

Mise au Point de la Carbonitruration Gazeuse des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : Modélisation et Procédés

Walter Dal'Maz Silva

05 Mai 2015

Encadrants

Thierry Belmonte

Jacky Dulcy

1 Bilan Général d'Avancement

2 Mécanisme de Durcissement

3 La Réponse au Revenu

4 Résultats en Déploiement

5 Modélisation Cinétique

6 Prochaines Démarches



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

Bilan Général d'Avancement

Méthode de traitement :

- ▶ Carbonitruration = Cémentation (2 heures) + diffusion à flux nul (1 heure) + Nitruration (3 heures).
- ▶ Traitement à 900°C à la pression atmosphérique.
- ▶ Traitements suivis par trempe huile (20°C) et passage par le froid (-196°C).
- ▶ Caractérisation : filiations de dureté, microanalyse chimique et microstructure.

Ce diapo sert juste comme rappel des conditions employées.

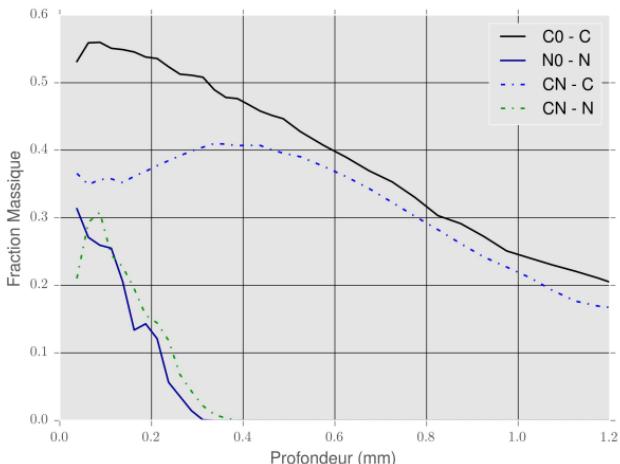
Il faut noter que :

- Nitruration = 3 heures à 900°C ;
- Cémentation = 2 heures d'enrichissement en carbone suivies de 4 heures de diffusion ;
- Carbonitruration comme exposé sur le slide.

- ▶ Réponse en durcissement en fonction des fractions molaires des éléments interstitiels en solution solide mise en évidence.
- ▶ Étude de l'effet du revenu sur la chute de dureté en fonction de la composition locale.
- ▶ Précipitation secondaire produite lors du revenu après nitruration en domaine austénitique (16NiCrMo13).
- ▶ Durcissement supérieur lors de la carbonitruration avec forte teneur en azote (23MnCrMo5).

Slide de rappel sur les résultats présentés dans la publication. Veuillez regarder le texte préliminaire de la publication pour détails.

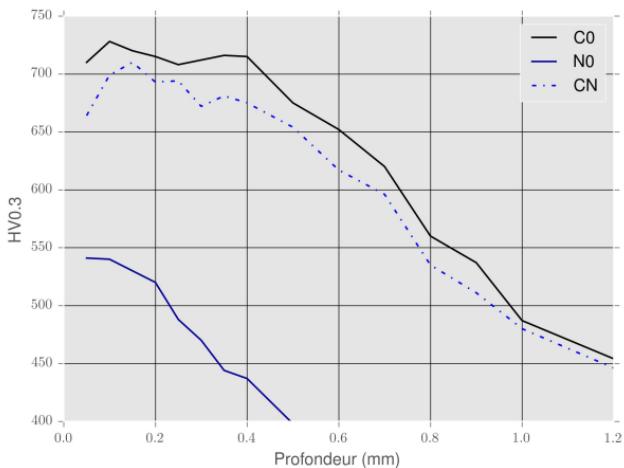
Profils de Diffusion Alliage 16NiCrMo13



C0 = cémentation ;
N0 = nitruration ;
CN = carbonitration.

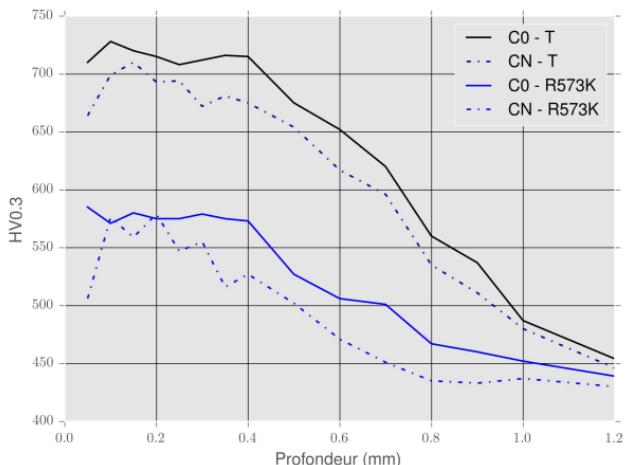
Les profils carbone C0 et CN sont différents donnée la décarburation produite lors de la nitruration, ce que diminue le flux de carbone vers le coeur pendant cette étape.

Dureté Après Trempe Alliage 16NiCrMo13



Dureté après trempe finale (passage par le froid).

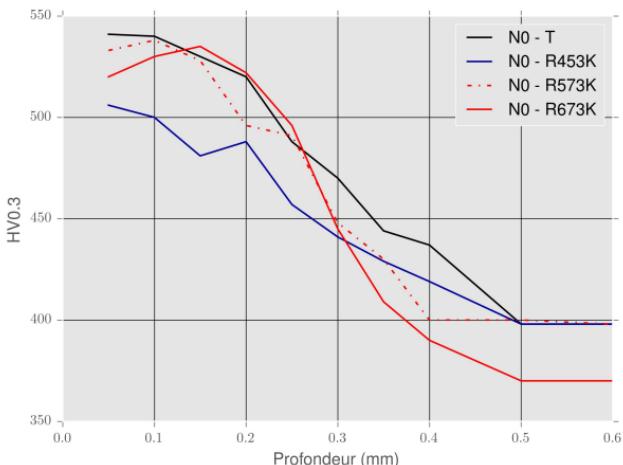
Réponses au Revenu Alliage 16NiCrMo13



Ici on compare les duretés après trempe (condition T) avec les réponses au revenu à 300°C(condition R573K).

On observe une chute en dureté équivalente pour les traitements de cémentation C0 et carbonitruration CN en fonction de la position.

Réponses à la Nitruration Alliage 16NiCrMo13



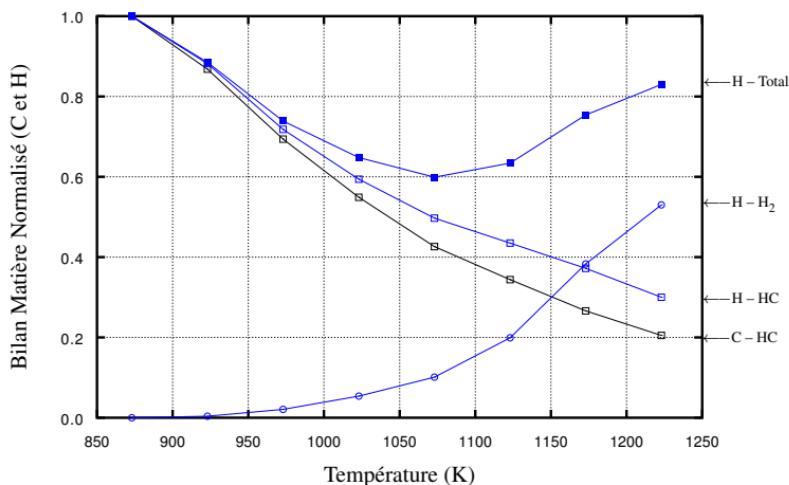
L'hypothèse de précipitation secondaire lors du revenu de l'alliage 16NiCrMo13 nitruré en phase austénitique a été confirmé par un deuxième revenu à 400°C (R673K).

Il faut noter que pour cette température des effets de diffusion sont visibles et le maximum en dureté déplace vers le coeur.

Il nous reste découvrir la température pour laquelle cette précipitation est activé parce que dans cette condition on doit probablement obtenir le meilleur durcissement donnée la taille des précipités produits. Je vais discuter avec Jacky pour faire des analyses thermiques DSC pour obtenir cette valeur.

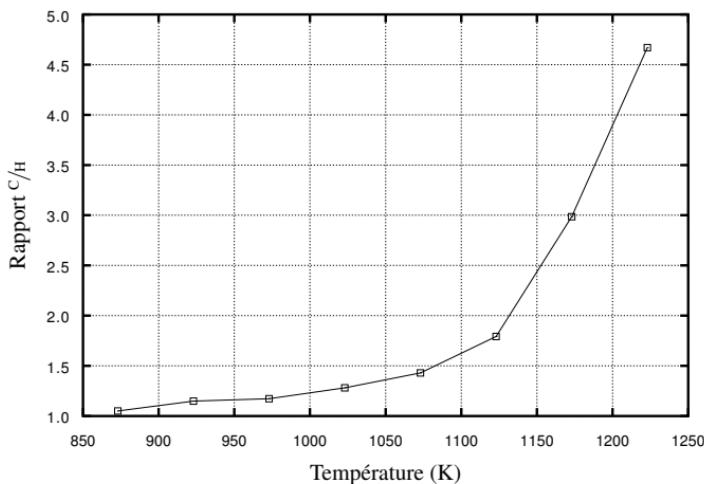
- ▶ Étude à la pression atmosphérique de la pyrolyse de l'acétylène sur faible fraction partielle.
- ▶ Bilan de matière permettant l'estimation des espèces non-mesurées à la sortie du réacteur.
- ▶ Intégration des équations cinétiques pour la décomposition du C_2H_2 : modèle réduit (Graf) et élémentaire (Norinaga).
- ▶ Estimation de la décarburation lors de l'étape de nitruration à partir des mesures par chromatographie de la formation de CH_4 .

Pyrolyse de l'Acétylène Apport en Carbone et Hydrogène



Dans cette figure le bilan atomique est fait à partir de la quantité de carbone injecté sous forme d'acétylène en entrée. L'hydrogène total est celui détecté par le FID sous forme d'hydrocarbure plus le H₂ obtenu par le TCD. Les hydrocarbures détectés par le FID nous donnent la fraction du carbone injecté qui est récupérée à la sortie du réacteur.

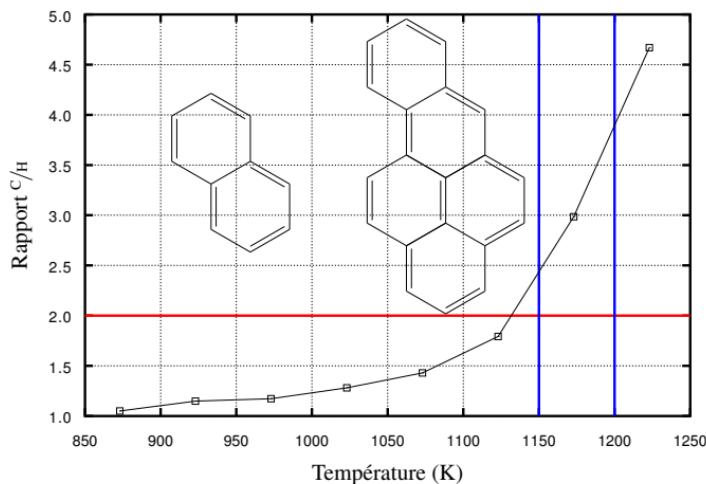
Pyrolyse de l'Acétylène
Rapport C/H des Espèces Non-mesurées



À partir de la figure précédente on calcule le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et hydrogène dans les molécules non mesurées. Un rapport supérieur à l'unité est caractéristique des molécules à forte aromatiqueité ou

Pyrolyse de l'Acétylène

Rapport C/H des Espèces Non-mesurées



En bleu on fait distinguer la plage de température d'intérêt pour la cémentation.

En rouge on marque le rapport C/H = 2 caractéristique des HAP et suie.



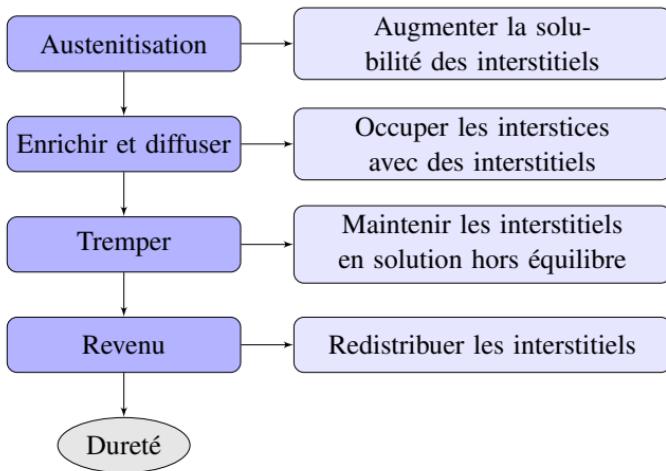
Institut Jean Lamour

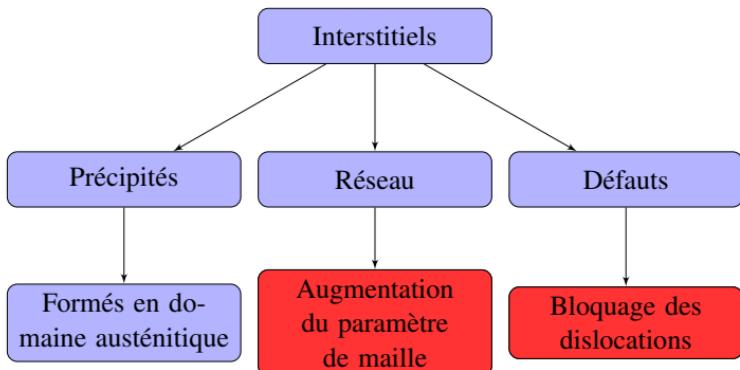
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Mécanisme de Durcissement

Concepts de Base

Durcissement par Traitement Thermochimique





La microstructure obtenue dans une couche produite par un traitement thermochimique en domaine austénitique est donc une fonction de :

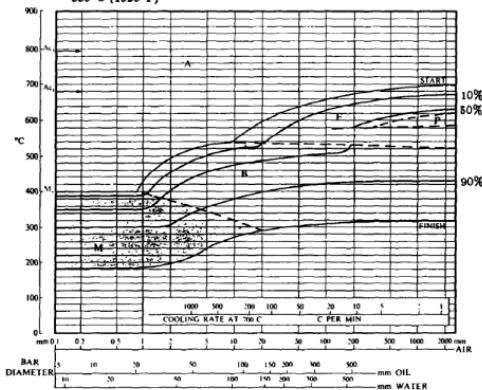
- ▶ la composition chimique locale obtenue par diffusion des éléments interstitiels,
- ▶ le taux de transfert thermique en surface et la conductivité thermique dans le profil de diffusion.

Microstructure

L'alliage 16NiCrMo13 produit en extrême surface une couche martensitique avec une fraction considérable d'austénite résiduelle suivie d'un gradient décroissant de martensite remplacée par la bainite.

Diagrammes CCT

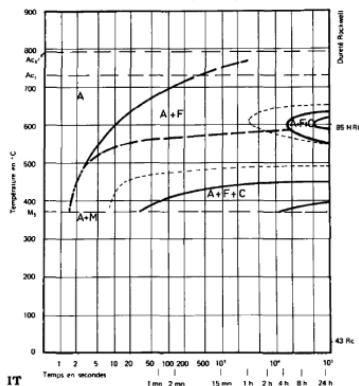
3-1/4 Ni Cr
 Composition: 0.12% C - 0.50% Mn - 0.20% Si - 0.020% P -
 0.020% S - 0.90% Cr - 3.25% Ni Grain size: 8-9 Austenitized at
 850°C (1562°F)



Diagrammes CCT

14 NC 12 Steel

Composition: 0.15% C - 0.32% Mn - 0.35% Si - 0.005% S -
 0.016% P - 3.09% Ni - 0.84% Cr - 0.14% Mo - 0.12% Cu
 Grain size: 8-9 Austenitized at 850°C (1562°F) for 30 min



Équation de Norstrom

- ▶ Contrainte de frottement dans le fer pur σ_0 .
- ▶ Effet de solution solide des éléments d'alliage σ_1 .
- ▶ Taille des lattes de martensite d et des paquets D .
- ▶ Densité de dislocations dans le fer pur martensitique ρ_0 .

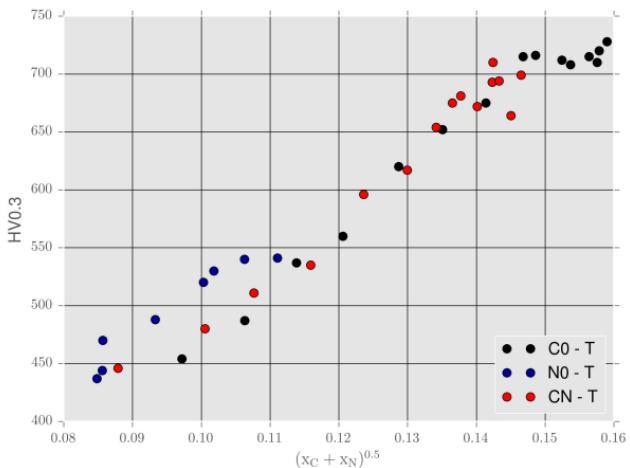
$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_1 + k_y D^{-0.5} + k_s d^{-0.5} + \alpha G b (\rho_0 + K x_{C+N})^{0.5}$$

Ici on a une explication de l'équation de Norstrom qui prend en compte l'équation de Hall-Petch, le terme de solution solide par substitution et le terme de blocage des dislocations.

Pour une microstructure donnée on fait l'analyse de la trempabilité des couches carbonitrurées en fonction de la racine carré de la fraction des interstitiels retenus en solution solide (en utilisant Thermocalc pour obtenir l'azote résiduel dans l'austénite juste avant la trempe).

Analyse des Résultats Précédents

Alliage 16NiCrMo13



Si on trace la dureté obtenue en fonction de cette fraction x_{C+N} la proportionnalité est évident. Le plateau est liée à une limite à forte austénite résiduel principalement.



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

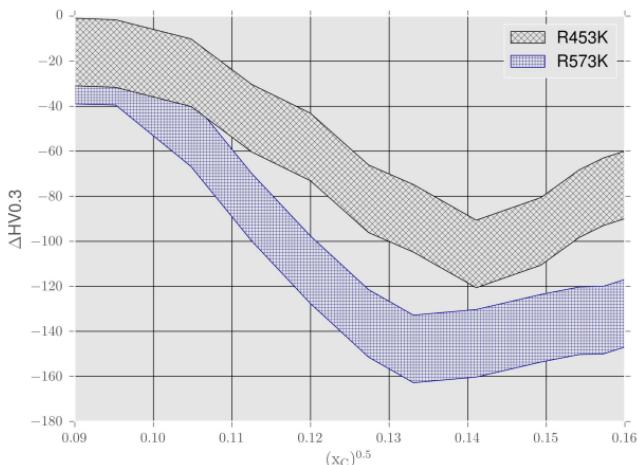
La Réponse au Revenu

La réponse au revenu d'un acier faiblement allié trempé est fonction :

- ▶ de la microstructure obtenue lors de la trempe,
- ▶ de la composition en interstitiels et éléments d'alliage,
- ▶ de la durée et température de traitement :

$$P = T(C + \log(\tau))$$

Effet de la Composition Locale – Revenu Rôle du Carbone dans l'Alliage 16NiCrMo13

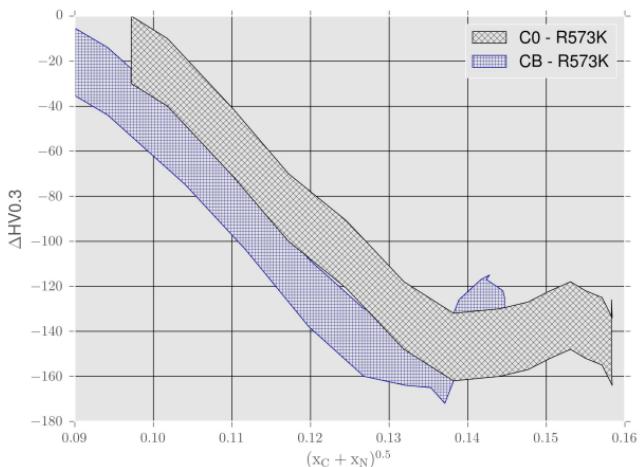


Cette figure compare la réponse au revenu pour deux températures différentes pour la cémentation.

La chute en dureté n'est pas maximale en surface (où on est plus riche en carbone) : il y a une teneur pour laquelle la chute est plus importante. Cette teneur diminue avec l'augmentation de température. Dans la région plus riche on a la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite et cémentite, ce qui produit une perte nette de dureté moins importante. Lorsqu'on se déplace pour plus faibles teneurs en carbone cette décomposition n'a plus lieu et on a une chute de dureté plus faible donnée la décroissante teneur en martensite formée.

Carbonitruration vs. Cémentation

Rôle du Carbone dans l'Alliage 16NiCrMo13



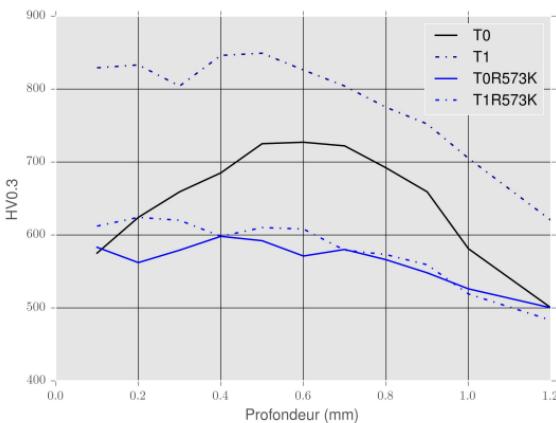
Pour la carbonitruration une allure similaire est observée pour la chute en dureté mais dans ce cas donné la décalage des profils en carbone en fond de couche l'effet de la morphologie des microstructures développées devient plus important que la composition locale. On n'observe pas d'effets isolés de l'azote.



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

Résultats en Déploiement



Cémentation à 950°C employée comme ligne de base pour la quantification de la décarburation lors de l'étape de nitruration.

T0 = trempe huile

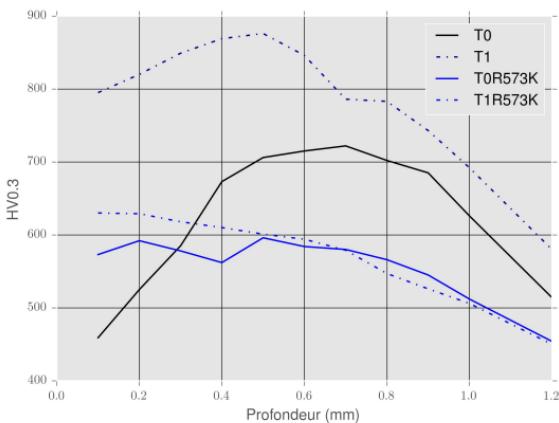
T1 = trempe huile + azote liquide

Forte transformation de l'austénite résiduel entre T0 et T1.

Résultat en déploiement en attente des profils de diffusion.

Décarburation Pendant la Nitruration

Décarburation lors de la Carbonitration



Carbonitration avec étape de cémentation à 950°C.

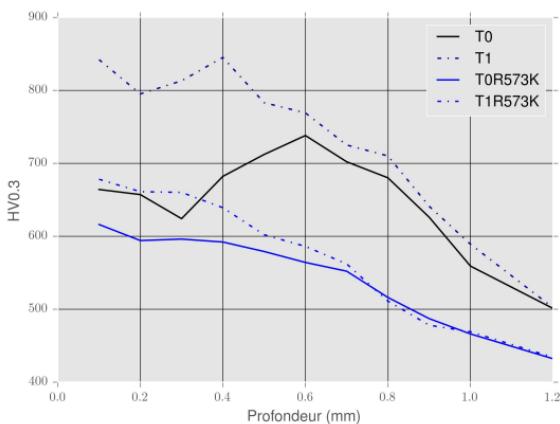
T0 = trempe huile

T1 = trempe huile + azote liquide

Forte transformation de l'austénite résiduel entre T0 et T1.

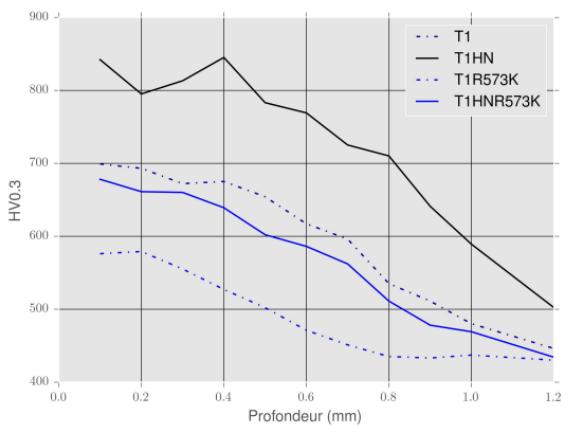
Résultat en déploiement en attente des profils de diffusion.

Carbonitruration Avec Haute Teneur en Azote



Cet essai vise reproduire le durcissement supérieur lors de la carbonitruration obtenu pour l'alliage 23MnCrMo5.
 Forte transformation de l'austénite résiduel entre T0 et T1 suggère écart entre le profil visé et celui obtenu (voir résultat 01 juillet 2014).
 Résultat en déploiement en attente des profils de diffusion.

Carbonitration Avec Haute Teneur en Azote



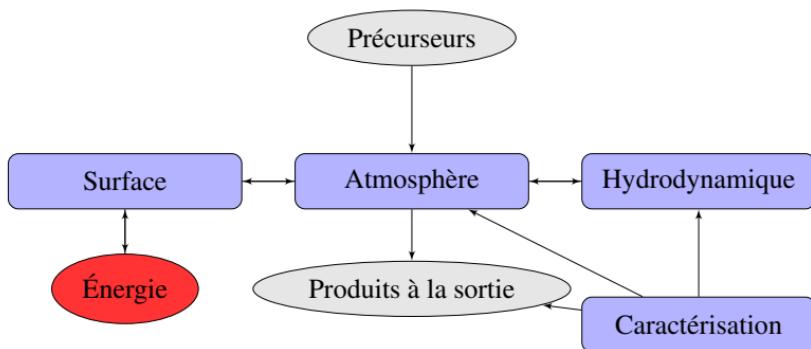


Institut Jean Lamour

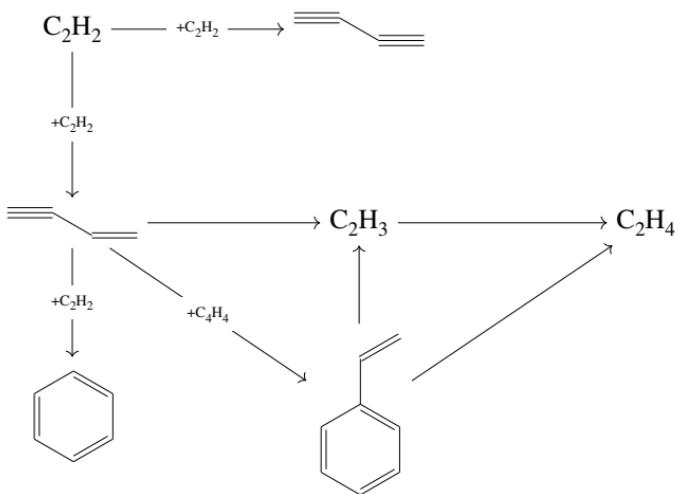
PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

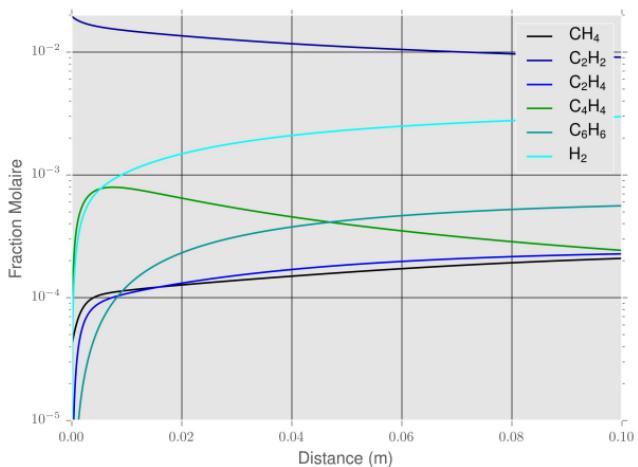
Modélisation Cinétique

Processus en Phase Gaseuse et d'Interface



Comportement de l'Acétylène en Pyrolyse





- ▶ Résultats expérimentaux qualitatifs obtenus avec de faibles quantités d'hydrogène à l'entrée du réacteur ont leur comportement reproduit dans des simulations.

H₂ favorise les espèces légères et réduit la perte du C₂H₂.

- ▶ Lors de la mise en route de la chromatographie à basse pression les expériences pourront confirmer le comportement de pyrolyse dans le réacteur industriel. Les faibles temps de séjour doivent rapprocher les résultats des simulations 0-D des mesures expérimentales.

Étape	Code	Simulation
Solution zéro-dimensionnelle : homogène		
Analyse de sensibilité : homogène		
Solution zéro-dimensionnelle : homogène et hétérogène		
Simplification des modèles cinétiques		
Simulation 2-D avec Fluent		



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATERIAUX DE DEMAIN

Prochaines Démarches

Activité	Durée Prévue
Modélisation des processus de surface.	03/2015 - 07/2015
Mesure par spectroscopie infrarouge des espèces formées avec et en absence d'un échantillon métallique.	05/2015 - 06/2015
Suivi de la pyrolyse du C ₂ H ₂ et du NH ₃ à basse pression par chromatographie.	07/2015 - 08/2015
Essais de carbonitruration à basse pression.	08/2015 - 10/2015

Prochaines Démarches

Activité	Durée Prévue
Analyse par microscopie électronique en transmission des précipités formés lors du revenu des échantillons nitrurés et carbonitrurés.	07/2015 - 12/2015
Simplification des modèles cinétiques pour emploi en simulation CFD.	08/2015 - 02/2016
Rédaction de publications à partir des résultats obtenus.	03/2015 - 04/2016



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Merci de Votre Attention!