

ÉTUDE DE DÉFAUT TROUVÉ DANS DES TUBES CENTRIFUGÉS DE STELLITE 6B. Projet de fin d'études.



Alejandro VILLAR ECHEVERRÍA
Étudiant d'Ingénierie Industrielle
Dirigé par M. Yves BIENVENU

Juin 2014

REMERCIEMENTS / AGRADECIMIENTOS.

Premièrement, je voudrais remercier M. Bienvenu pour sa coopération, être toujours disponible, me donner ce projet et m'avoir offert différents points de vue quand il fallait résoudre un problème. De même, mes remerciements au personnel du centre de matériaux d'Évry, qui a toujours été prêt à m'aider à effectuer toutes les opérations nécessaires. Je voudrais aussi remercier M. Torralba et l'École des Mines pour m'avoir donné la possibilité d'achever mes études à Paris.

De même, ma gratitude à la société MICROSTEEL pour leur excellent accueil et gentillesse me donnant la possibilité de développer ce projet avec eux, et tout particulièrement à M. Bertrand et à M. Giraud, qui m'ont permis d'évaluer in situ les différentes lignes d'action de l'entreprise, sa façon de travailler et son expérience dans le secteur.

Quiero agradecer también a mi familia todo su apoyo: abuelos, tíos y primos, pero de una forma muy especial a mi padre y a Javi toda la paciencia que han mostrado, a mi madre por su preocupación continua y sus consejos de constancia, y a Luis por su apoyo fortuito a distancia pero siempre presente.

Y gracias a todos los que habéis estado preguntándome y dándome consejos durante todo este tiempo, ya sea este curso o durante todos estos años que finalizan aquí en París:

A Elena P., Nicás y su increíble interés mostrado en las superaleaciones, Baldo, María, Elena C. y Caballero. Gracias por vuestros consejos, vuestro apoyo y por vuestro cariño mostrado durante todo este tiempo juntos. A Sara, María y Dani por todos estos años en la universidad que ya acaban, clases, prácticas y conversaciones en la cafetería. A Nuria, Marina y a Andrea agradecerles su interés y los momentos compartidos en las clases casi particulares de materiales y los laboratorios. A Alejandro y Pilar, mis compañeros maño-parisinos, por los momentos de distensión y cambiar de aires tan necesarios en esta ciudad, así como a Ricardo por su conversación siempre sorprendente: habéis hecho de este año una experiencia magnífica. Y finalmente a David por su paciencia quasi-infinita, sus consejos de simplificar y de cómo hacer las cosas lo mejor posible en todos los ámbitos.

TABLE DE MATIERES.

- 1) Introduction et objectifs.
- 2) Techniques expérimentales utilisées.
 - 2.1 Micrographie optique (MO).
 - 2.2 Microscope électronique de balayage (MEB).
 - 2.3 Microsonde électronique.
 - 2.4 Microdureté Vickers (HV).
 - 2.5 Simulation thermique.
- 3) Analyse et discussion des résultats.
 - 3.1 Analyse structurale.
 - 3.2 Analyse MEB.
 - 3.3 Étude des défauts.
 - 3.4 Analyse de la microsonde.
 - 3.5 Analyse de microdureté.
 - 3.6 Hypothèse de la formation des défauts.
- 4) Conclusions.
- 5) Bibliographie.
- 6) Annexes.
 - 6.1 Composition nominale Stellite 6.
 - 6.2 Chemin de solidification.
 - 6.3 Composition autour du défaut de l'échantillon 21908.
 - 6.4 Mesures de microdureté autour du défaut.
- 7) Resumen del proyecto

1. **INTRODUCTION ET OBJECTIFS.**

Les superalliages sont des alliages employés pour travailler à hautes températures tout en maintenant stabilité dimensionnelle et résistance mécanique et à la corrosion [1]. Ils sont utilisés dans les domaines de l'aéronautique, l'industrie navale et médicale entre autres. Parmi les différents types de superalliages existants (base nickel, base cobalt et base nickel-fer), on travaillera dans cette étude avec des superalliages base cobalt. Ces alliages sont connus communément sous le nom de Stellites (ou Alacrites chez MicroSteel). Les Stellites ont une bonne résistance à la cavitation, à l'abrasion et à la corrosion.

Les éléments utilisés dans leur composition apportent différentes propriétés: la base de cobalt des Stellites leur confère les caractéristiques de résistance à l'abrasion, la tenue à chaud ainsi qu'à l'érosion. L'addition de chrome octroie, en supplément, la résistance à l'oxydation. Les éléments comme le tungstène et molybdène sont présents en forme de carbures qui confèrent de la dureté à froid et à chaud. Leur composition peut posséder d'autres composants comme le silicium, le fer ou le manganèse qui donnent des propriétés concrètes comme l'augmentation de la coulabilité ou la fixation des sulfures.

MicroSteel-CIMD est une entreprise française qui travaille dans différents secteurs d'activité comme l'industrie aéronautique, l'énergie, la défense ou l'industrie médicale. Elle possède deux lignes de fabrication définies: une fonderie par procédé de cire perdue et une fonderie par centrifugation horizontale des alliages de base cobalt. La centrifugation horizontale permet obtenir des tubes libres d'impuretés et de défauts avec une structure colonnaire. Néanmoins, après de renouvellement de l'équipe de fabrication, il y a eu une perte de "savoir faire" et, en conséquence, l'apparition de défauts dans les tubes obtenus.

Ces défauts ont disparu après une augmentation du préchauffage de la coquille. L'objectif de ce travail est de décrire les défauts ainsi que l'étude des différentes hypothèses au sujet de la responsabilité de leur apparition et disparition.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES.

2.1 MICROGRAPHIE OPTIQUE (MO).

La micrographie optique permet d'étudier les caractéristiques physiques microstructurales des métaux en utilisant un microscope optique.

Après le polissage des échantillons, ceux-ci ont été attaqués avec l'acide chlorhydrique et de l'eau oxygénée ou Kalling pour révéler la structure.

2.2 MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).

Le MEB fait balayer un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. En réponse, il y a des particules libérées qui sont ramassées par différents détecteurs selon sa nature:

- Détecteur des électrons secondaires: il collecte les électrons de faible énergie (~2-3 eV). Ces électrons offrent une image topographique de l'échantillon.
- Détecteur des électrons rétrodiffusés: il collecte les électrons de haute énergie (~15 KeV). L'émission de ces électrons est sensible au numéro atomique des atomes présents sur la surface à étudier. Les éléments ayant un numéro plus élevé donneront plus d'électrons, donc ils seront plus brillants que les éléments plus légers qui, par contre, apparaîtront plus foncés (contraste de phase).
- Détecteur d'émissions de rayons X: l'incidence du faisceau d'électrons excite les électrons des atomes de l'échantillon. Pendant la désexcitation de ces électrons, des émissions de rayons X sont générés donnant l'information sur la composition chimique de l'échantillon [2].

2.3 MICROSONDE ÉLECTRONIQUE.

La microsonde électronique permet d'étudier de façon quantitative et qualitative la composition chimique des aires très concrètes (à échelle microscopique). Elle irradie un faisceau d'électrons hautement accélérés pour analyser dans un spectromètre les émissions de rayons X des éléments présents dans un volume concret de l'échantillon objet de l'analyse.

2.4 MICRODURETÉ VICKERS.

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il offre à la pénétration et/ou à la rayure. Dû à la dureté du métal étudié, l'échelle Vickers est choisie pour faire les différentes mesures. L'essai consiste à faire une indentation de l'échantillon avec un pénétrateur de diamant en forme de pyramide et de mesurer les diagonales obtenues dans l'empreinte. La force est appliquée progressivement pendant quelques secondes et après elle est retirée en obtenant une empreinte en forme pyramidale. Dans cette étude on a utilisé l'essai de microdureté Vickers qui suit le même principe décrit auparavant mais avec des charges inférieures à 2N [3].

2.5 SIMULATION THERMIQUE.

Avec le logiciel "*Procast de E.S.I. International*" utilisé chez MicroSteel-CIMD, il a été possible de programmer une simulation du procédé de solidification des alliages de cobalt centrifugés. Il y a des simplifications dans cette simulation, mais elle offre des informations sur la vitesse de refroidissement de l'alliage dans la lingotière.

3. ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS.

Pour réaliser l'étude, les échantillons analysés ont été classifiés en fonction de la température de préchauffage de la coquille. Ce paramètre a été choisi pour pouvoir faire la distinction car tous les défauts sont obtenus avec la coquille froide et dû aux différences structurelles entre eux.

Tableau 3.1. Échantillons étudiés.

	Température préchauffage	Échantillon	Structure	Observations
Coquille chaude	320 °C	24292	Colonnaire	Aucun défaut
Coquille froide	180 °C	17450	Équiaxe-Colonnaire	Défaut "siphon"
		21908	Colonnaire	Défaut soufflure
		22725	Équiaxe	Reprise

3.1 ANALYSE STRUCTURALE.

Microsteel-CIMD souhaite avoir plutôt une texture colonnaire dans ses tubes centrifugés. Les différentes observations des échantillons montrent qu'il y a une structure hétérogène avec des régions de grains équiaxes aux rayons interne et externe du tube et une zone colonnaire entre les deux. L'amplitude de ces régions est en fonction de la température de préchauffage de la coquille et la zone d'étude du tube en fonction de la longueur de celui-ci.

Ce type de structure est lié au déroulement de la solidification. Quand le liquide entre dans la coquille métallique, le refroidissement est réalisé par la propre coquille. La germination des cristaux solides commence par les zones les plus froides, qui correspondent aux bords de la coquille. Donc, dans le rayon externe il y a un processus de germination hétérogène. Cette partie qui présente des grains équiaxes très fins est appelé «peau».

Cette région équiaxe commence à se développer. Les grains qui sont orientés parallèlement au gradient thermique ont une croissance plus élevée dans la direction opposée à l'écoulement de chaleur, en ce cas, vers le rayon interne et donnant une structure colonnaire [4].

Avec la croissance, les dendrites deviennent plus fines. Elles peuvent se briser provoquant des nouveaux germes [5]. Dû à la force centrifuge, ces germes peuvent retourner vers le rayon externe (les plus fins) ou rester dans le rayon intérieur et se développer (les plus grands), donnant lieu à la région des grains équiaxes grossiers.

Néanmoins, pour expliquer les résultats obtenus, et en particulier dans le cas d'échantillons ayant des défauts, il ne faut pas négliger la contribution que fait l'air à l'intérieur de la coquille pendant le processus de refroidissement de l'alliage.

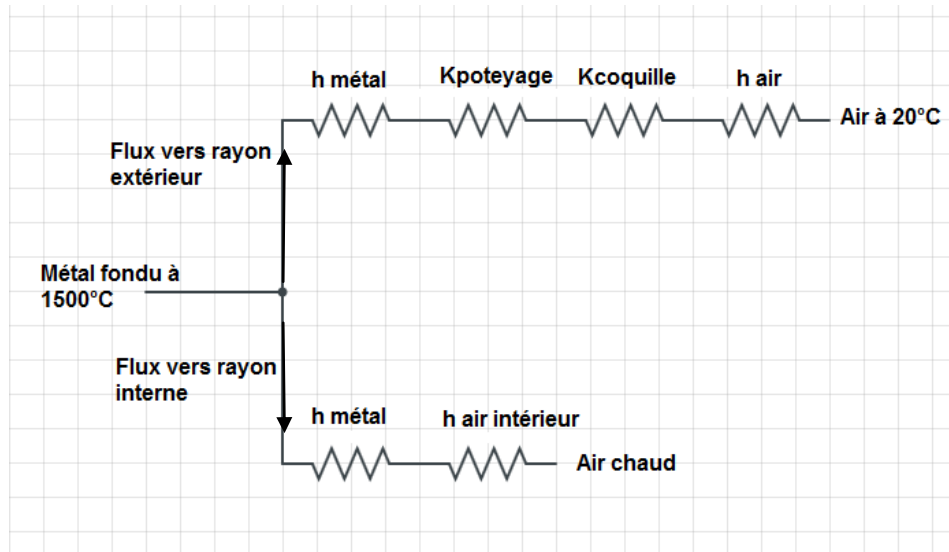


Schéma 3.1. Résistances thermiques présentes dans le processus de solidification.

Dans le rayon interne il y a, de même que dans le rayon externe, un “bord froid” qui permet de commencer la solidification depuis le rayon intérieur. Ces grains fins équiaxes par la force centrifuge iront vers le rayon extérieur jusqu'à ce que la croissance de la zone colonnaire empêche cette migration. À ce moment-là, un anneau des grains équiaxes est créé et il y aura un nouveau front de solidification. Donc, la dernière partie qui va se solidifier est à l'intérieur du tube.

Les observations effectuées sur les échantillons confirment ce procédé de solidification, avec des différences importantes en fonction du préchauffage de la coquille. Elles sont illustrées ci-dessous.

Pour l'échantillon 24292 (coquille chaude), les observations montrent une structure colonnaire bien définie, avec une taille variable des différentes zones selon sa position dans la longueur du tube comme montre la figure 3.2.

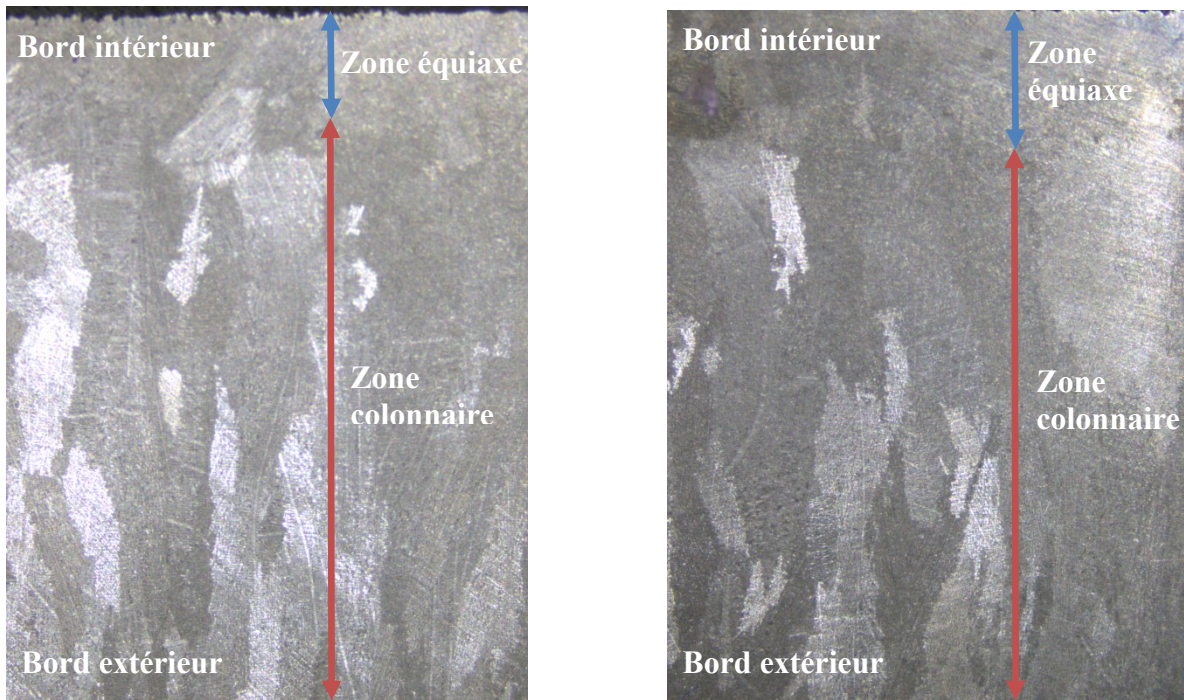


Figure 3.2. Textures de l'échantillon 24292 à la zone de coulée (gauche) et au front final (droite).

La diminution de la zone colonnaire ainsi que l'augmentation de la zone des grains équiaxes est vraiment remarquable. Cette différence est due à la diminution de la température de l'alliage quand celui-ci arrive à la partie finale de la coquille.

Néanmoins, dans le cas des échantillons solidifiés avec la coquille froide que présente la figure 3.2, il n'y a pas une structure colonnaire dominante. Par contre, les zones équiaxes sont plus importantes avec une variation dans la longueur du tube comme dans le cas précédent.

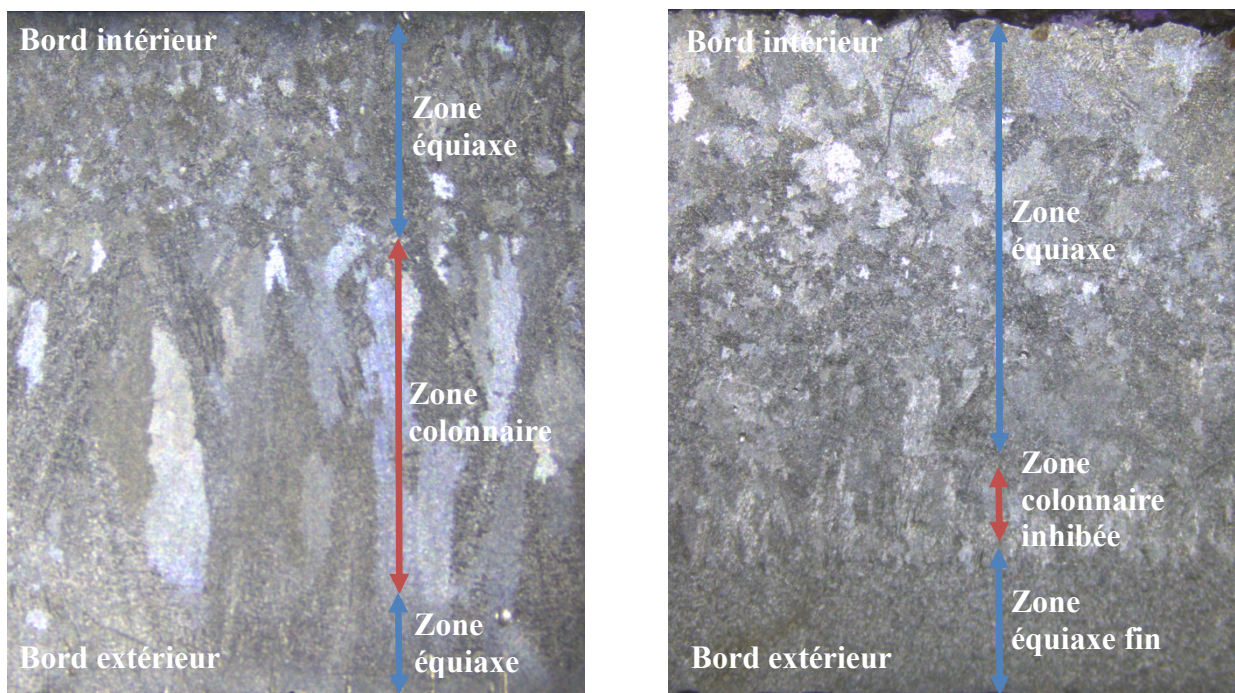


Figure 3.3. Textures de l'échantillon 22725 à la zone de coulée (gauche) et au front final (droite).

Même s'il est vrai que dans la zone de coulée il y a une petite zone colonnaire, celle-ci a complètement disparu au bord final en raison de la diminution de la température du métal à son arrivée. À sa place, il existe une zone équiaxe très fine suivie d'une zone équiaxe plus grossière. Il semble qu'il y ait une zone colonnaire inhibée par les grains équiaxes grossiers, c'est à dire qu'il aurait un double front de solidification.

Après l'étude des textures obtenues, l'étude de la microstructure est réalisé avec l'aide du microscope optique. Dans tous les cas, la microstructure est dendritique, avec de grandes et longues dendrites dans les zones colonnaires et de plus petites dans les zones équiaxes. L'attaque faite avec Kalling2 aux échantillons permettre de révéler plus clairement qu'entre l'espace interdendritique se solidifie un (ou deux eutectiques comme le révèlera le MEB) impliquant des carbures, plus noire et ayant une forme d'aiguilles.

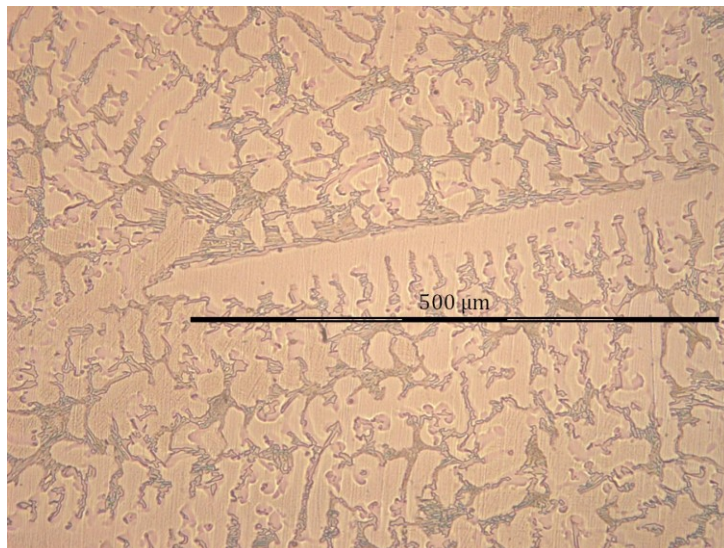


Figure 3.4. Microstructure obtenue avec le microscope optique (attaque Kalling2) de l'échantillon 17450.

Frenk et Kurz ont calculé la relation entre la vitesse de refroidissement et l'espacement des bras secondaires des dendrites pour le Stellite 6B (Figure 3.5) [6]. Des mesures des espaces interdendritiques ont été réalisées, en obtenant en moyenne des valeurs entre 20-30 μm . Par conséquent, la vitesse de refroidissement est fixée autour 2-3 K/s pour tous les échantillons.

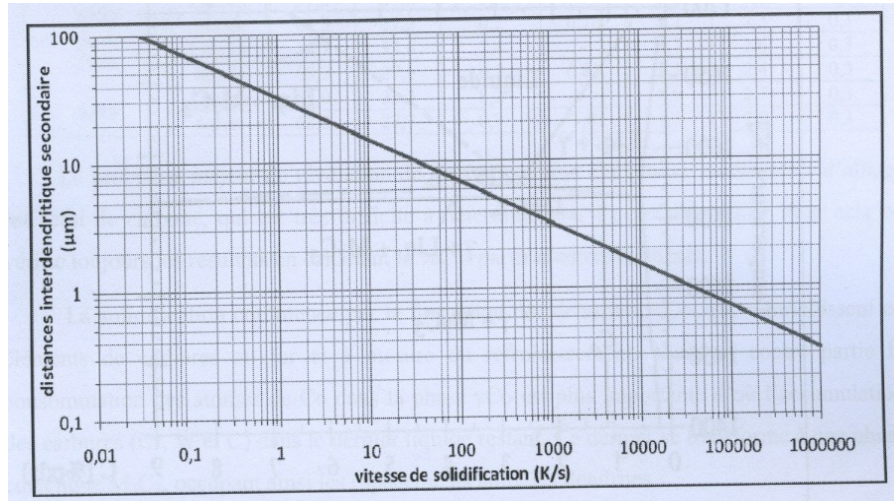


Figure 3.5. Distance interdendritique en fonction de la vitesse de refroidissement.

Il existe une correspondance entre les études structurales réalisées et la vitesse de refroidissement obtenue avec la simulation thermique faite chez Microsteel avec le logiciel "Procast" montré dans la figure 3.6. Dans cette simulation, le processus de solidification est évalué en état stationnaire (en négligeant les phases de remplissage et le refroidissement fait par l'air interne de la coquille).

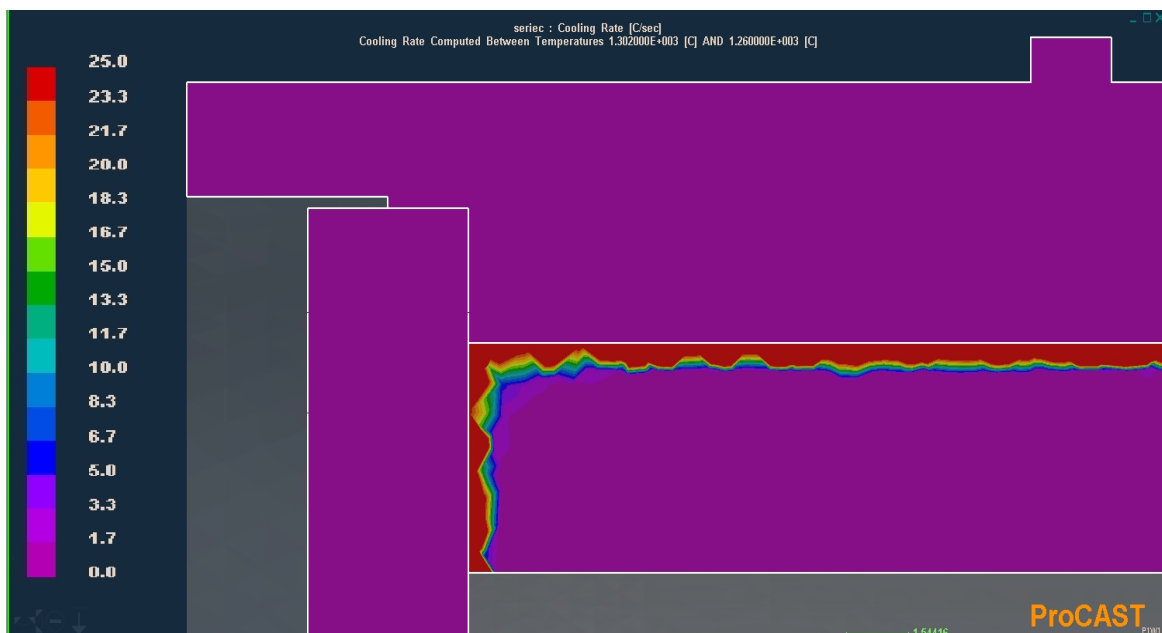


Figure 3.6. Simulation de la vitesse refroidissement.

3.2 ANALYSE MEB.

Avec l'analyse MEB, la topographie des défauts et la composition chimique des échantillons sont obtenues. Dans la figure 3.7, il est possible de distinguer trois phases principalement:

- 1) AX1 : Une matrice principale base Co en gris.
- 2) AX2 : Des phases contenant des précipités du tungstène en blanc.
- 3) AX3 : Zones plus foncées qui correspondent à la composition eutectique (M_7C_3) [7].¹
- 4) AX4 : En gris clair, transition vers les précipités de tungstène avec des éléments plus lourds.

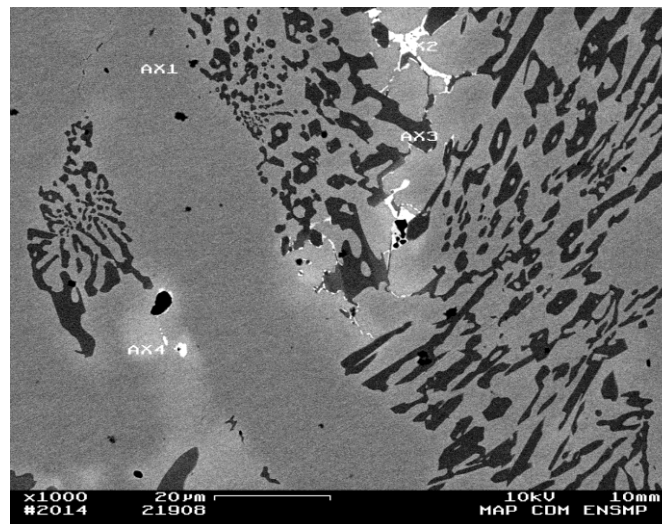


Figure 3.7. Analyse MEB de l'échantillon 21908.

3.3 ETUDE DES DÉFAUTS.

Autour des trous, les défauts, il y a un enrichissement de la composition eutectique très important, visible aussi avec la microscopie optique (figure 3.8). Cet enrichissement est dû à l'arrivée de liquide eutectique au point final de la solidification qui essayait de remplir le défaut.

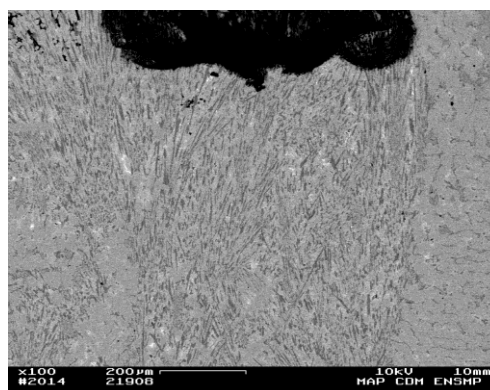
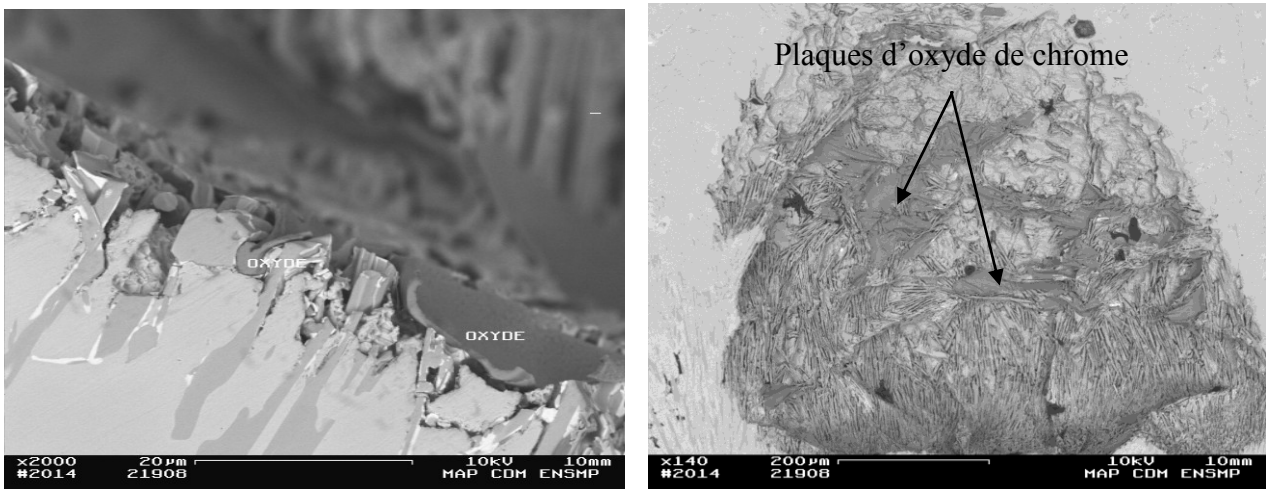


Figure 3.8. Analyse MEB de l'échantillon 21908 autour du défaut. Composition eutectique.

¹ Selon l'étude réalisée par Mr. Bienvenu «Chemins de solidification», il y aurait deux types d'eutectiques correspondant aux formules M_7C_3 et M_6C . Dans la présente étude avec l'analyse des rayons X, on a trouvé seulement l'eutectique de la formule M_7C_3 (plus spécifiquement, Cr_6CoC_3). On trouve très peu de phases riches en tungstène (l'analyse à la microsonde a pu les identifier sur quelques phases plus importantes en taille). Annexe 6.2.

Des plaques d'oxydes de chrome ont été trouvées dans la surface du défaut de l'échantillon 21908 comme le montrent les figures suivantes :



**Figure 3.9. Analyse chimique et topographique de l'échantillon 21908.
Plaques de Cr_2O_3 sur la surface du défaut.**

Cette constatation peut être expliquée par l'hypothèse de la bulle de H_2O confinée par les deux fronts de solidification. Cependant, dans l'échantillon 17450, il n'y a pas d'oxydes dans la surface du défaut.

3.4 ANALYSE MICROSONDE.

L'analyse avec la microsonde a été faite sur l'échantillon 21908, autour du défaut. Elle a permis d'obtenir la composition chimique des différentes phases (matrice, eutectique et précipités) et avoir des valeurs plus précises avec celles obtenues avec le MEB. Grâce à ce procédé, on a réussi à obtenir des proportions de W et Si plus proches à la composition nominale de la Stellite 6 (voir Annexe 6.1). Néanmoins la tenue en C est plus élevée en comparaison avec les indications, donc, un facteur de correction est appliqué dans les mesures qui rapprochent les résultats aux résultats des analyses de coulée effectuées par Microsteel (carbone analysé par combustion oxydante en creuset d'alumine).

D'un autre côté, en ce qui concerne la composition eutectique, on retrouve les précipités types M_7C_3 et M_6C par rapport au MEB. Donc, l'existence de ces deux eutectiques confirme le chemin de solidification publié par M. Bienvenu.

3.5 ANALYSE DE MICRODURETÉ.

L'analyse a été effectuée sur l'échantillon 21908, autour de la zone du défaut, en utilisant la dureté Vickers avec une charge de 200g ($HV_{0.2}$). Les résultats sont montrés dans le tableau du Annexe 6.4.

Donc, à la vue de ces résultats, il est possible de constater que la matrice a un intervalle de 300-350HV (avec une plastification de la matrice au bord de l'empreinte). En revanche, la zone eutectique bascule entre les 450-550HV (en raison de son enrichissement en carbures). Les valeurs surpassant les 600HV appartiennent aux précipités de carbures. Les résultats obtenus correspondent aux valeurs attendues, en conséquence, penser à l'existence d'autres composants dans la zone (hydrures non mesurables avec le MEB) se révèle impossible.

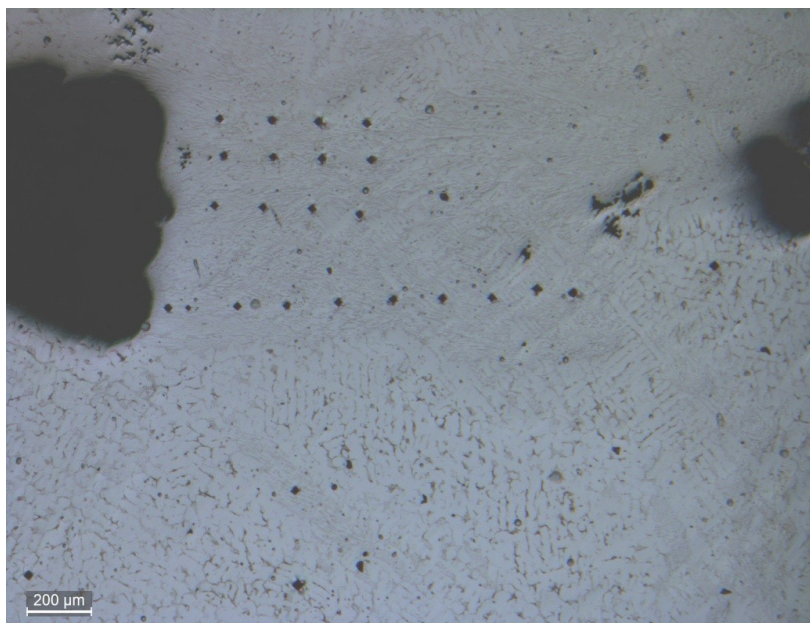


Figure 3.10. Mesures de microdureté sur l'échantillon 21908.

3.6 HYPOTHÈSE DE LA FORMATION DES DÉFAUTS.

Pour expliquer l'apparition de défauts il est nécessaire de tenir compte du procédé de fabrication, puisqu'ils sont liés à la température de préchauffage de la coquille. Le procédé est le suivant :

- 1) L'alliage - des matières « neuves » et du matériau recyclé - est fondu à 1520°C dans un four à arcs.
- 2) Préchauffage de la coquille : température entre 170 à 320 °C.
- 3) Application du poteyage : le poteyage est un matériau réfractaire qui a pour but de faciliter le démoulage et d'éviter que le métal se colle aux parois de la coquille. Dans ce cas, le matériau est $ZrSiO_4 + H_2O$ (car il vient en forme de suspension). Il est posé sur la forme de couche (1-3 mm d'épaisseur) dans les parois internes du moule.
- 4) Injection du métal fondu et centrifugation environ 5-10 min. La vitesse de centrifugation est de 1700 rpm.
- 5) Refroidissement: trempe à l'air.
- 6) Pré-usinage: approximation à la forme finale.
- 7) Traitements thermiques.
- 4) Usinages et test.

Entre les différents défauts trouvés, trois échantillons distincts ont été analysés dans ce travail :

Tableau 4.1. Défauts trouvés.

	Échantillon 17450 («Siphon»)	Échantillon 21908 («Soufflure»)	Échantillon 22725 (Reprise)
Images			
Observations	- Défaut superficiel - Structure colonnaire-équiaxe - Pas d'oxydes	- Défaut transversal - Structure colonnaire - Oxydes	- Microségrégation

Dû à l'apparition d'oxydes sur la surface de l'un des défauts, l'hypothèse d'une bulle d'eau emprisonnée semble raisonnable. Cette bulle a son origine dans un mauvais séchage du poteyage, qui possède dans sa propre composition des molécules d'eau.

Le fait qu'environ la moitié des défauts apparaissent vers le milieu de tubes en fonction de leur longueur suggère que l'élimination de l'eau dans cette zone est plus faible. Cela peut être motivé par une mauvaise température d'homogénéisation de la coquille, qui aurait besoin d'un temps de préchauffage supérieur pour obtenir un bon séchage du poteyage.

Lorsque le métal en fusion est introduit dans la lingotière, la chaleur est dissipée à travers le poteyage vers la coquille (rayon extérieur) et de l'air interne (rayon intérieur), comme il a déjà été expliqué (Schéma 3.1), la chaleur qui va vers poteyage provoque un dessèchement de ce dernier s'il n'est pas totalement sec; de cette façon, l'eau résiduelle qu'il contient sort en phase de vapeur.

Pour que la bulle puisse s'échapper, il est nécessaire de laisser passer un temps minimum. Cependant, en raison de l'existence du deuxième front de solidification, la bulle est confinée à l'intérieur du tube. Par conséquent, le temps de formation de bulles, le temps de formation du deuxième front de solidification ainsi que la température de préchauffage sont les paramètres clés qui déterminent l'existence des défauts. D'une manière très simple, le défaut aura lieu si:

$$t_{\text{formation}} + t_{\text{échape}} > t_{2\text{front}}$$

Par ailleurs, en tenant compte de la géométrie des défauts et la microstructure autour de ceux-ci, il est possible de faire une distinction entre eux:

- Dans le cas de l'échantillon 14750, le défaut présente d'une géométrie type «siphon». Cette géométrie est résultat de l'action de la force centrifuge : la bulle, elle-même, subit le gradient de pression, de sorte que, en raison de sa légèreté, elle se déplace vers le rayon intérieur jusqu'à trouver le deuxième front de solidification. En revanche, le liquide eutectique, qui va remplir le défaut dû à l'existence d'un gradient de pression entre le métal et le défaut, est riche en éléments lourds, donc il se déplace dans la direction opposée de sorte qu'il se stocke dans la zone la plus proche du défaut du rayon interne. La géométrie observée est le résultat de cette combinaison et elle est applicable aux autres défauts ayant la même géométrie.

- Dans le cas de l'échantillon 21908, le défaut a une forme de soufflure transversale depuis le rayon externe au rayon interne. C'est un défaut transversal très grand avec une microstructure dendritique tout autour de lui-même à l'exception d'une partie équiaxe proche du rayon interne. Dans ce cas, le liquide eutectique est trouvé au milieu du défaut et, dû à sa propre solidification, il divise la bulle en deux cavités. En tenant compte de cette morphologie, il est probable que l'apparition de la bulle qui est à l'origine de ce défaut survient beaucoup plus tard que dans le 17450, donc, la géométrie trouvée ne se ressemble pas aux défauts type «siphon».

Par ailleurs, comme il a déjà été indiqué, pendant les derniers instants de la solidification, le liquide interdendritique, avec la composition eutectique (matrice austénitique + M_7C_3 et M_6C), vient remplir le défaut à cause d'un gradient de pression entre le défaut et le matériau en contact. Dû à ce mouvement du liquide, il est possible de trouver une microporosité résiduelle tout autour du défaut principal.

Donc, le liquide eutectique souffre différentes forces pendant les derniers instants de la solidification:

- La force centrifuge, qui le fait se déplacer vers le rayon extérieur.
- Le gradient de pression entre le défaut et le matériel déjà solide.
- La pression de génération de nouvelles cavités. Pour qu'une nouvelle cavité soit créée, il est nécessaire que $P_g > P_\gamma + P_m$. [8]

D'une manière approximative, il est possible d'établir d'où vient ce liquide eutectique en calculant sa vitesse de circulation. Pour la calculer, il est nécessaire d'obtenir la pression à laquelle il est soumis.

$$2\pi d(rP) = 2\pi r \cdot \omega^2 \cdot r dr$$

$$d(rP) = (\rho \cdot \omega^2) \cdot d\left(\frac{1}{3}r^3\right)$$

$$P = P_0\left(\frac{r_0}{r}\right) + \rho\omega^2 \cdot \left(\frac{1}{3}r\right) \cdot (r^3 - r_0^3)$$

si l'épaisseur est très faible,

$$P = P_0\left(1 - \frac{\Delta r}{r_0}\right) + \rho\omega^2 \cdot \Delta r$$

en obtenant une pression de 50 bar aux parois de la coquille.

Et la vitesse de ce liquide est déterminée par la formule suivante :

$$v = \frac{K}{\mu} \cdot \text{grad } P$$

d'où : K = perméabilité

μ = viscosité

La perméabilité est définie selon la formule :

$$K = c \cdot \frac{f^2}{Sv^3}$$

Avec c = tortuosité $\sim 0,1$

f = fraction liquide $\sim 0,2$

Sv = surface volumétrique $\sim 60 \cdot 10^3$

En obtenant une vitesse de $4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Ainsi, pendant les dernières seconds de solidification, le liquide arrive depuis une distance maximale de quelques mm. Ceci explique l'existence d'une microporosité résiduelle qui se trouve autour du défaut. En conséquence, l'apparition occasionnelle d'une microporosité loin du défaut constituerait un autre type de défaut.

Finalement, dans l'échantillon 22725, le défaut observé est une reprise. Ces défauts apparaissent quand il n'y a pas de fusion entre deux parties du matériau dû à la solidification prématurée de l'une des parties. Dans l'étude qui nous concerne, le métal fondu en contact avec la coquille solidifie très rapidement, de sorte que le liquide qui arrive après ne peut pas se fusionner avec lui. En regardant l'image 3.11 obtenue avec le MEB, on peut remarquer une microségrégation de la composition eutectique et des éléments plus durs vers le bord de la reprise, dû au fait d'être les derniers composants qui solidifient. En revanche, dans l'autre bord de la reprise, la composition semble être la nominale. En augmentant la température, il est logique que ce type de défaut disparaisse, car la vitesse de refroidissement du liquide est plus basse, donc il aura le temps de solidifier correctement.

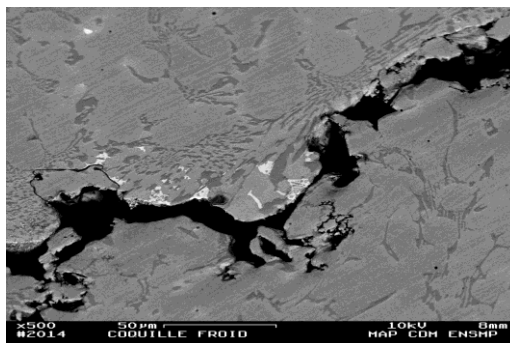


Figure 3.11. Image de l'échantillon 22725 au MEB. Micro ségrégation au bord de la reprise.

4. **CONCLUSIONS.**

- I) Les tubes obtenus avec la coquille chaude présentent la structure colonnaire souhaitée sans défauts, à différence de ceux obtenus avec la coquille froide. Cependant, tous les tubes possèdent deux fronts de solidification.

- II) L'apparition d'oxydes de chrome sur la surface de l'un des défauts semble confirmer que l'hypothèse d'une bulle d'eau est correcte. Il y aurait alors une reprise d'hydrogène par le métal. Cette bulle aurait son origine dans un mauvais séchage du poteyage en raison de la température faible de préchauffage du moule qui fait augmenter le temps d'évacuation de l'eau.

- III) La bulle reste comme défaut dû à l'existence du double front de solidification, qui l'enferme en empêchant sa fuite. Les différentes formes des bulles seront liées au moment de sa propre formation pendant la solidification.

- IV) Le liquide interdendritique, avec la composition eutectique, va «remplir» le défaut pendant les derniers moments de la solidification comme conséquence de l'apparition d'un gradient de pression entre le défaut et le matériau environnant. En raison de sa migration, une microporosité résiduelle se produit autour du défaut initial.

- V) Le fait d'augmenter la température de préchauffage assure le bon séchage du poteyage, et par conséquent, les défauts provoqués par des bulles de H₂O et les reprises disparaissent, de plus, les tubes obtenus ont une microstructure colonnaire plus grande.

5. **BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] Morral FR, Jimento E, Molera P. **Metalurgia general. Volumen 2.** Ed. Reverte, 1985: 1312-15.
- [2] Martin JL, George A. **Caractérisation expérimentale des matériaux II. Analyse par rayons X, électrons et neutrons.** Ed. Laussane, 1998: 245-59.
- [3] Degallaix-Moreuil S, Ilschner B, et al. **Caractérisation expérimentale des matériaux I. Propriétés physiques, thermiques et mécaniques.** Ed. Laussane, 2007: 177-9.
- [4] Chalmers B. **Principles of solidification.** Ed. Jhon Wiley & Sons, 1964: 253-96.
- [5] Ares AE, Kaufman MJ, Schvezov CE. **Solidificación direccional de aleaciones dendríticas base níquel.** Ed. Jornadas SAM – Congreso CONAMET – Simposio MATERIA, 2003: 53-6.
- [6] Frenk A, Kurz W. **High speed laser cladding: solidification conditions and microstructure of a cobalt-based alloy.** Materials Science and Engineering, 1993; 173(1-2): 340-2.
- [7] Bienvenu Y, Betbeder M. **Étude de chemins de solidification dans un tube centrifugé en 602, référence 17450.** Évry, 7 Février 2013.
- [8] Rupp S. **Étude de la solidification de superalliages base nickel type IN100: tendance à la formation de la microporosité.** Doctorat d'état, 1986: 102.

6. ANNEXES.

6.1 COMPOSITION NOMINALE DU STELLITE 6.²

PROPORTIONS (%)	
Co	49.6 – 67.6
Cr	28.0 – 32.0
W	3.5 – 5.5
C	0.9 – 1.4
Fe	0.0 – 3.0
Mn	0.0 – 2.0
Si	0.0 – 2.0
Mo	0.0 – 1.5

6.2 CHEMIN DE SOLIDIFICATION.

Selon l'étude de M. Bienvenu et Mme. Betbeder du 7 Février 2013, en complément des études antérieures, dans les Stellites il y a deux eutectiques qui répondent aux formules M_7C_3 et M^6C . Le diagramme ci-dessous montre le chemin de solidification suivi par cette famille d'alliages.

Chemin de solidification Alacrites / stellites

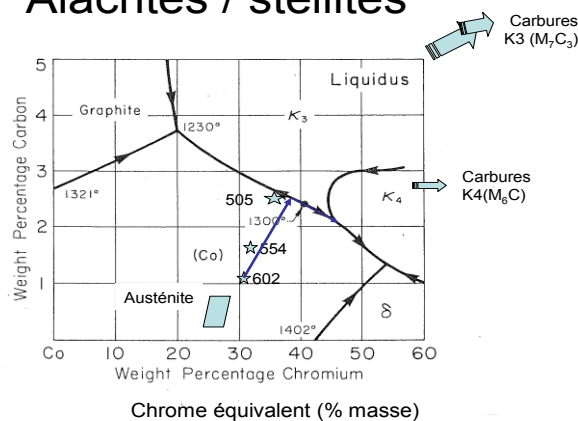


Figure 6.1. Chemin de solidification nuance 602.

² El May M. Expertise de pièces de fonderie centrifugé et modélisation du procédé. M. Étude, 2008: 2.

6.3. COMPOSITIONS AUTOUR DEFAUT DE L'ECHANTILLON 21908.

L'analyse a été effectuée avec près de 400 points sur des lignes partant de quelques μm du bord de la soufflure en obtenant les différentes compositions qui se montrent dans le graphique ci-dessous.

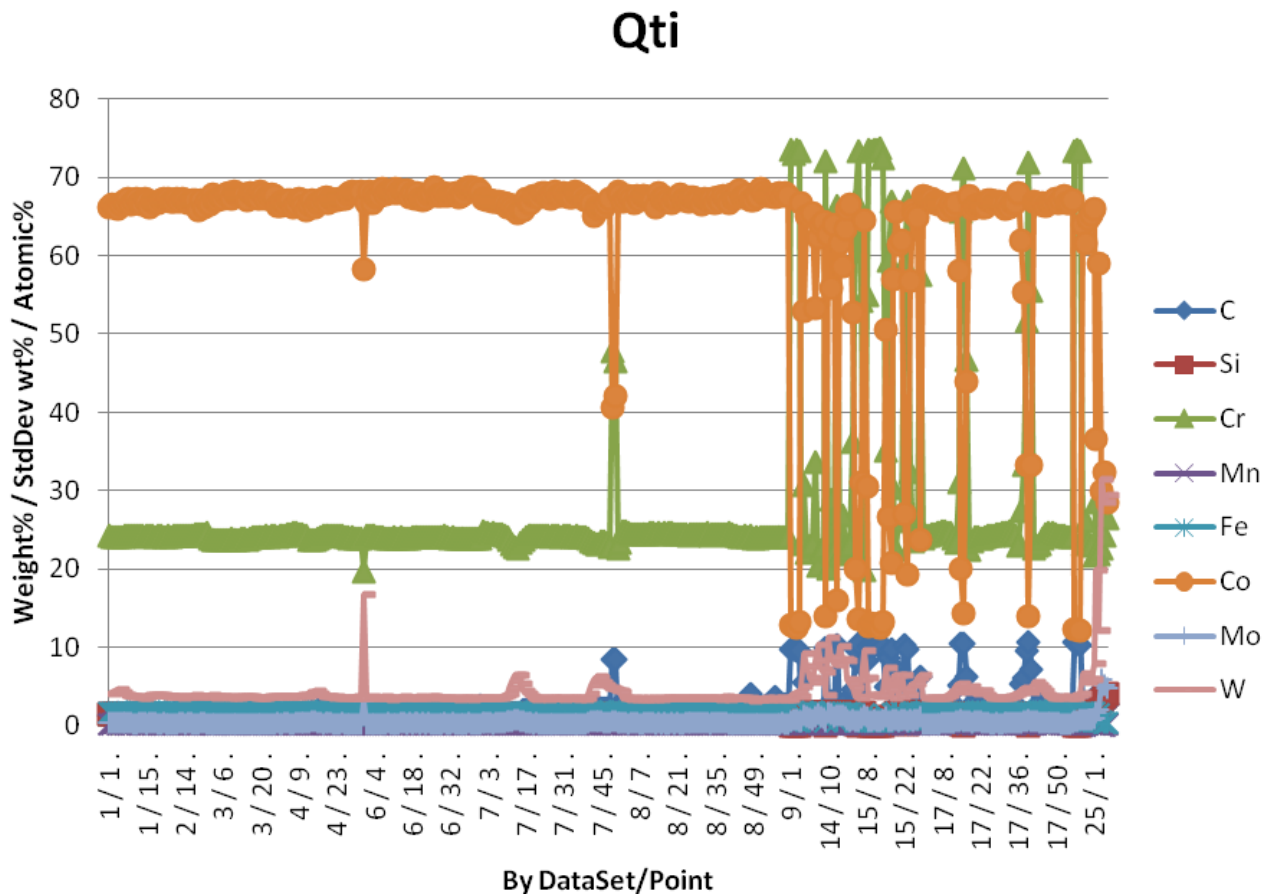


Figure 6.2. Graphique avec les compositions des points mesurés autour du défaut.

Il est possible constater sur la partie linéaire que les proportions de Co, Cr et W sont très proches aux valeurs nominales de la Stellite 6B. Par contre, les points qui se correspondent avec la zone eutectique montrent l'augmentation de la proportion des éléments Cr et C principalement, avec une forte diminution de la proportion de Co. Et les précipités de W font aussi leur apparition vers le final de la graphique, arrivant à des valeurs de 30%.

6.4 MESURES DE MICRODURETÉ AUTOUR DU DÉFAUT.

Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
581	577	528	573	401
453	535	541	518	338
437	428	518	600	518
500	497	577	480	620
			447	352
	555		460	
			485	
			428	
			388	
			376	

7. RESUMEN DEL PROYECTO

INTRODUCCIÓN

Las superaleaciones son aleaciones que se utilizan para trabajar a altas temperaturas, manteniendo la estabilidad dimensional, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión [1]. Se utilizan en las industrias aeroespaciales, navales y el sector sanitario, entre otros ámbitos. Entre los diversos tipos de superaleaciones existentes (superaleaciones base de níquel, base de cobalto y base de níquel-hierro), se ha trabajado en este estudio con superaleaciones de base de cobalto. Estas aleaciones se conocen comúnmente bajo el nombre de Stellite (o Alacrites en el ámbito industrial). Las Stellites tienen buena resistencia a la cavitación, la abrasión y la corrosión.

Los elementos utilizados en la composición de las Stellites proporcionan diferentes propiedades: El cobalto confiere características de resistencia a la abrasión, la resistencia al calor, así como la erosión. La adición de cromo proporciona, además, la resistencia a la oxidación. Los elementos tales como el tungsteno y molibdeno están presentes en la forma de carburos que proporcionan dureza en frío y caliente. Su composición puede contener otros componentes como el silicio, manganeso o hierro que dan propiedades específicas como el aumento de la fluidez o la fijación sulfuros.

Este trabajo se ha realizado en colaboración con la empresa MICROSTEEL-CIMD. Esta pequeña industria trabaja en distintos sectores, como el aeroespacial, energía, defensa y las industrias médicas. Cuenta con dos líneas de producción definidas: una fundición siguiendo el proceso de la cera perdida y la fundición mediante centrifugación horizontal de superaleaciones de base cobalto. La centrifugación horizontal le permite obtener tubos libres de impurezas y defectos con una estructura interna columnar. Sin embargo, después de la renovación del equipo de fabricación, se produjo una pérdida de "know-how" y, en consecuencia, hicieron aparición defectos en los tubos obtenidos.

Estos defectos han desaparecido después de un aumento en el precalentamiento del molde metálico. El objetivo de este trabajo es describir los defectos y el estudio de los diferentes supuestos acerca de la aparición y desaparición de los mismos.

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y QUÍMICO DE LAS MUESTRAS

Microsteel-CIMD desea obtener una textura columnar en sus tubos centrifugados. En las diferentes observaciones de las muestras se observa que hay una estructura heterogénea con regiones bien diferenciadas: dos regiones de granos equiaxiales en los radios interior y exterior del tubo y una región entre las anteriores dos columnar. La amplitud de estas áreas es una función de la temperatura de precalentamiento del molde, y su posición en el tubo de acuerdo en función de su longitud.

Este tipo de estructura está fuertemente ligada al curso de la solidificación. Cuando el metal líquido entra en el molde, el enfriamiento se realiza a través del propio molde. La nucleación comienza con cristales sólidos las zonas más frías, que corresponden a los bordes del molde. Es por ello que en el radio exterior hay un proceso de nucleación heterogénea. Esta parte que posee granos equiaxiales muy fina se llama "piel".

Siguiendo el curso de la solidificación esta región equiaxial comienza a desarrollarse y crecer. Los granos que están orientados en paralelo a la gradiente térmico tiene un mayor crecimiento, siempre en la dirección opuesta al flujo de calor, en este caso, hacia el radio interno y proporcionando una estructura columnar.

Con el crecimiento, las dendritas se hacen cada vez más finas, pudiendo romperse y causando así nuevos núcleos.

Debido a la fuerza centrífuga, estos gérmenes pueden volver al radio exterior (más fino) o permanecer en el radio interior y crecer, dando lugar a la región de los granos secundarios equiaxiales más gruesos.

Sin embargo, para explicar los resultados obtenidos, en particular en el caso de muestras con defectos, no se debe pasar por alto la contribución hecha por el aire dentro del molde durante el proceso de solidificación de la aleación.

En el radio interno, como en el radio exterior, existe un "borde frío", que permite iniciar la solidificación desde el radio interior. Se crea por tanto un anillo de granos equiaxiales que comenzarán a crecer : hay un nuevo frente de solidificación secundario y más débil que el primero.

Por lo tanto, la última parte se va a solidificar el interior del tubo.

Después del estudio de las texturas obtenidas, el examen de la microestructura se lleva a cabo con el uso de un microscopio óptico. En todos los casos, la microestructura es dendrítica, con grandes y largas dendritas columnares y zonas más pequeñas en con granos equiaxiales. El ataque de las muestras realizadas con Kalling2 permite revelar más claramente que el espacio interdendrítico (más negro y en forma de agujas) constituye una nueva fase, correspondiente a la composición eutéctica (dos eutécticos como revelará posteriormente el SEM).

Frenk y Kurz calcularon la relación entre la velocidad de enfriamiento y la separación entre los brazos de dendritas secundarios de Stellite 6B (Figura 3.5) [6]. Se han realizado las medidas de estos espacios interdendríticos con el fin de saber si existe una diferencia de velocidad de enfriamiento entre las muestras con defectos y sin ellos.

Una vez realizadas las medidas de los espacios dendríticos, se ha llevado a cabo el promedio de los valores, obteniendo para todas las muestras valores comprendidos entre 20 y 30 micras. Por lo tanto, la velocidad de enfriamiento está situada alrededor de 2-3 K / s para todas las muestras, sin haber una diferencia significativa entre las muestras con defectos y sin ellos.

Existe una correspondencia entre los estudios estructurales y la velocidad de enfriamiento obtenida gracias a la simulación térmica hecha en el software con Microsteel "Procast" se muestra en la **Figura 3.6**. En esta simulación, se evalúa el proceso de solidificación en el estado de equilibrio (despreciando las fases de llenado y de enfriamiento es por la cubierta interna del aire).

Una vez realizado el estudio estructural, se ha realizado el estudio químico de las diferentes muestras:

Gracias al análisis realizado con el SEM, se ha obtenido la composición química de las diferentes fases de las muestras, obteniendo para la **imagen 3.7**:

AX1 : En gris una matriz principal de base Co.

AX2 : En blanco, fase enriquecida en precipitados de wolframio.

AX3 : Las zonas más oscuras corresponden a los precipitados eutécticos (M_7C_3 y M_6C)

AX4 : En gris claro, transición de la matriz enriquecida en los elementos más pesados (W).

En torno a los defectos, siempre se encuentra un enriquecimiento de la zona con la composición eutéctica (M_7C_3 y M_6C en matriz austenítica). Y, sorprendentemente, en el caso de la muestra 21908, se han encontrado placas de óxido de cromo en buena parte de la superficie del mismo.

Este hecho, nunca antes hallado, parece corroborar la hipótesis realizada por la empresa Microsteel así como M. Bienvenu, de que la aparición del defecto está ligada a una burbuja de agua confinada entre dos frentes de solidificación.

Dado que se han encontrado óxidos, es lógico pensar que debe haber difundido el hidrógeno por la matriz, habiendo podido fragilizar o formar hidruros con los elementos constituyentes del material. Sin embargo, el SEM no puede demostrar su presencia, dado que la técnica empleada no detecta el hidrógeno.

Por ello se han realizado los análisis de microdureza y un análisis más preciso de la composición con la microsonda de Castaing:

El análisis de microdureza sin embargo, no otorga valores diferentes a los nominales realizados con anterioridad, por lo que no es posible determinar de este modo si realmente ha habido difusión de hidrógeno en la matriz.

Es constatable el hecho de que son encontrados valores récord de dureza en la zona de precipitados (llegando a los 600HV) así como que existe una plastificación de la matriz austenítica alrededor de la huella dejada por el penetrador.

El análisis de la microsonda proporciona valores de composición química mucho más parecidos a los valores dados por la empresa; hay una corrección del % en composición de W y Si, aunque sigue habiendo un desfase con la composición de C.

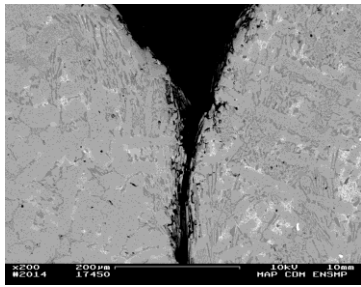
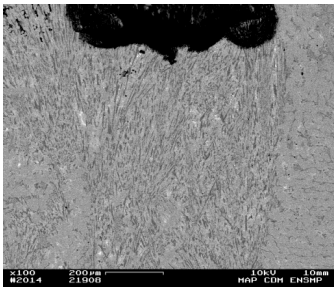
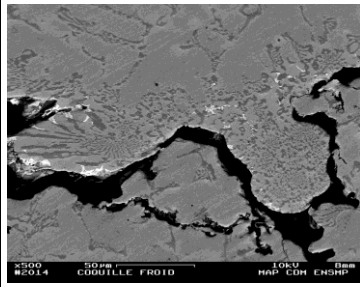
HIPÓTESIS DE LA FORMACIÓN DE LOS DEFECTOS

Para explicar la aparición de defectos es necesario tener en cuenta el proceso de fabricación seguido, ya que éstos están vinculados a la temperatura de precalentamiento del molde. El proceso es el siguiente:

- 1) Fusión de los materiales (nuevos y reciclados) a 1520°C en un horno de arco eléctrico.
- 2) Precalentamiento del molde a una temperatura entre 170 y 320°C
- 3) Aplicación del desmoldeante: éste es un material refractario utilizado para evitar que el metal se adhiera a las paredes del depósito así como ayudar durante la extracción de los tubos. En este caso, el material utilizado es $ZrSiO_4 + H_2O$ (ya que se aplica en forma de suspensión). Se aplica en una capa (de entre 1-3 mm de espesor) en las paredes internas del molde.
- 4) Inyección de metal fundido al molde y comienzo de la solidificación por centrifugación: de 5-10 minutos. La velocidad de giro es de 1700 rpm.
- 5) Enfriamiento al aire
- 6) Pre-procesado: aproximación a la forma final.
- 7) Tratamientos térmicos si son necesarios.
- 8) Mecanizado final y test.

Entre los diversos defectos encontrados, se analizaron tres muestras separadas en este trabajo:

Tabla de defectos encontrados.

	Muestra 17450 («Siphon»)	Muestra 21908 («Soufflure»)	Muestra 22725 (« Reprise »)
Imágenes			
Comentarios	- Defecto superficial - Estructura columnar-equiaxial - No hay óxidos	- Defecto transversal - Estructura columnar - Óxidos	- Microsegregación

Debido a la aparición de óxidos sobre la superficie del defecto de la muestra 21908, la hipótesis de que la generación del defecto sea provocada por una burbuja de agua -en fase vapor- atrapada parece razonable. Esta burbuja tendría su origen en un mal secado del desmoldeante, ya que tiene en su propia composición moléculas de agua.

El hecho de que alrededor de la mitad de los defectos aparecen en mitad de los tubos de acuerdo a su longitud, informa de que la eliminación de agua en esta zona es más baja. Esto puede estar motivado por una temperatura de homogeneización mala del molde, por lo que se requeriría un mayor tiempo de precalentamiento para conseguir un buen secado.

Cuando el metal fundido se introduce en el molde, el calor se disipa a través del desmoldeante (radio exterior) y el aire interno (radio interior), (**figura**); el calor liberado durante la solidificación, va a provocar por tanto el secado de este recubrimiento si no está completamente seco; de esta manera, el agua residual contenida se va a eliminar gradualmente durante la solidificación.

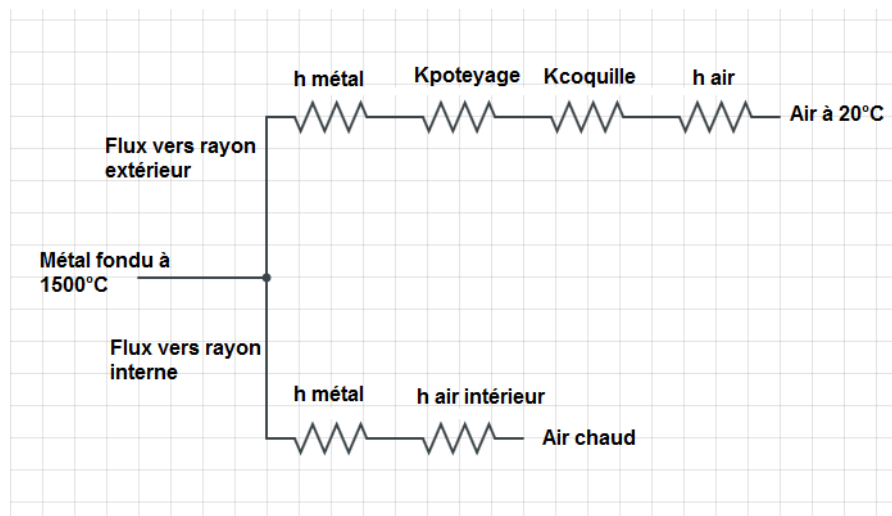


Figura: esquema térmico de disipación del calor.

No todas las burbujas generarán defectos: si la burbuja escapa el líquido en proceso de solidificar rellenará su volumen sin problema. Para que la burbuja para escapar, es necesario dejar pasar un tiempo mínimo. Sin embargo, debido a la existencia de un segundo frente de solidificación (surgido en el radio interno del tubo), la burbuja puede quedar encerrada en el interior del tubo.

Por lo tanto, el momento de la formación de burbujas, el tiempo de formación de la segunda frente de solidificación y la temperatura de precalentamiento son los parámetros clave que determinan la existencia de defectos. De una manera muy simple, un defecto hará aparición si:

$$t_{\text{formación}} + t_{\text{escape}} > t_{2\text{frente}}$$

Por otra parte, en los últimos momentos de la solidificación, el líquido interdendrítico con la composición eutéctica (matriz austenítica + M_7C_3 y M_6C), rellena parcialmente el defecto debido a un gradiente de presión entre el defecto y el material en contacto. Debido al movimiento del líquido, es posible encontrar una microporosidad residual alrededor del defecto principal.

Se ha calculado la velocidad que posee el líquido interdendrítico durante los últimos momentos de la solidificación, ayudándonos de ecuaciones experimentales que son función de la tortuosidad, la presión, la permeabilidad y la superficie volumétrica estudiada.

Calculando primeramente la presión:

$$\begin{aligned} 2\pi d(rP) &= 2\pi r \cdot \omega^2 \cdot r dr \\ d(rP) &= (\rho \cdot \omega^2) \cdot d\left(\frac{1}{3}r^3\right) \\ P &= P_0\left(\frac{r_0}{r}\right) + \rho\omega^2 \cdot \left(\frac{1}{3}r\right) \cdot (r^3 - r_0^3) \end{aligned}$$

Suponiendo un espesor bajo :

$$P = P_0\left(1 - \frac{\Delta r}{r_0}\right) + \rho\omega^2 \cdot \Delta r$$

Se obtiene una presión de 50 bar en las paredes del molde.

Por tanto, la velocidad del líquido interdendrítico que intenta rellenar el defecto es determinada por la expresión siguiente :

$$v = \frac{K}{\mu} \cdot \text{grad } P$$

Donde : K = permeabilidad
 μ = viscosidad

La permeabilidad puede expresarse a su vez como :

$$K = c \cdot \frac{f^2}{Sv^3}$$

Con c = tortuosidad ~ 0,1
 f = fracción de líquido ~ 0,2
 Sv =superficie volumétrica ~ 60 · 10³

Esta velocidad es de unos 4·10⁻⁴ m/s, por lo que durante los últimos segundos de la solidificación, el líquido llega desde una distancia de unos pocos mm.

Esto explica la existencia de una microporosidad residual sólo alrededor del defecto. En consecuencia, la presencia ocasional de porosidad lejos de un defecto debe ser considerada como otro tipo de defecto independiente.

Por otra parte, teniendo en cuenta la geometría de los defectos y la microestructura alrededor de los mismos, es posible hacer una diferenciación entre ellos:

- En el caso de la muestra de 14750, el fallo presente en una geometría típica de "sifón". Esta geometría es el resultado de la acción de la fuerza centrífuga: la propia burbuja, se somete el gradiente de presión, de modo que, debido a su ligereza, se mueve hacia el radio interior para encontrar el segundo borde la solidificación.

Sin embargo, el líquido eutéctico, que va a intentar llenar el defecto debido a la existencia de un gradiente de presión entre el metal y líquido restante. Este líquido final en solidificar, es rico en elementos pesados, de modo que se mueve en la dirección opuesta a la burbuja, de manera que se desplaza hacia el radio interno. La geometría observada es el resultado de esta combinación y es aplicable a otros defectos que tienen la misma geometría.

- En el caso de la muestra de 21908, el defecto tiene una forma ovalada transversal, desde el radio exterior hasta el radio interior. Este es un defecto muy grande transversal con una microestructura dendrítica alrededor de sí mismo a excepción de una porción cerca del radio interno equiaxial. En este caso, el líquido eutéctico se encuentra en el centro del defecto y, debido a su propia solidificación, divide la burbuja en dos cavidades.

Teniendo en cuenta la morfología, es probable que la aparición de la burbuja que está causando el defecto se produce mucho más tarde que en el 17450, por lo que la geometría se encuentra es diferente al anterior.

Por último, en la muestra 22725, el defecto observado es completamente diferente. Se trata de una microgrieta. Estos defectos se producen cuando no hay una fusión entre dos porciones del material debido a la solidificación prematura de una de las partes.

En nuestro caso de estudio, la masa fundida en contacto con el molde solidifica muy rápidamente, de modo que la nueva ola de líquido que viene después no puede fusionarse con él, ocasionando el defecto.

En cuanto a la imagen que se obtiene con SEM (**imagen 3.11**), es notable una microsegregación de la composición eutéctica y los elementos más pesados hacia el borde del defecto mientras que, en el otro lado, la composición parece ser nominal.

Al aumentar la temperatura, es lógico que este tipo de fallo desaparezca, dado que la velocidad de enfriamiento del líquido es menor, por lo que tiene tiempo para solidificar más despacio permitiendo la fusión entre las diferentes olas de material fundido que lleguen.

CONCLUSIONES

I) Los tubos obtenidos con la temperatura de precalentamiento del molde más elevada tienen la microestructura columnar deseada, a diferencia de los obtenidos con el molde más frío. Sin embargo, todos los tubos tienen dos frentes de solidificación y su microestructura varía según la longitud del tubo.

II) La aparición de óxidos de cromo en la superficie de uno de los defectos parece confirmar que la hipótesis de una burbuja de agua es correcta. Habría una disolución de hidrógeno por el metal. Esta burbuja tendría su origen en mal secado del desmoldeante debido a la baja temperatura de precalentamiento del molde, que provoca el aumento del tiempo de salida del agua en fase vapor.

III) La burbuja genera un defecto debido a la existencia de un doble frente de solidificación, que la encierra impidiendo su escape. Las diferentes formas de las burbujas se vincularán al momento de su formación durante la solidificación.

IV) El líquido interdendrítico (con la composición eutéctica), rellena parcialmente el defecto durante los últimos momentos de solidificación, como resultado de la aparición de un gradiente de presión entre el defecto y el material circundante. A causa de su migración, una microporosidad residual se produce alrededor de todo el defecto inicial (con una distancia máxima de algunos mm).

V) El aumento de la temperatura de precalentamiento asegura el secado adecuado del desmoldeante, y por lo tanto, los defectos causados por las burbujas de H₂O (vapor) desaparecen, obteniendo además, la microestructura columnar.