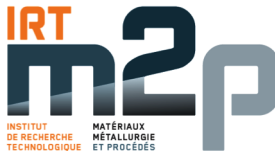




Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN



Modélisation de la Carbonitruration des Alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5



Walter Dal'Maz Silva
5 novembre 2014



Jacky DULCY

Ingénieur de Recherche, IJL, Nancy

Co-directeur de Thèse

Thierry BELMONTE

Directeur de Recherche, IJL, Nancy

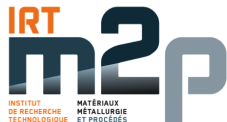
Directeur de Thèse



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

- 1 Introduction
- 2 Fondements Théoriques et Revue Bibliographique
- 3 Démarches à la Pression Atmosphérique
- 4 Pyrolyse des Atmosphères Hydrocarbures
- 5 Prochaines Démarches
- 6 Références



Introduction



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Défi

Développement des matériaux d'ingénierie combinant ténacité et résistance à l'usure.

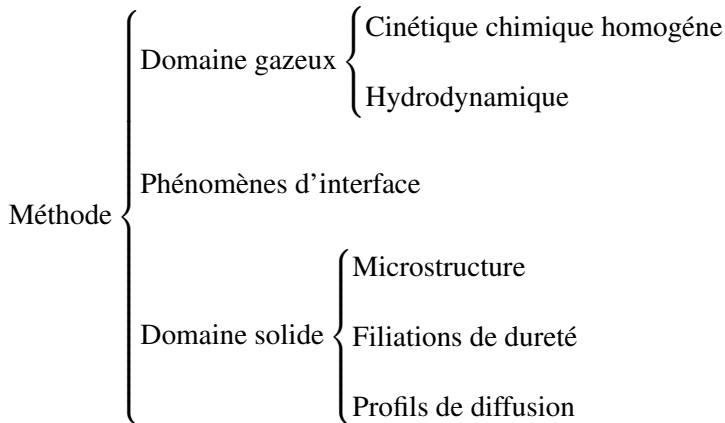
But

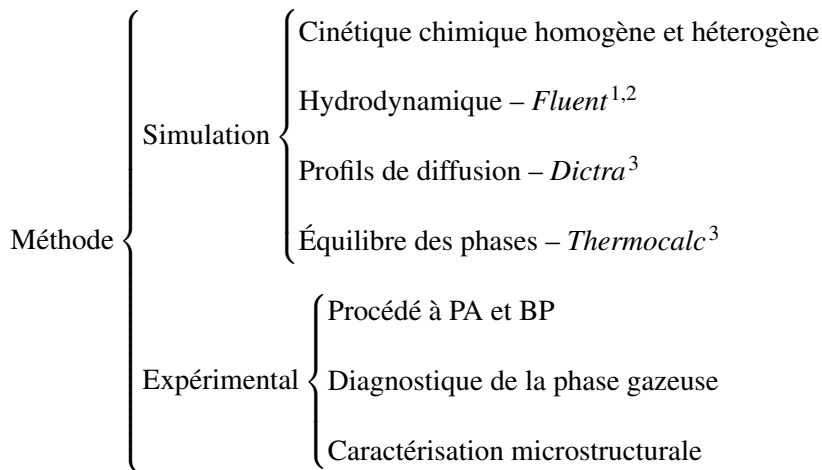
Contribuer à la compréhension des phénomènes régissant la carbonituration à partir d'hydrocarbures et ammoniac (NH_3) des aciers faiblement alliés.

Carbonituration

Traitement thermochimique par diffusion de carbone et de l'azote en phase austénitique. Le procédé de carbonituration des alliages 23Mn-CrMo5 et 16NiCrMo13 est étudié en ce qui concerne au domaine gazeux et solide.

- ▶ Compréhension des effets de l'hydrodynamique et de la cinétique chimique (homogène et hétérogène) dans le transfert de masse gaz-solide lors de la carbonitruration employant hydrocarbures comme source de carbone et ammoniac pour l'azote, visant rendre possible que l'étape limitant du procédé soit le transport à l'état solide.
- ▶ Les résultats des calculs et expériences doivent être tels qu'ils rendent possible le transfert de connaissances de la recherche au niveau industriel.
- ▶ Le procédé adopté doit permettre l'obtention d'une qualité métallurgique propre aux études de base à réaliser et donc, aux applications attendues.







Fondements Théoriques et Revue Bibliographique



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN



Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Procédés Thermochimiques Gazeux



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Le mécanisme global d'un procédé thermochimique par voie gazeuse se décompose en trois étapes principales⁴ dont :

- ▶ le transport des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier, y compris par les cinétiques chimique et de diffusion dans le gaz et l'hydrodynamique du système,
- ▶ les réactions physico-chimiques et chimiques à la surface de l'acier et
- ▶ le transport à l'état solide des atomes produits par la réaction hétérogène.

Atmosphères en Équilibre Thermodynamique

Faible couplage cinétique-hydrodynamique et l'enrichissement des surfaces peut être contrôlé en connaissant les expressions des équilibres gaz-solide.

Exemple^{4,17}

Cémentation conduite avec l'atmosphère $\text{CO} + \text{H}_2$.

Atmosphères hors Équilibre Thermodynamique

L'écoulement joue un rôle sur le contrôle du procédé ; deux situations sont possibles :

- ▶ pseudo-équilibre vis-à-vis du temps de séjour et
- ▶ cinétique de pyrolyse rapide empêchant l'approche de pseudo-équilibre.

Exemple de pseudo-équilibre

Nitruration gazeuse conduite à l'aide de l'ammoniac NH_3 ^{5,7,16}.

Exemple complètement hors équilibre

Cémentation à partir de l'acétylène C_2H_2 ^{8,9,11}.



Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Transport de Matière à l'État Solide



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

La théorie classique de la diffusion est formé par les deux Lois de Fick :

Première Loi de Fick¹⁰ – Le flux

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (1)$$

Deuxième Loi de Fick¹⁰ – Le bilan de matière

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \right) \quad (2)$$

Sous cette forme énoncé on reste limité aux systèmes binaires pour un traitement rigoureux du problème, lesquels possèdent souvent des solutions analytiques.

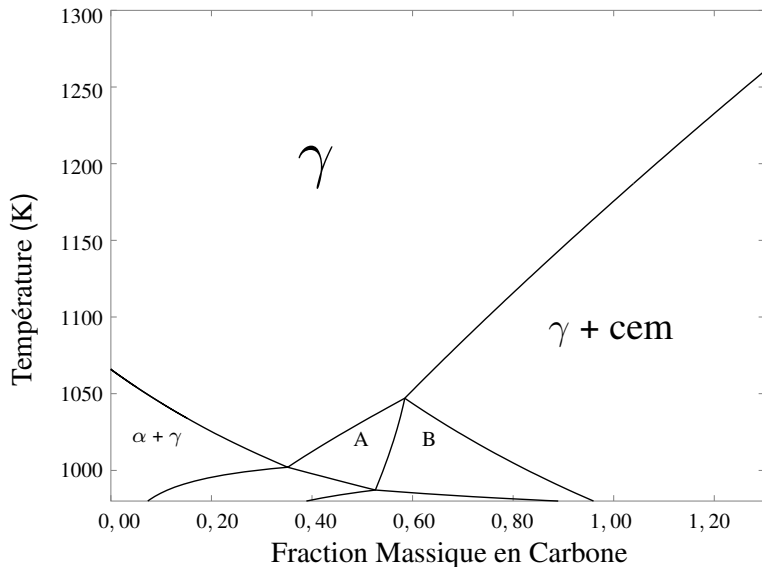
Généralisation d'Onsager¹⁴

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L'_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (3)$$

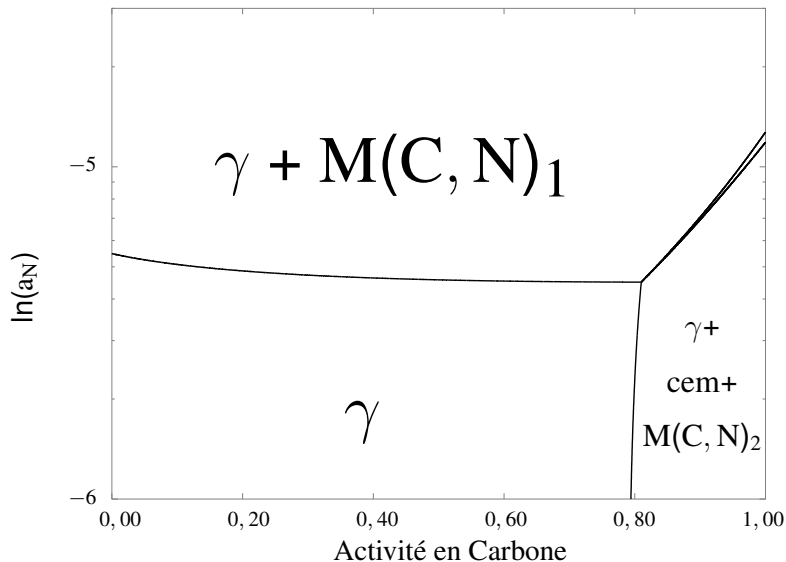
Le logiciel *Dictra*³ qui est utilisé pour les simulations de diffusion en systèmes multi-composants dans ce travail s'en sert de cette généralisation. Le traitement la diffusion multi-composant se fait 1-D et le logiciel s'en sert aussi des bases de données de *Thermocalc*³ pour le calcul des facteurs thermodynamiques employés dans la détermination des coefficients de diffusion³.

Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Diagrammes d'Équilibre : Thermocalc

Diagramme Pseudo-Binaire – 16NiCrMo13



Coupe Isophlète – 16NiCrMo13 à 1143K





Fondements Théoriques et Revue Bibliographique: Métallurgie des Aciers Faiblement Alliés



Institut Jean Lamour

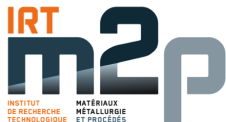
PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

De manière assez concise les données de la littérature montrent que :

- ▶ Les traitements de cémentation et carbonitruration des aciers faiblement alliés au Cr, Ni et Mo conduisent à une stabilisation importante de l'austénite après trêmpé,
- ▶ le traitement de passage par le froid ($N_{2(lq.)}$ à 173K) est typiquement efficace pour la transformation de l'austénite résiduel en martensite,
- ▶ l'approche de Koistinen¹² reste valable pour l'influence de l'azote dans la transformation martensitique des aciers faiblement alliés¹⁷,
- ▶ pendant le revenu les principaux carbures à se former sont du type $M_{23}C_6$ et M_3C ,

... continue :

- ▶ le(s) étape(s) de nitruration pendant la carbonitruration conduisent à la formation des nitrures du type MN en présence de chrome,
- ▶ le Si ajouté intentionnellement peut réduire la cinétique de précipitation des carbures incohérents lors du revenu, favorisant l'obtention des profils de plus haute dureté,
- ▶ et la présence des éléments d'alliage minimise les interactions répulsives entre C et N en diffusion dans l'auténite, ce qui est non négligeable pour le fer pur.



Demarches à la Pression Atmosphérique

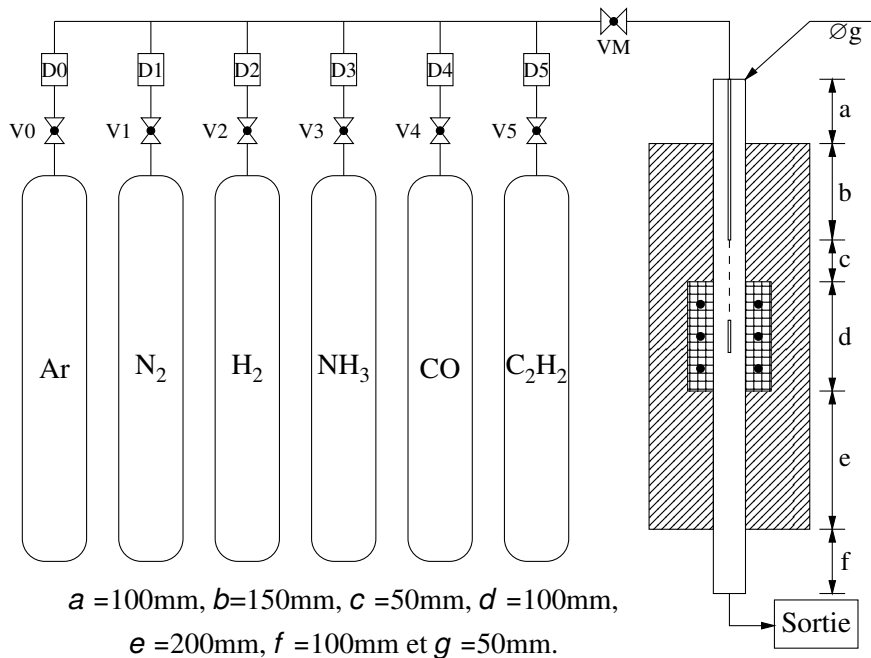


Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Le système expérimental employé est composé de :

- ▶ un réacteur tubulaire avec une zone chaude d'environ 100mm présentant un rapport surface-volume de $S/v = 0,8\text{cm}^{-1}$,
- ▶ un système d'alimentation de gaz permettant l'obtention des atmosphères requises,
- ▶ une thermobalance couplée au réacteur pour le suivi de prise de masse des échantillons et
- ▶ un système de chromatographie gazeuse pour le diagnostic des atmosphères pendant les traitements.





Demarches à la Pression Atmosphérique: Hydrodynamique du Réacteur



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Quelques concepts :

- ▶ Le temps de séjour d'un élément de volume d'un gaz hors équilibre thermodynamique dans un réacteur est **la variable régissant l'avancement de sa décomposition thermique**.
- ▶ Le temps de séjour d'un élément de volume de gaz est défini par **l'intervalle qu'il reste dans l'enceinte du réacteur à partir de son injection**.
- ▶ Comme les différentes portions de gaz restent pendant durées différentes dans l'intérieur du réacteur, on définit la distribution de temps de séjour (*DTS*) comme « **la densité de probabilité qu'un volume de gaz reste dans le réacteur dans un intervalle compris entre les temps de séjour t et $t + dt$** ».

DTS

La *DTS* est mesuré en suivant la réponse en tension $I(t_s)$ d'un détecteur FID après l'injection dans un intervalle de temps court d'un volume connu d'un traceur stable. Nous avons utilisé le méthane pour telle finalité.

Cela nous conduit à :

$$E(t_s) = \frac{I(t_s)}{S} \quad \text{où} \quad S = \int_0^{\infty} I(t_s) dt_s \quad (4)$$

Le temps moyen de séjour dans un réacteur pour un ensemble de conditions thermiques et hydrodynamiques fixés est donc :

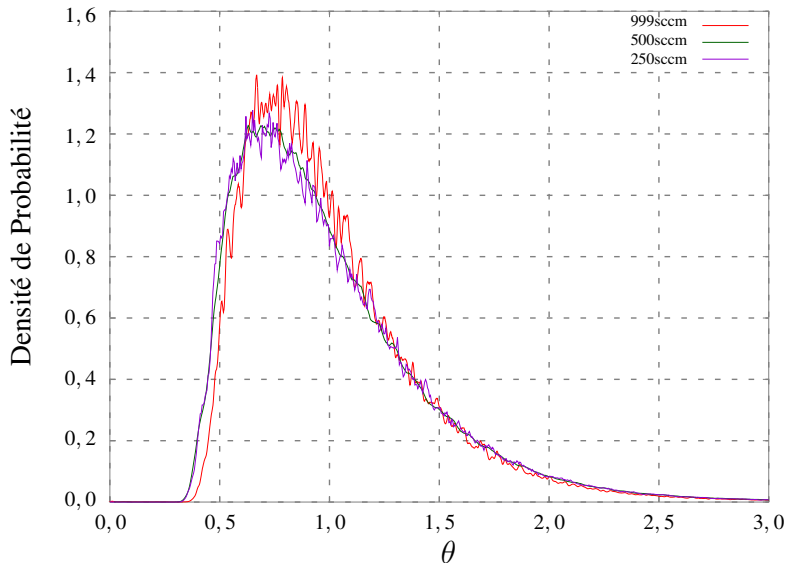
$$t_m = \int_0^{\infty} t_s \cdot E(t_s) dt_s \quad (5)$$

Le comportement de mélange des différents réacteurs (ou ensemble de conditions pour un réacteur) ne peuvent pas être comparés directement. On introduit le temps réduit $\theta = t/\tau$, où τ note le temps moyen théorique nécessaire à la traversée du volume du réacteur considéré. Comme ce valeur est de complexe obtention dans la pratique, on le substitue par t_m calculé à partir des données expérimentales et ont peut écrire :

$$E(\theta) = t_s \cdot E(t_s) \quad \text{et} \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad (6)$$

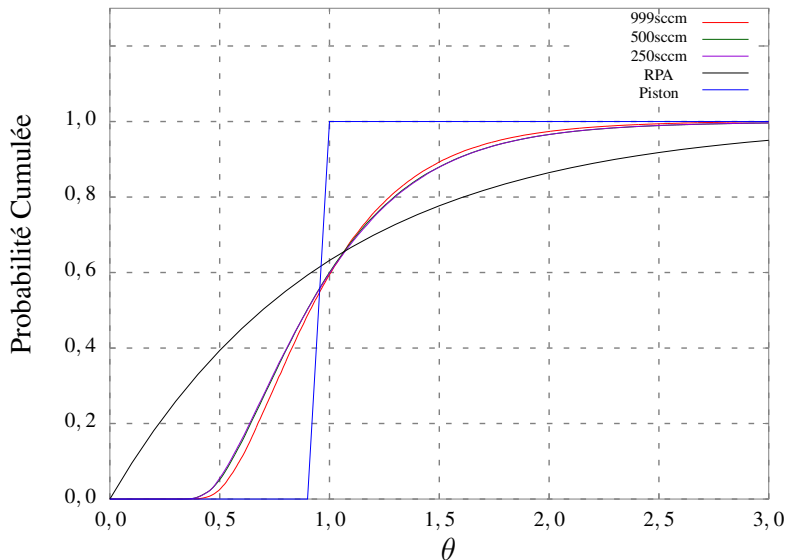
Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour intégrée



Comportement Hydrodynamique du Réacteur

Distribution du temps de séjour

Tableau: Comparaisons entre t_m et τ .

Condition	T (K)	Débit	t_m	σ	τ_{rpa}
Non-chargé	1173	250	466	187	330
Non-chargé	1023	500	250	112	165
Non-chargé	1173	500	217	98	165
Non-chargé	1173	1000	136	61	83
Chargé	1023	500	254	109	165
Chargé	1173	500	241	103	165
Chargé	1173	1000	127	62	83



Demarches à la Pression Atmosphérique: Chromatographie en Phase Gazeuse



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Chromatographie

Méthode d'analyse permettant la séparation de composants dans un mélange. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la différence de concentration d'équilibre entre les composants de deux phases non-miscibles.

Chromatogramme

Un détecteur est placé à la sortie du système de chromatographie permettant la détection des espèces en fonction du temps. Le diagramme donnant l'intensité du signal mesuré en fonction du temps est appelé chromatogramme. L'identification d'un composant dans le chromatogramme est réalisée par comparaison.

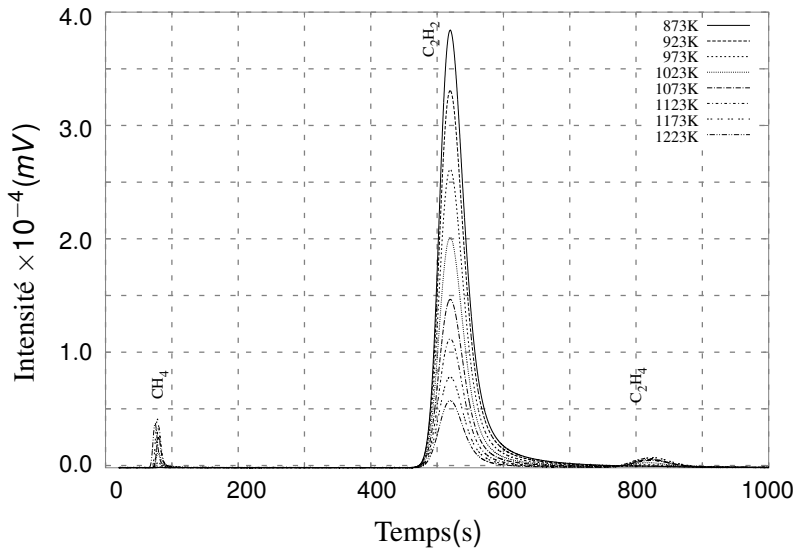
La méthode présente trois inconvénients principaux¹⁵ :

- ▶ le processus n'est pas très rapide,
- ▶ l'identification absolue n'est pas possible,
- ▶ l'interaction entre l'échantillon et la phase stationnaire peut donner lieu à des modifications physico-chimiques.

▶ Étalonnage

Chromatographie en Phase Gazeuse

Acquisition de Données



L'emploi de la méthode vise

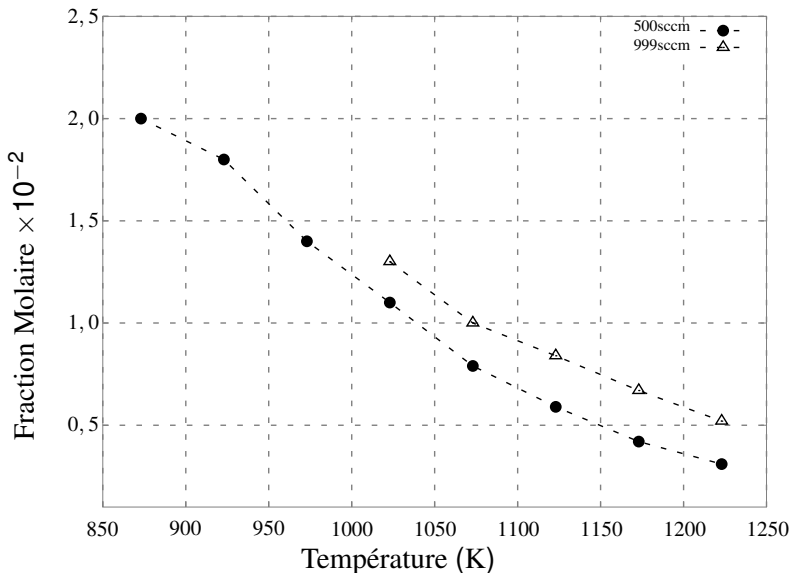
- ▶ premièrement, à fournir des résultats pour la validation des modèles développés et
- ▶ deuxièmement, à fournir des indications sur les mécanismes de surface régissant les traitements évalués.

La première série d'expériences a été conduite avec :

- ▶ le réacteur non-chargé,
- ▶ en employant N_2 comme gaz porteur, et
- ▶ températures dans la plage [873 - 1223K]

Chromatographie en Phase Gazeuse

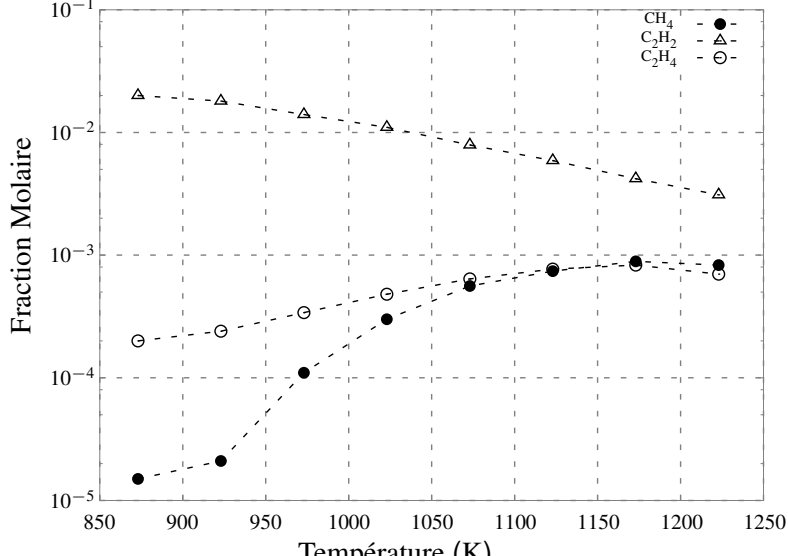
Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi du C_2H_2



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène : Suivi des Produits

500cm³.min⁻¹



Chromatographie en Phase Gazeuse

Pyrolyse de l'Acétylène

Les mesures par chromatographie montrent que :

- ▶ pour une température donnée, un débit plus important diminue le taux de conversion de l'acétylène,
- ▶ cela va à l'encontre aux *DTS*'s mesurés et ses respectifs temps moyens de séjour ; ▶ DTS
- ▶ en dessous de 873K la décomposition de l'acétylène est négligeable ;
- ▶ les produits mesurés CH_4 et C_2H_4 se trouvent en concentrations relatifs en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature^{11,13} ;
- ▶ à environ 1150-1200K les produits se trouvent dans un maximum, condition à partir de laquelle autres espèces non-mesurés sont produites en quantités plus importantes.



Demarches à la Pression Atmosphérique: Traitements Thermochimiques



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Traitements Thermochimiques

Atmosphères Employées

Tableau: Atmosphère carburante.

N_2	CO	H_2	T_r^4	Débit Total
40%	20%	40%	-15 C	$500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$

Tableau: Atmosphère nitrurante.

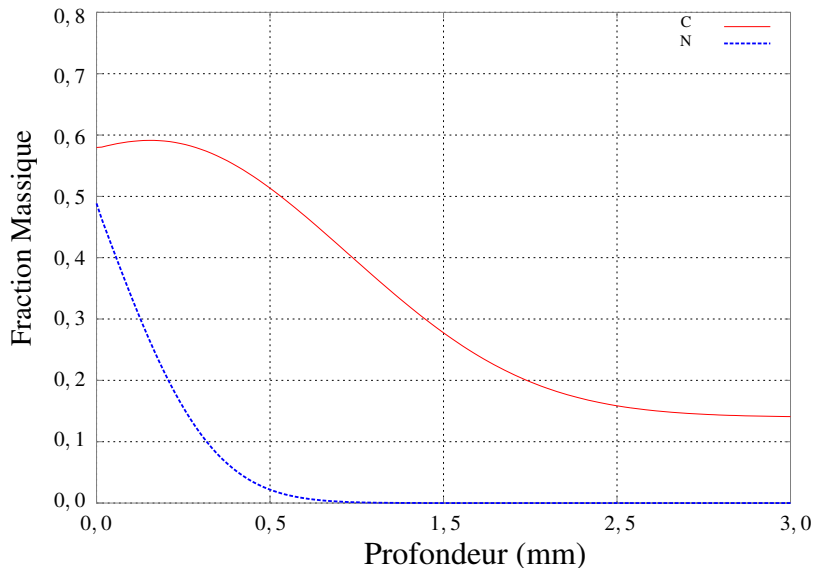
H_2	N_2	NH_3	K_N	Débit Total
72%	24%	4%	x	$415 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$

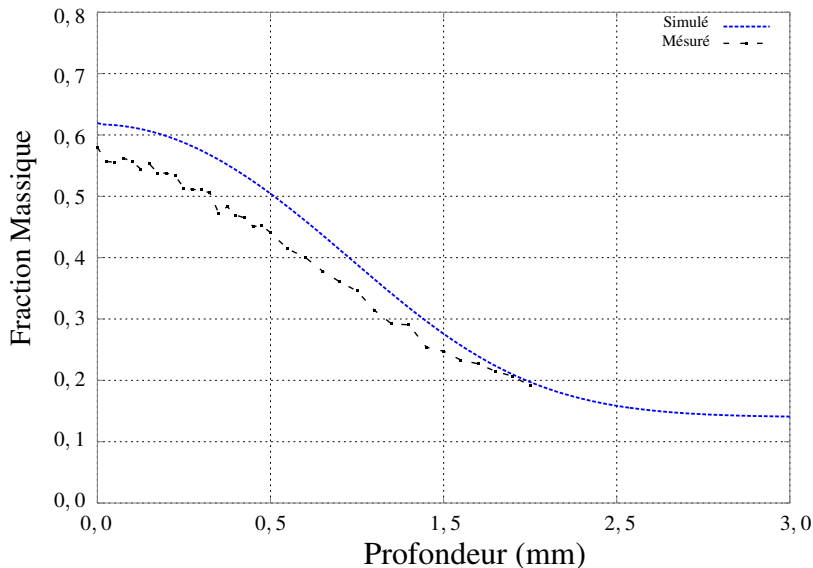
Tableau: Traitements thermochimiques conduits à la pression atmosphérique pour la nuance 16NiCrMo13.

	Enrichissement en carbone	Diffusion de carbone à Flux Nul	Enrichissement en azote
Carbonitruration	2 heures	1 heure	3 heures
Cémentation	2 heures	4 heures	-
Nitruration	-	-	3 heures

Traitements Thermochimiques

Profils de Diffusion Visés – 16NiCrMo13





Traitements Thermochimiques

Prise de Masse

Traitements Thermochimiques

Analyse des Microstructures Obtenues

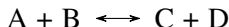
Traitements Thermochimiques

Filiations de Dureté

Pyrolyse des Atmosphères Hydrocarbures

Pyrolyse des Atmosphères Hydrocarbures: Processus en Phase Gaz

Soit une réaction du type :



À partir de la loi d'action de masse on peut montrer que les taux de réaction peuvent être exprimés par :

$$R = k_f c_A c_B - k_b c_C c_D \quad \text{où} \quad k_b = \frac{k_f}{K_c} \quad (7)$$

Ou dans le cas plus général dans un système contenant N_S espèces :

$$R_m = k_{f,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu'_{l,m}} - k_{b,m} \prod_{l=1}^{N_S} c_l^{\nu''_{l,m}} \quad (8)$$

Pour une espèce dans que participe dans un système contenant N_R réactions simultanées, son bilan de production/consommation est donnée par :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} q_m = \sum_{m=1}^{N_R} \nu_{i,m} \mathbb{C}_m R_m \quad (9)$$

Ce qui nous permet d'écrire le système d'équations différentielles pour les les fractions massiques Y_i des N_S espèces qui participent des N_R réactions :

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i M_i}{\rho} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{M_i} \frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho} \quad (10)$$

L'ensemble des équations des espèces plus les taux des variables thermodynamiques indépendantes dans le problème cinétique forment un ensemble d'équations simultanées.

Soit \mathbf{g} le vecteur des inconnus d'un système cinétique, comprenant les variables thermodynamiques et les concentrations des espèces.

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \frac{\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n}{h} \Rightarrow \mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \cdot \dot{\mathbf{g}}_{n+1} \quad (11)$$

Les valeurs de $\dot{\mathbf{g}}_{n+1}$ ne sont pas connus par l'instant. On peut les estimer par :

$$\dot{\mathbf{g}}_{n+1} = \dot{\mathbf{g}}_n + \left. \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right|_n \cdot (\mathbf{g}_{n+1} - \mathbf{g}_n) \quad (12)$$

Si l'on arrange ces expressions on obtient :

$$\mathbf{g}_{n+1} = \mathbf{g}_n + h \left[\mathbf{I} - h \cdot \frac{\partial \dot{\mathbf{g}}}{\partial \mathbf{g}} \right]^{-1} \cdot \dot{\mathbf{g}}_n \quad (13)$$

Pyrolyse des Atmosphères Hydrocarbures: Modèle Cinétique Réduit

Tableau: Modèle cinétique simplifié de la pyrolyse de l'acétylène selon Graf⁹.

No.	Réaction	Taux de réaction	A_i	E_i
01	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	$r_1 = k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^{0,36}$	$4.40 \times 10^{+03}$	103.0
02	$1 \text{ C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}_2$	$r_2 = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]^{0,50}$	$3.80 \times 10^{+07}$	200.0
03	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ CH}_4$	$r_3 = k_3 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{0,35} \cdot [\text{H}_2]^{0,22}$	$1.40 \times 10^{+05}$	150.0
04	$2 \text{ CH}_4 \rightarrow 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2$	$r_4 = k_4 \cdot [\text{CH}_4]^{0,21}$	$8.60 \times 10^{+06}$	195.0
05	$1 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ C} + 1 \text{ H}_2$	$r_5 = k_5 \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_2]^{1,90}}{1 + 18 \cdot [\text{H}_2]}$	$5.50 \times 10^{+06}$	165.0
06	$2 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_4\text{H}_4$	$r_6 = k_6 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,60}$	$1.20 \times 10^{+05}$	120.7
07	$1 \text{ C}_4\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_2$	$r_7 = k_7 \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,75}$	$1.00 \times 10^{+15}$	335.2
08	$1 \text{ C}_4\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	$r_8 = k_8 \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]^{1,30} \cdot [\text{C}_4\text{H}_4]^{0,60}$	$1.80 \times 10^{+03}$	64.5
09	$1 \text{ C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ C} + 3 \text{ H}_2$	$r_9 = k_9 \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_6]^{0,75}}{1 + 22 \cdot [\text{H}_2]}$	$1.00 \times 10^{+03}$	75.0

$$[A_i] = (\text{mol}/\text{m}^3)^{\gamma} \text{ s}^{-1}$$

$$[E_i] = \text{kJ}/\text{mol}$$

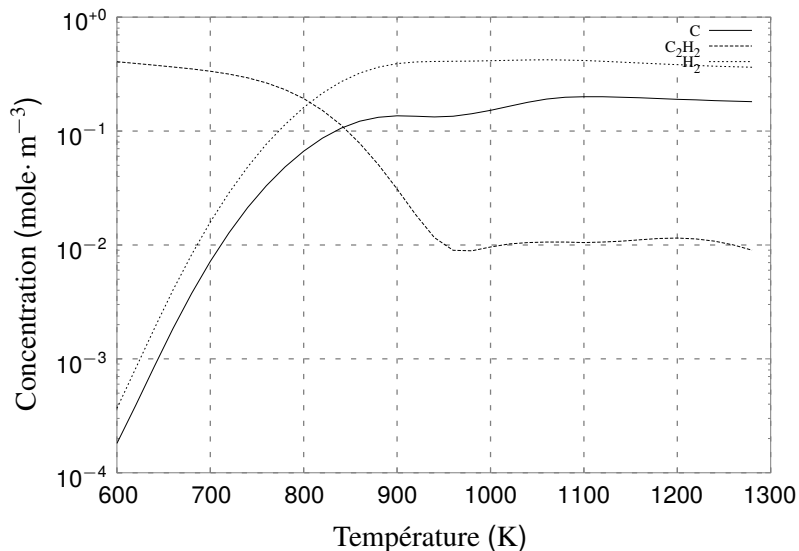
- ▶ Conditions :
 - a. Températures : de 600 à 1280 K ;
 - b. Pression : 101325 Pa ;
 - c. Fraction molaire de C_2H_2 : 0,02 ;
 - d. Intervalle d'intégration : 0 à 500 s ;
 - e. Pas de temps : 0,001 s ;

- ▶ Fractions molaires des autres espèces : $1,0 \times 10^{-6}$

- ▶ Gaz porteur inerte est le complémentaire pour atteindre l'unité.

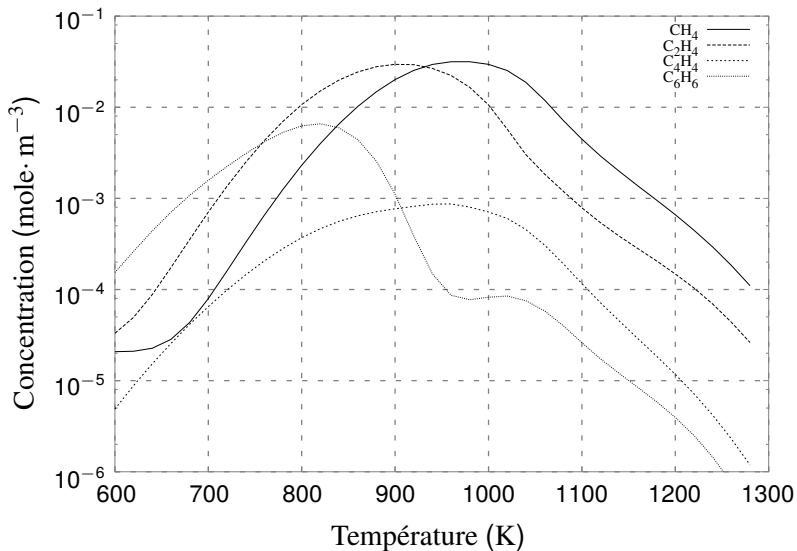
Rôle de la Température

Espèces Majoritaires



Rôle de la Température

Espèces Minoritaires

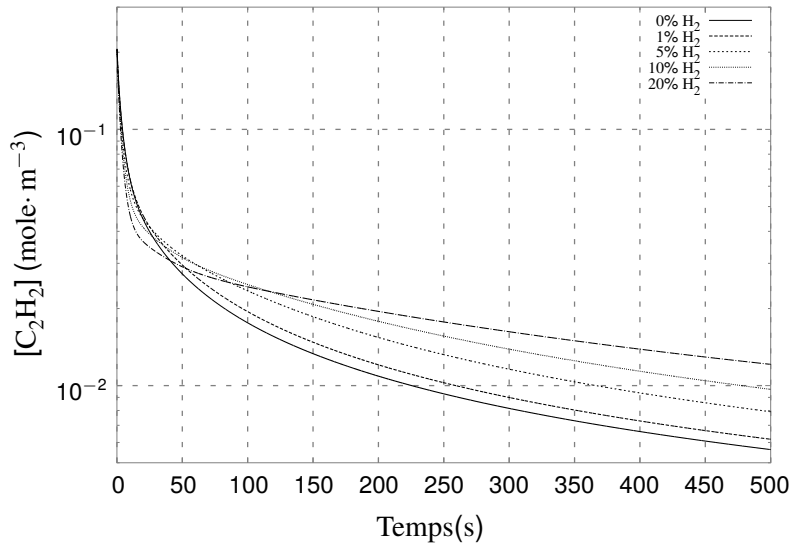


- ▶ Les espèces présentes en plus grande quantité après le C_2H_2 , C et H_2 quand on part d'un mélange contenant 2% molaire d'acétylène sont, en ordre décroissant, le CH_4 , C_2H_4 , C_4H_4 et C_6H_6 .
- ▶ Le H_2 et le C ont leurs concentrations augmentées dans toute la plage de températures étudiée.
- ▶ Le maximum de concentration de ces espèces se situe près de 950K, sauf pour le benzène, qui présente son maximum à 825K environ.
- ▶ À partir de 825K, la concentration de benzène décroît jusqu'à 950K, quand un palier de concentration est établi. Celui continue jusqu'à 1025K, température à partir de laquelle le benzène ne fait que se décomposer.

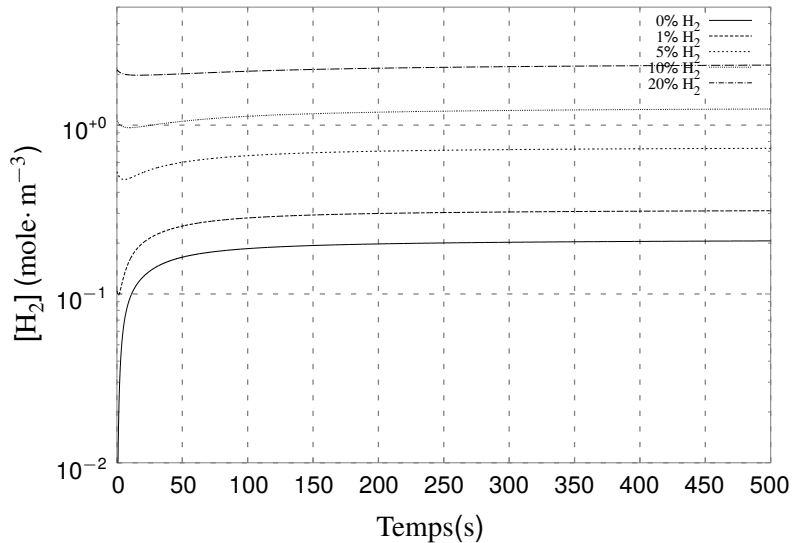
► Conditions :

- a. Température : 1143 K ;
 - b. Pression : 101325 Pa ;
 - c. Fractions molaires de C_2H_2 : 0,02 ;
 - d. Fractions molaires de H_2 : 0,00 à 0,20 ;
 - e. Intervale d'intégration : 0 à 500 s ;
 - f. Pas de temps : 0,001 s ;
- Fractions molaires des autres espèces : $1,0 \times 10^{-6}$
- Gaz porteur inerte est le complémentaire pour atteindre l'unité.

Évolution en Fonction du Temps C_2H_2

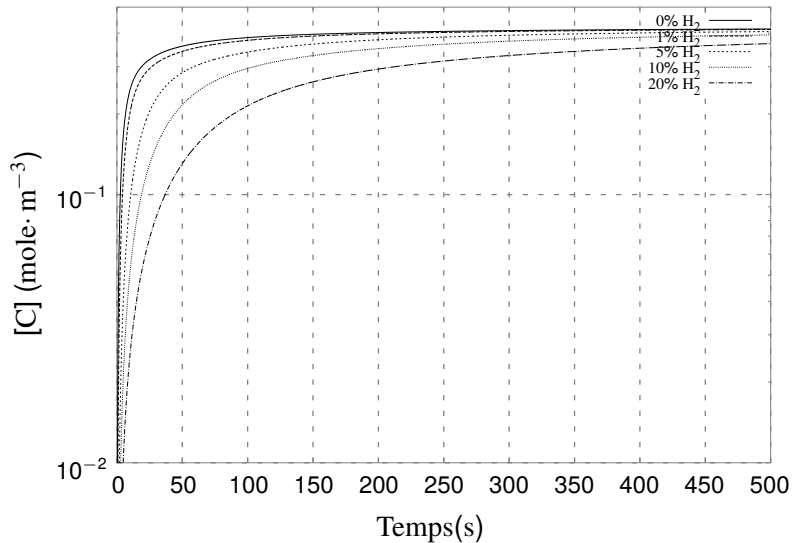


Évolution en Fonction du Temps H₂



Évolution en Fonction du Temps

C

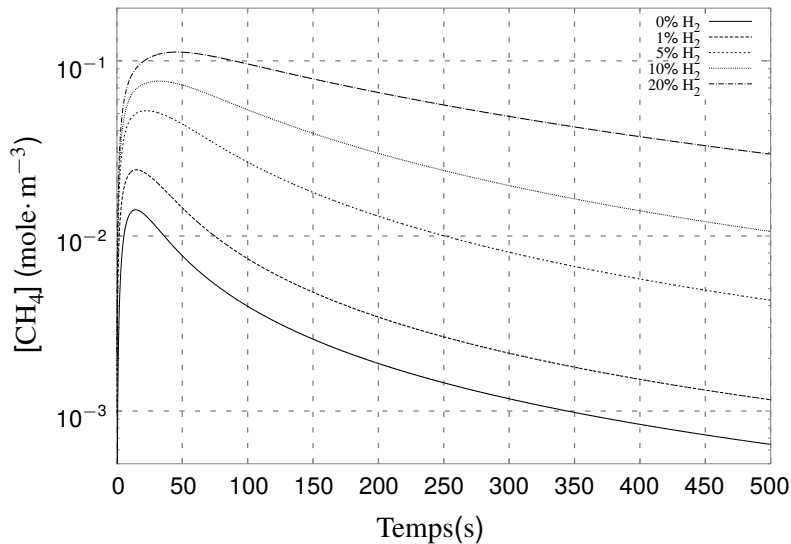


Évolution en Fonction du Temps

Espèces Majoritaires

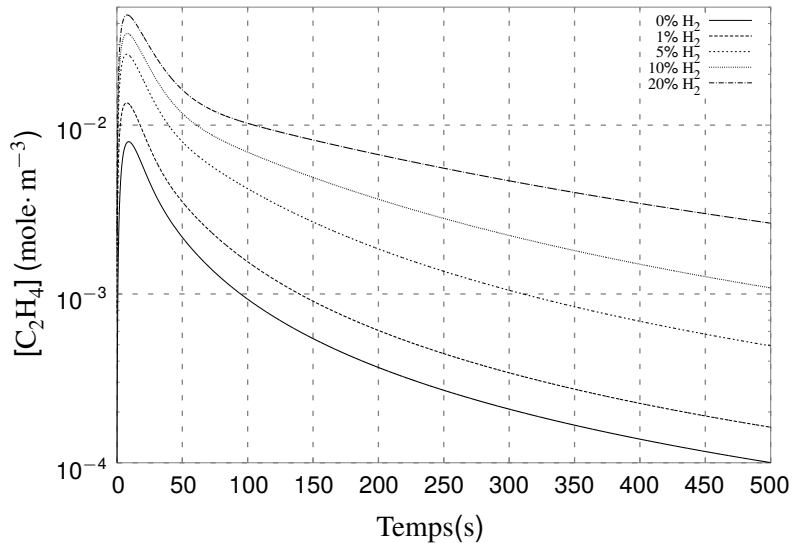
Évolution en Fonction du Temps

CH₄



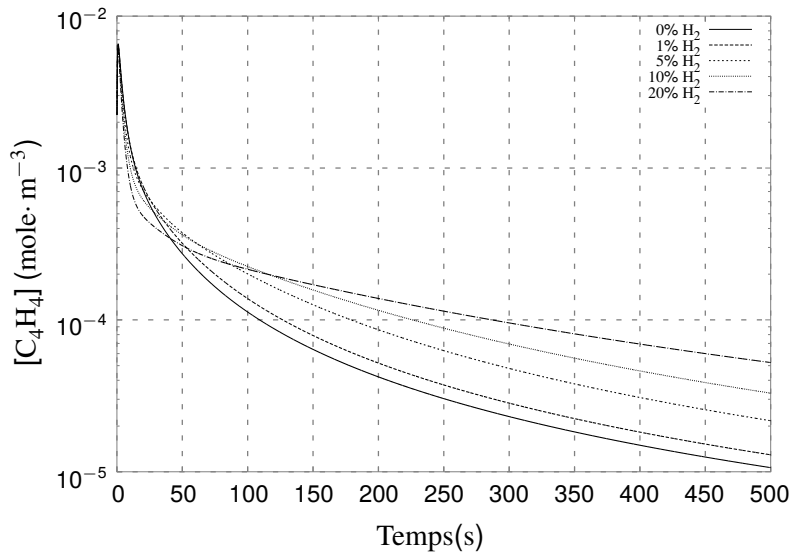
Évolution en Fonction du Temps

C_2H_4

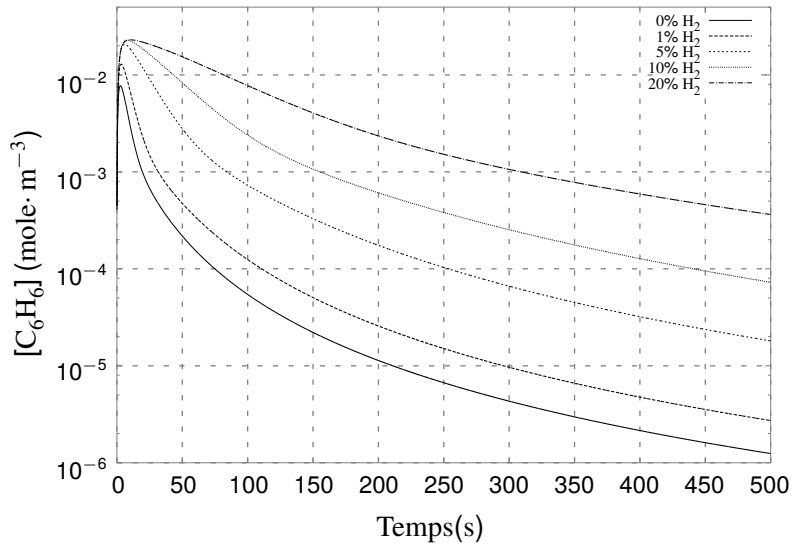


Évolution en Fonction du Temps

C_4H_4



Évolution en Fonction du Temps C_6H_6



Évolution en Fonction du Temps

Espèces Minoritaires



Pyrolyse des Atmosphères Hydrocarbures: Modèles de Mélange



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

Prédiction de Conversion⁶

Modèle de Mélange + *DTS* + Données Cinétiques

Micro-ségrégation complète

Chaque élément de gaz évolue indépendamment dans l'enceinte du réacteur et le produit en sortie est obtenu directement d'une moyenne des évolutions cinétiques pondérées par la *DTS*.

Micro-mélange complète

Le gaz qu'arrive à chaque instant dilue tous les « volumes élémentaires » du réacteur comme dans un *RPA* et le produit en sortie doit être calculé en couplant les équations cinétiques à la *DTS*.

Modèle de micro-ségrégation complète :

$$\langle C_i \rangle = \int_0^\infty C_i(t) E(t) dt \quad (14)$$

Modèle de micro-mélange complète :

$$\frac{dC_i}{d\lambda} = -\omega_i + (C_i(t) - C_{i,0}) \frac{E(\lambda)}{1 - F(\lambda)} \quad (15)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = - \left[-\omega_i + (C_i(t) - C_{i,0}) \frac{E(t_{max} - t)}{1 - F(t_{max} - t)} \right] \quad (16)$$

Tableau: Comparaison entre mesures expérimentales et simulations pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
Mesuré	$? \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
C.S.	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$
M.C.	$1,6 \times 10^{-2}$	3.4×10^{-4}	2.3×10^{-3}	1.0×10^{-4}

En supposant un réacteur homogène en température par tranches L_j , l'apporte de chaque tranche au produit en sortie se donne par :

$$F_j = \frac{L_j}{\sum_{k=1}^{N_z} L_k} \quad (17)$$

L'intégration considère que chaque tranche possède une *DTS* équivalente et à l'aide du modèle de micro-ségrégation complète on obtient :

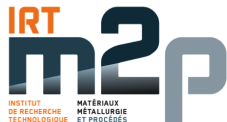
$$\langle C_i \rangle = \sum_{j=1}^{N_z} F_j \int_0^{\infty} C_i(t) E(t) dt \quad (18)$$

Utilisation des Données de *DTS*

Réacteur avec Profil de Température

Tableau: Comparaison entre mesures expérimentales et simulation cinétique intégrée à la *DTS* avec une distribution hypothétique de température pour un débit de $500\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$. Dans cette simulation $\Delta T = 20\text{K}$, $L_e = 50\text{mm}$, $L_c = 60\text{mm}$ et $L_d = 100\text{mm}$.

	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4
Mesuré	$? \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$
S.D.	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$



Prochaines Démarches

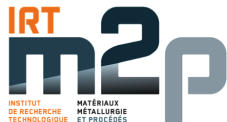


Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

- ▶ Solution du modèle cinétique détaillé de pyrolyse de l'acétylène,
- ▶ investigation expérimental des mécanismes de surface de décomposition/formation des hydrocarbures à pression atmosphérique,
- ▶ investigation des atmosphères hydrocarbures à basse pression,
- ▶ suivi de prise de masse des échantillons métalliques avec différentes atmosphères hydrocarbures à basse pression,
- ▶ investigation de la réponse métallurgique des alliages étudiés,
- ▶ mise au point du modèle cinétique-hydrodynamique avec *Fluent*^{1,2}.

**MERCI DE VOTRE
ATTENTION !**



Références



Institut Jean Lamour

PENSER LES MATÉRIAUX DE DEMAIN

1. 2012, *ANSYS FLUENT Theory Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
2. 2012, *ANSYS FLUENT User's Guide*, ANSYS Inc., Canonsburg, PA, USA.
3. ANDERSSON, J.-O., T. HELANDER, L. HÖGLUND, P. SHI et B. SUNDMAN. 2002, « Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science », *CALPHAD*, vol. 26, n° 2, p. 273–312.
4. DULCY, J. et M. GANTOIS. 2007, « Théorie des traitements thermochimiques — cémentation. carburation », *Techniques de l'Ingénieur*.
5. DULCY, J. et M. GANTOIS. 2012, « Formation et durcissement de la couche de diffusion en nitruration et nitrocarburation — systèmes fer-chrome-azote et fer-chrome-azote-carbone », *Techniques de l'Ingénieur*.

6. FOGLER, H. S. 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall International Series in Physical and Chemical Engineering Sciences.
7. GINTER, C. 2006, *Influence des Éléments d'Alliage sur les Mécanismes de Nano-précipitation et sur les Mécanismes de Durcissement d'Alliages Modelès (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'Aciers Industriels Nitrurés*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
8. GOROCKIEWICZ, R. 2011, « The kinetics of low-pressure carburizing of low alloy steels », *Vacuum*, vol. 86, p. 448–451.
9. GRAF, F. 2007, *Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).

10. GUIRALDENQ, P. 1994, « Diffusion dans les métaux », *Techniques de l'Ingénieur*.
11. KHAN, R. U. 2008, *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*, thèse de doctorat, Universität Karlsruhe (TH).
12. KOISTINEN, D. P. et R. E. MARBURGER. 1959, « A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels », *Acta Metallurgica*.
13. NORINAGA, K., O.DEUTCHMANN et K. J. HÜTTINGER. 2006, « Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons », *Carbon*, vol. 44, p. 1790–1800.
14. ONSAGER, L. 1931, « Reciprocal relations in irreversible processes. i. », *Physical Review*, vol. 37, p. 405–426.

15. ROUESSAC, F. et A. ROUESSAC. 2007, *Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2^e éd., Wiley.
16. SLYKE, J. et T. ERICSSON. 1981, « A study of reactions occurring during the carbonitriding process », *Journal of Heat Treating*, vol. 2, p. 3–19.
17. YAHIA, M.-S. 1995, *Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

- ▶ Le signal fourni par le détecteur FID est proportionnel à la fraction molaire de la substance mesuré : $U_i \propto x_i$
- ▶ La concentration initiale de la substance à étalonner est :

$$x_{i,0} = \frac{V_{i,inj}}{V_{bal}} \quad (19)$$

- ▶ L'équation de dilution idéal dans un « RPA » est :

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x \quad (20)$$

d'où on obtient :

$$\ln x_i(t) = \ln x_{i,0} - kt \quad (21)$$

- ▶ Si l'on prenne le logarithme naturel du signal U_i et on le trace en fonction du temps de prélèvement de l'échantillon on observe que $\ln U_i(t) = \ln U_{i,0} - k_{exp}t$.
- ▶ Pour que la dépendance linéaire entre U_i et x_i reste valable il faut faire $k_{exp} \equiv k$. Ainsi on détermine expérimentalement la ratio $k_{exp} = Q/V$.
- ▶ En posse de cette valeur k_{exp} , on calcule $\ln x_i(t) = \ln x_{i,0} - k_{exp}t$.
- ▶ Maintenant l'on trace U_i mesuré contre x_i calculé, on obtient une droite dont la pente est le coefficient d'étalonnage désiré.

Chromatographie en phase gaz

Étalonnage

