détectées sont des radicaux fortement carbonés qui peuvent aussi donner lieu à la formation d'hydrocarbures polycycliques de haut poids moléculaire dans les zones froides du réacteur. Ces mesures sont en accord qualitatif avec les simulations de la pyrolyse conduites selon le modèle de Norinaga². À la pression atmosphérique, l'établissement de conditions d'enrichissement en carbone à concentration constante est possible en utilisant de faibles pressions partielles d'acétylène dilué dans de l'azote, alors que l'état d'avancement de la pyrolyse de ce précurseur est élevé à la température de traitement étant donné le temps de séjour caractéristique du réacteur employé.

INTRODUCTION

Qu'est-ce que c'est ?

La modification de la **composition en surface** des matériaux est réalisé dans des milieux réactifs grâce à une activation thermique. Par l'introduction de **carbone et d'azote** à la surface des aciers, la **carbonitruration** améliore les résistances à la fatigue et à l'usure des pièces traitées³⁻⁸.



FIGURE 1: Exemple d'application. Source : Safran.

La recette

L'enrichissement des surfaces n'est possible que si l'on établit une **différence de potentiel chimique entre les constituants du milieu de traitement et ceux du matériau traité**.

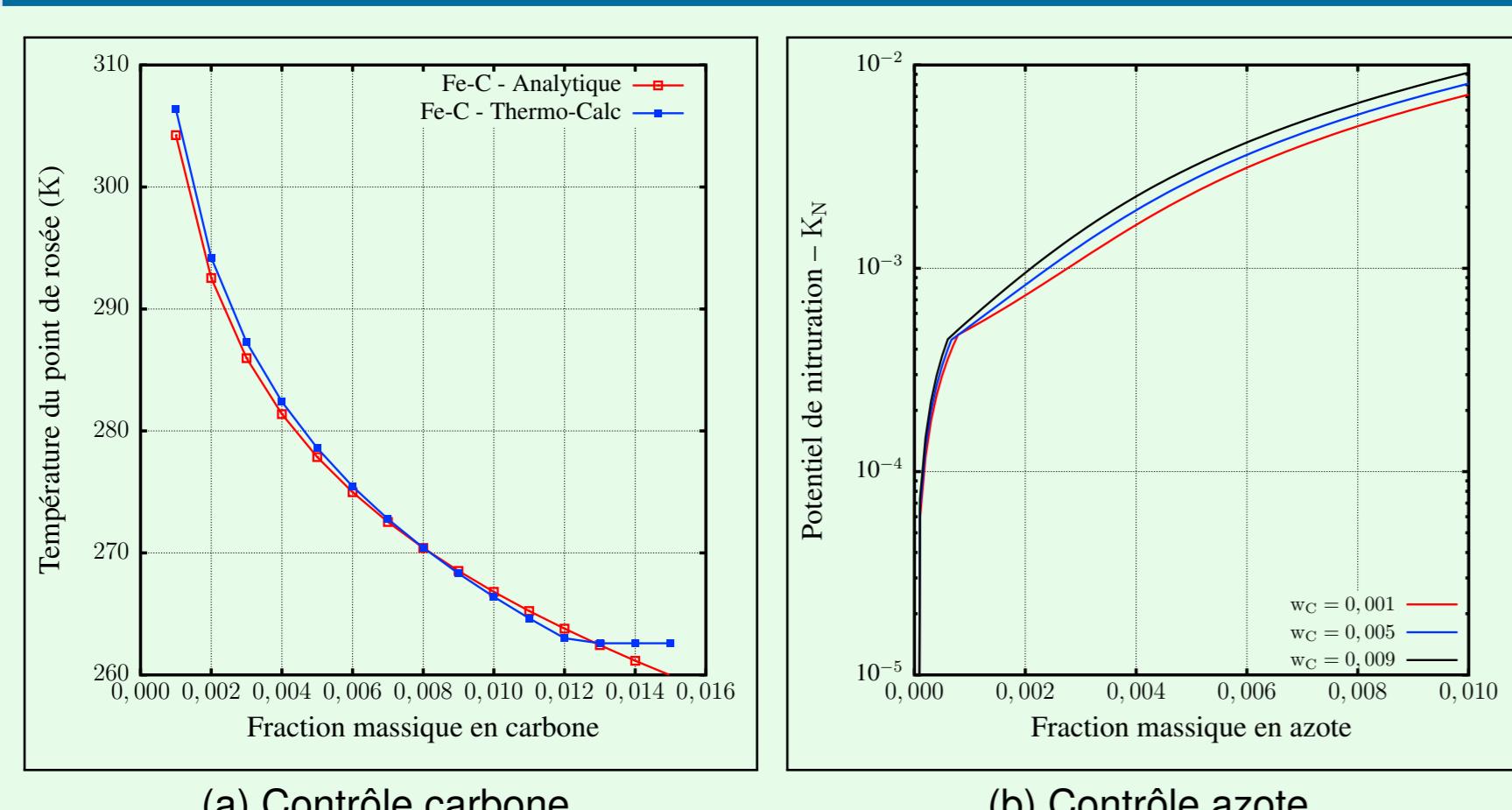


FIGURE 2: Diagrammes (a) de température de point de rosée en fonction de la fraction massique en carbone et (b) de potentiel de nitruration en fonction de la fraction massique en azote pour différentes teneurs en carbone.

Modèle de durcissement¹

Expérience : Microsonde

Simulation : Thermo-Calc

Grandeur : N en solution

Propriété : Dureté $\propto x_i^{0,5}$

ASPECTS PROCÉDÉ

Le réacteur

Des études des **aspects procédé** ont été réalisées pour la mise au point des traitements à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac. Le **comportement dynamique du réacteur employé a été identifié à partir des mesures de distribution de temps de séjour**.

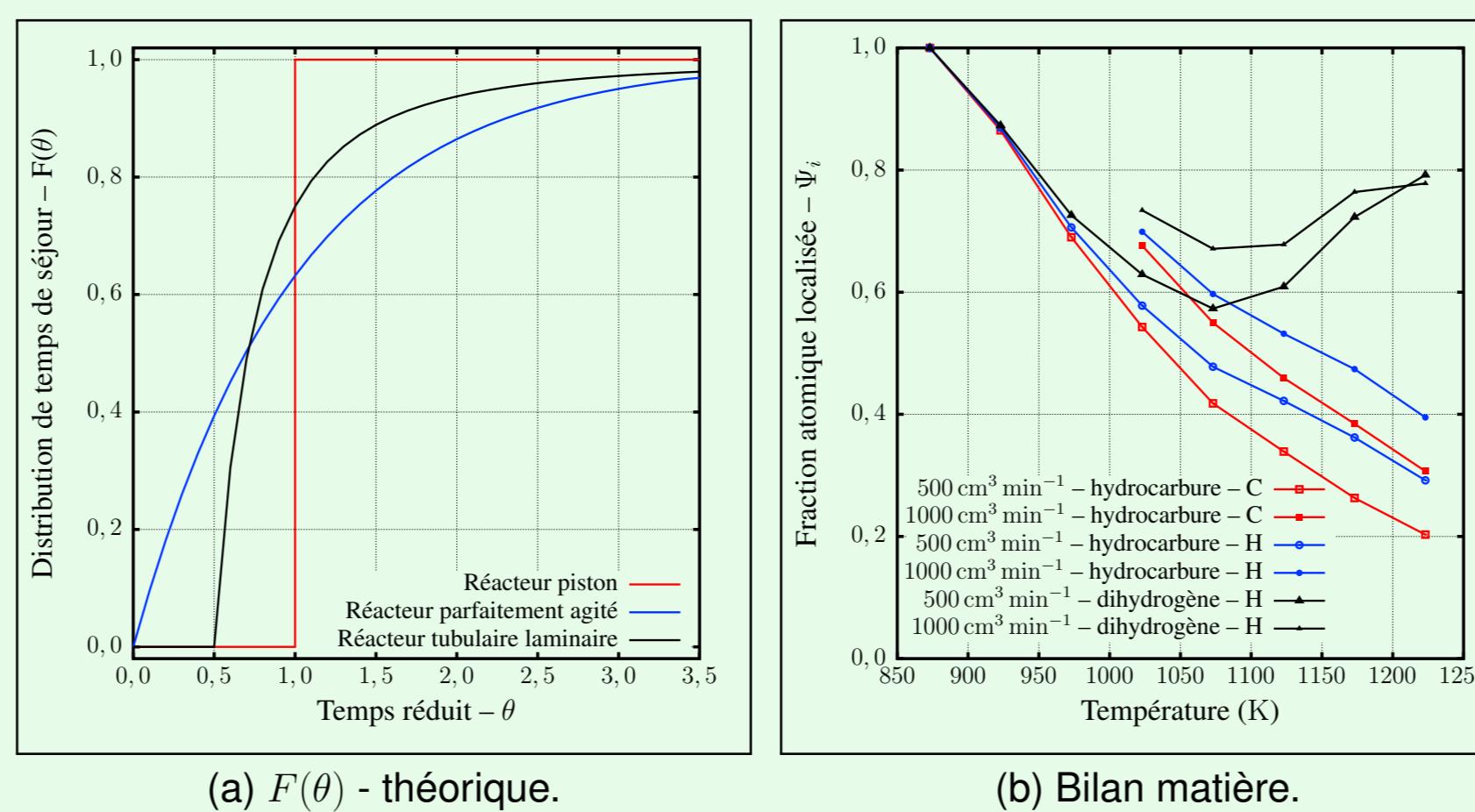


FIGURE 3: Cinétique de pyrolyse : (a) modèles de distribution de temps de séjour $F(\theta)$ pour des réacteurs parfaits, et (b) bilan matière pour le carbone et l'hydrogène sous différents débits dans le réacteur utilisé.

Caractéristiques du réacteur utilisé :

- comportement du type **tubulaire laminaire**, proche d'un **micro-mélange complet** ;
- l'enrichissement en carbone à partir de l'acétylène conduit à une condition de **concentration constante** ;
- à la pression atmosphérique le taux de **décomposition du NH₃ augmente rapidement** à partir de 1000 K et à 1173 K, plus de 90% du NH₃ est dissocié (N₂+H₂).

Pour les chimistes...

Prédiction de la conversion selon :

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

où la concentration c_i à la sortie est estimée à partir d'une vitesse globale de réaction $\dot{\omega}_i$, de la concentration à l'entrée $c_{i,0}$ et des fonctions de distribution de temps de séjour E et F en termes de « durée de vie (λ) » des espèces dans le réacteur.

TABLEAU 1: Comparaison entre les fractions molaires de C₂H₂ mesurées et prédictes à la sortie du réacteur selon le modèle de micro-mélange complet avec les données ajustées par Norinaga et al.⁹.

Débit (cm ³ min ⁻¹)	Valeur mesurée × 10 ³	Valeur simulée × 10 ³	Rapport
250	3,67	3,01	0,82
500	4,25	4,18	0,98
1000	6,96	5,54	0,80

CONCLUSIONS

- L'ordre global de réaction de pyrolyse du C₂H₂ rapporté dans la littérature⁹ reste valable pour des temps caractéristiques élevés... **on peut réaliser des simulations du procédé !**
- Le bilan matière des espèces détectées à la sortie du réacteur met en évidence la **formation des espèces avec un grand rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène...** pas bien...
- Le couplage entre composition chimique locale et dureté après trempe peut être réalisé au moyen du modèle de Norstrom¹. **Pour permettre une comparaison entre les effets du carbone et de l'azote, nous avons proposé d'utiliser les fractions molaires de ces éléments** en raison du mécanisme physique de durcissement^{12,13}.
- Pour les applications, seul **l'alliage 23MnCrMo5 carbonitruré à forte teneur en azote** présente des avantages sur le procédé employé actuellement.
- « *En regardant des atomes* » nous avons montré la présence de Fe₁₆N₂, une phase inattendue !

Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants au CNRS et à l'IRT M2P pour leurs soutiens financiers. Nous tenons également à remercier les sociétés Safran, PSA Peugeot Citroën, Faurecia, ECM Technologies, Ascometal, Air Liquide, Airbus Hélicoptères, Arcelor Mittal, UTC Aerospace Systems et Poclain Hydraulics pour la fourniture des matières premières et le soutien financier apporté au travers de l'IRT M2P. Un merci particulier est adressé à Mme Christine Gendarme de l'Institut Jean Lamour pour la réalisation des microanalyses chimiques.

RÉFÉRENCES

1. L.-A. Norstrom. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 5 :159 – 165, 1976.
2. K. Norinaga et al. *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 86(1) :148 – 160, 2009.
3. G. E. Totten, editor. Taylor and Francis, 2006.
4. J. Dulcy et M. Gantois. (ref. article : m1222), 2007.
5. V. Chiavirini. ABM, 6th edition, 1988.
6. J. Slycke et T. Ericsson. *J. of Heat Treatment*, 2 :3–19, 1981.
7. J. Slycke et T. Ericsson. *J. of Heat Treatment*, 2 :97–112, 1981.
8. L. Sproge et J. Ågren. *J. of Heat Treatment*, 6(1) :9–19, 1988.
9. K. Norinaga et al. *Carbon*, 44 :1790–1800, 2006.
10. G. Krauss. *Mat. Sci. and Eng. : A* A273–275 : 40 – 57, 1999.
11. O. D. Sherby et al. *Mat. Trans. (JIM)*, 49 : 2016 – 2027, 2008.
12. P. Haasen. In R. W. C., editor, *Phys. Metall.* : 2009 – 2073. Oxford, 1996.
13. B. Hutchinson et al. *Acta Materialia*, 59 (14) :5845 – 5858, 2011.