



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École Doctorale : Énergie Mécanique et Matériaux

Auto-évaluation à quart de parcours de thèse

par

Walter Dal'Maz Silva

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

Jacky DULCY

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

Directeur de Thèse

12 juin 2014

Table des matières

1	Curriculum Vitae	1
1.1	Formation	1
1.2	Compétences	1
1.3	Expériences Professionnelles Précédentes	1
1.4	Publications	2
2	Exposé du Sujet de Thèse	3
3	Synthèse de la Revue Bibliographique	4
3.1	Métallurgie et Procédés	4
3.2	Cinétique de Pyrolyse	5
4	Résultats	6
5	Planification	7
	Bibliographie	8

1 Curriculum Vitae

Nom : DAL'MAZ SILVA **Prénom :** Walter

Date de Naissance : 25/05/1989 (25 ans)

Adresse : 58, rue du Général Custine, 3^{ème} étage, Nancy 54000, France

1.1 Formation

Génie des Matériaux, Université Fédérale de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Brésil, 2007 à 2011. Mention : très bien (9,11 sur 10,00).

1.2 Compétences

Langues :

- Portugais – Langue maternelle
- Anglais – Courant
- Français – Proficient
- Allemande – Conversant
- Norvégien – Notions
- Italien – Notions
- Russe – Notions
- Espagnol – Notions

Informatique :

- Pratique professionnelle des outils Office (Excel, Word, PowerPoint)
- Langages C, C++, Matlab, Scilab
- Systèmes d'exploitation Windows, UNIX, OS X
- Notions de Origin, L^AT_EX, SolidWorks, Thermocalc, Ansys Fluent

1.3 Expériences Professionnelles Précédentes

Ingénieur des Matériaux :

Aker Solutions do Brasil Ltda, Curitiba, Brésil. Durée : 01/2012 à 10/2013. Activités : étude de la corrosion des alliages de nickel, des aciers inoxydables, spécification des matériaux métalliques, spécification des traitements de surface, audit de fournisseurs.

Stagiaire de Génie des Matériaux :

Aker Solutions do Brasil Ltda, Curitiba, Brésil. Durée : 09/2011 à 12/2011. Activités : étude de la corrosion des alliages de nickel, des aciers inoxydables, spécification des matériaux métalliques, spécification des traitements de surface.

Stagiaire de Recherche :

Institut Jean Lamour, Nancy, France. Durée : 07/2010 à 12/2010. Activités : étude de l'oxydation de la diphényle dans une post-décharge microondes du système Ar-O₂.

Stagiaire de Génie des Matériaux :

Aker Solutions do Brasil Ltda, Curitiba, Brésil. Durée : 09/2009 à 05/2010. Activités : spécification des paramètres de qualification de soudage selon les normes ASME, AWS et API.

Stagiaire de Génie des Matériaux :

Steelinject Injeção de Aços Ltda, Caxias do Sul, Brésil. Durée : 02/2009 à 05/2009. Activités : étude d'un nouveau système polymérique pour le moulage des poudres par injection.

Stagiaire de Recherche :

LabMat, UFSC, Florianópolis, Brésil. Durée : 05/2008 à 08/2008. Activités : étude de la nitruration des aciers inoxydables assistée par plasma froid, application des décharges froides pour le frittage des aciers.

1.4 Publications

DAL'MAZ SILVA, W. ; BELMONTE, T. ; DUDAY, D. ; FRACHE, G. ; NOËL, C. ; CHOQUET, P. ; MIGEON, H.-N. ; MALISKA, A. M. **Interaction Mechanisms between Ar – O₂ Post-discharge and Biphenyl**. Plasma Processes and Polymers, v.9, p. 207 - 216, 2012.

KLEINJOHANN, K.C. ; MARTINS, M.B. ; DAL' MAZ SILVA, W. ; RAMOS, B.B. ; MALISKA, A. M. **Nitretação por plasma de liga Ni-Cr-Mo - Inconel 625**. In : Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. XIX CBECIMAT, 2010.

BERNARDELLI, E. A. ; BRUNETTI, C. ; BRASIL, J.K. ; DAL' MAZ SILVA, W. ; MALISKA, A. M. **Efeito da temperatura de solubilização no tratamento de envelhecimento do aço inoxidável 15-5 PH, envelhecido em forno mufla ou em reator de plasma**. In : Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas - PE. XVIII CBECIMAT, 2008.

2 Exposé du Sujet de Thèse

Ce projet a pour but de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonitruration des aciers faiblement alliés à partir d'hydrocarbures et d'ammoniac. Cela comprend la mise au point d'un traitement de carbonitruration gazeuse à basse pression appliqué aux alliages 23MnCrMo5 et 16NiCrMo13 employant l'acétylène (C_2H_2) et l'ammoniac (NH_3) comme gaz vecteurs, ce qui englobe la modélisation du procédé ainsi que des essais pour valider les prédictions numériques. Les travaux seront conduits séparément selon trois axes : modélisation du procédé, traitements et caractérisation des matériaux.

La première partie comprend la modélisation des écoulements réactifs qui apportent du carbone et de l'azote aux aciers pendant les traitements. Une approche décrivant la mécanique des fluides couplée aux cinétiques de décomposition de l'acétylène et de l'ammoniac permet le calcul de la distribution spatiale des espèces dans le réacteur pour chaque phase du traitement. Pour cela, l'équation de continuité, les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie couplées à l'équation des gaz parfait, qui inclues la conservation des espèces et intègre les réaction chimiques doivent être résolues numériquement en fixant les conditions aux limites appropriées du problème avec un outil capable d'une telle tâche. Nous avons choisi d'utiliser le logiciel *Ansys Fluent 14.57*. Ayant toujours pour objectif la validation des calculs numériques, la chromatographie en phase gazeuse des produits de réaction sera conduite à la sortie du réacteur pendant les cycles de traitement pour obtenir la composition du gaz au cours du temps.

En ce qui concerne le procédé, des essais de carbonitruration seront conduits pour les deux nuances étudiées selon deux types généraux de traitement : à la pression atmosphérique avec des atmosphères diluées dans un gaz inert (N_2 ou Ar) et à basse pression avec des gaz purs. Des températures de l'ordre de grandeur de celles typiquement employées dans l'industrie (de $870^\circ C$ à $920^\circ C$) seront adoptées. Deux méthodes de diagnostic *in situ* seront employées : la chromatographie en phase gazeuse déjà mentionnée et la thermogravimétrie (voir Jaoul¹³ pour plus de détails). Cette deuxième méthode a pour but de suivre la prise de masse en temps réel des échantillons. Associée avec les courbes théoriques de prise de masse, elle permet le pilotage du four et un enrichissement contrôlé, résultat recherché pour la maîtrise globale du procédé.

Dans le domaine métallurgique, l'étude du procédé de carbonitruration des alliages 23MnCrMo5 et 16NiCrMo13 est tourné vers la caractérisation des microstructures obte-

nues, à travers la microscopie optique et/ou électronique à balayage pour les différentes conditions de traitement et de ses corrélations avec les propriétés mécaniques *i.e.* filiation de dureté. Des analyses chimiques par microsonde de Castaing seront conduites pour déterminer les profils d'enrichissement en carbone et en azote obtenus. Les profils mesurés seront comparés aux profils simulés avec les logiciels *Thermocalc 3.0.1* et *Dictra*. Les simulations prendront en compte les principaux éléments d'alliage pour chaque nuance.

3 Synthèse de la Revue Bibliographique

3.1 Métallurgie et Procédés

Les traitements thermochimiques sont de traitements de matériaux métalliques dans des milieux gazeux réactifs le plus souvent comprenant l'application d'énergie sous forme thermique permettant la modification partielle de leur composition chimique en surface¹. La modification de la composition de surface est assurée par le transfert diffusionnel de matière entre le gaz et le métal, ce qui n'est possible que lorsque l'on a une différence de potentiel chimique entre les constituants de l'atmosphère et la microstructure du matériau traité². Ces traitements sont largement employés dans l'industrie pour modifier les propriétés de surface des d'alliages. La nitruration, la cémentation, la nitrocarburation, la carbonitruration, la boruration, etc, font partie des traitements thermochimiques

Dans le but d'établir un état de l'art des traitements de cémentation et de carbonitruration, une revue bibliographique des travaux et tout d'abord les travaux de thèse sur ces domaines a été réalisée. Parmi les travaux recensés, une attention particulière a été portée aux travaux de Yahia³ et de Loukachenko⁴. Yahia³ a conduit des expériences sur les interactions entre le carbone et l'azote en phase austénitique pour quelques nuances d'aciers faiblement alliées, et notamment l'alliage *27MnCr5*, considéré comme un alliage modèle pour permettre la comparaison avec la nuance *23MnCrMo5* étudiée dans notre cas.

Par ailleurs, Loukachenko⁴ a concentré ses efforts sur la stabilité thermique des couches enrichies à forte teneur en azote. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir de la nitruration à basse température d'une nuance contenant chrome, molybdène et vanadium, à savoir l'acier *32CrMoV13*. Une nuance similaire *32CrMoV5* mais contenant une plus faible teneur en Cr n'a pas eu la même réponse, ce qui a été attribué à une

précipitation moins importante des nitrures. Comme alternative à la solution proposé pour l'application visée, la cémentation de l'alliage $15NiMoCr10$ (de certaine façon comparable à la nuance $16NiCrMo13$ étudié ici) a aussi été conduite. Il a été montré que pour rester stable à $300^{\circ}C$, cet alliage doit être modifié par du silicium. Il n'est pas donc prévu que le procédé développé au cours de cette thèse puisse produire des couches thermostables avec des conditions similaires à celles employées par Loukachenko⁴. Une description métallurgique des phases prévues pour la nuance $23MnCrMo5$ peut être réalisable à partir des résultats de Loukachenko⁴ pour l'alliage $27MnCr5$.

La poursuite des investigations métallurgiques des alliages ici étudiés sera conduite en s'appuyant sur des simulations thermodynamiques au moyen du logiciel Thermocalc et de ses bases de données. Il faut encore citer aussi les travaux de Gorockiewicz⁵, Khan⁶ et Graf⁷ qui ont apporté des contributions importantes et que l'on a consigné dans la revue bibliographique de ce travail de thèse.

3.2 Cinétique de Pyrolyse

Les fondements de la cinétique chimique sont décrits par Atkins et de Paula⁸. À partir des équations de vitesse des réactions élémentaires et en connaissant les coefficients stoechiométriques des réactions, les vitesses de formation et/ou de consommation des espèces présentes peuvent être déterminées^{8,9}. Cela produit un système d'équations différentielles couplées qui peuvent présenter un écart très important entre leurs temps caractéristiques relatifs à des échelles temporelles très diverses, ce que l'on appelle en cas échéant un *système d'équations différentielles rigide*¹⁰. La solution numérique d'un tel système demande souvent l'emploi d'une méthode implicite avec un pas temporel adaptatif pour minimiser les efforts, améliorer la précision et permettre la convergence¹⁰. Typiquement la solution d'un système rigide de cinétique chimique couplé à l'hydrodynamique est limitée aux cas 0-D et 1-D idéaux.

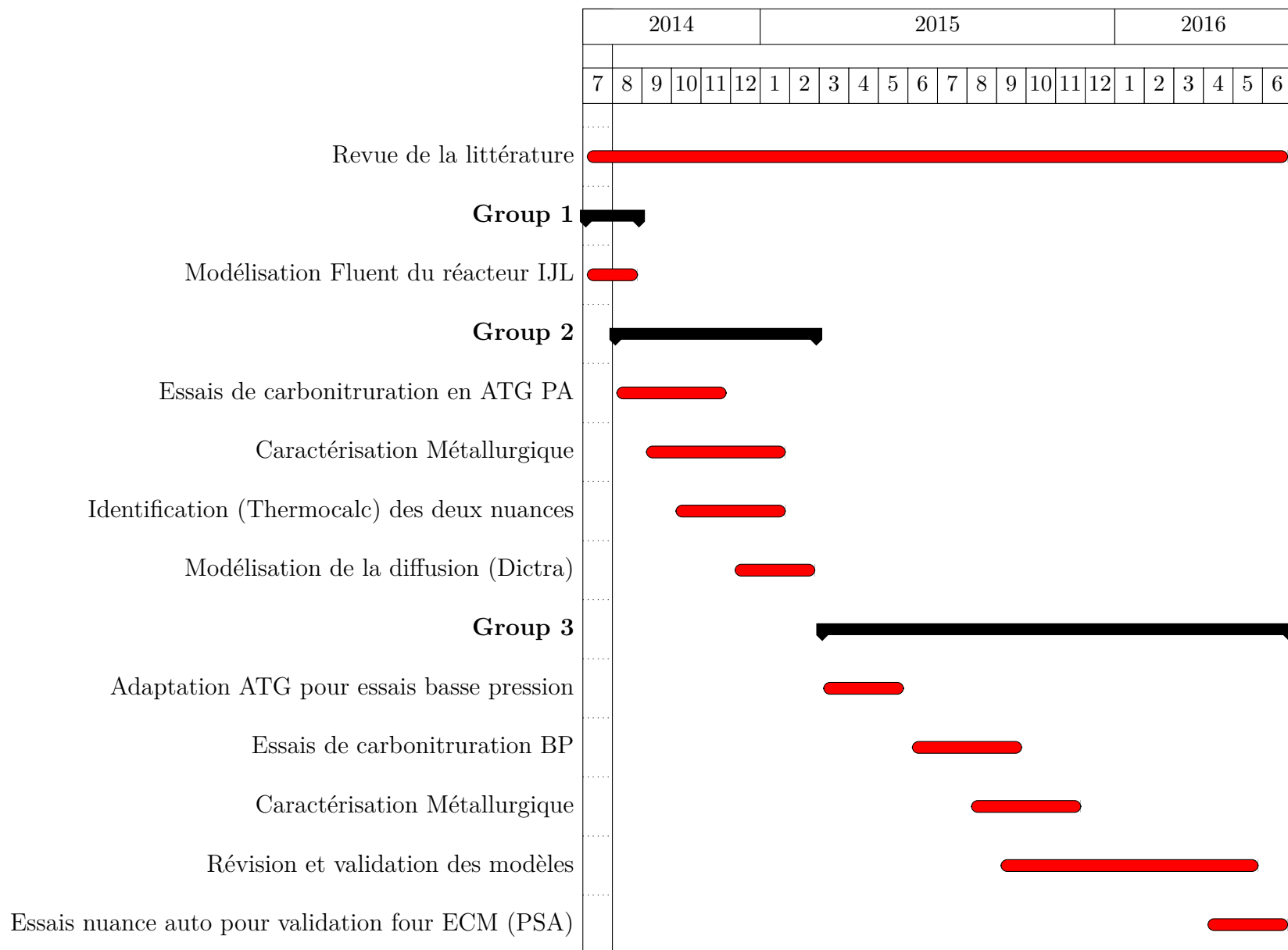
Du à l'effort numérique requis pour établir la solution de systèmes cinétiques élémentaires en 2-D ou en 3-D, un modèle simplifiée (dit modèle global) développé par Graf⁷ et employé avec succès par Khan⁶ sera utilisé pour la modélisation de la pyrolyse de l'acétylène pendant la cémentation. Pour la partie de nitruration du traitement de carbonitruration, le modèle global de Dirtu¹¹ sera employé dans un premier temps. En fonction des résultats des mesures et des simulations, de nouveaux modèles globaux seront développés si nécessaire selon les méthodes présentées par Turányi¹² et/ou Coles¹⁰.

4 Résultats

Durant ce premier quart de thèse, les activités suivantes ont été conduites :

- a. Revue de la littérature :
 - Procédés Thermochimiques et Métallurgie ;
 - Cinétique chimique de décomposition homogène de C_2H_2 et de NH_3 .
- b. Détermination de la limite de solubilité en carbone et en azote pour les aciers étudiés dans la plage de température d'intérêt (870 à 920°C) avec *Thermocalc*.
- c. Mise au point du modèle hydrodynamique du réacteur avec *Ansys Fluent*.
- d. Préparation d'une base de données des propriétés thermo- et hydrodynamiques pour les espèces considérées dans les modèles de pyrolyse employées.
- e. Étalonnage du système de chromatographie en phase gazeuse pour la mesure de quelques hydrocarbures liés à la pyrolyse de C_2H_2 .
- f. Analyse des produits de décomposition homogène du C_2H_2 et étude expérimentale de l'influence de H_2 dans la décomposition homogène de C_2H_2 .

5 Planification



Références

1. V. Chiaverini, *Aços e Ferros Fundidos*. ABM, 6th ed., 1988.
2. G. E. Totten, ed., *Steel Heat Treatment : Metallurgy and Technologies*. Taylor and Francis, 2006.
3. M.-S. Yahia, *Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
4. N. Loukachenko, *Mise au point de surfaces résistant à des sollicitations de roulement - Glissement sous des pressions de contact élevées de 2,5GPa et jusqu'à 300 °C. Applications aux engrenages et aux transmissions par courroies*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
5. R. Gorockiewicz, "The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels," *Vacuum*, vol. 86, pp. 448–451, 2011.
6. R. U. Khan, *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
7. F. Graf, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
8. P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, 8th ed., 2006.
9. R. J. Kee, M. E. Coltrin, and P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow : Theory and Practice*. Wiley, 2003.
10. T. M. K. Coles, "Model simplification of chemical kinetics systems under uncertainty," Master's thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2011.
11. D. Dirtu, L. Odochian, A. Pui, and I. Humelnicu, "Thermal decomposition of ammonia. n_2h_4 - an intermediate reaction product," *Central European Journal of Chemistry*, 2006.
12. T. Turányi and T. Bérces, "Reaction rate analysis of complex kinetic systems," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 21, pp. 83–99, 1989.
13. C. Jaoul, *Etude par thermogravimétrie d'un procédé de nitrocarburation des aciers assisté par une post-décharge micro-ondes dans des mélanges $N_2 - CH_4$ et $Ar - N_2 - H_2 - C_3H_8$. Diagnostic optique et modélisation de l'interaction gaz-surface*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.