

Site : Les Ancizes

Direction /Service : Technique / DPE

Date : 24/02/2014

Émetteur : J. Escaffre

Réf. DPE-14-2620

Destinataire(s) : H.Poisson – R.Allier – P.Delaborde

Copie(s) : J.Lecadet – P.Morgen – P.Heritier - D.Caillot – T.Barre

Objet : **Synthèse des essais de caractérisation des chutes massives, copeaux et caisses en Titane utilisés dans le recyclage au PAMCHR**

A. CONTEXTE

Dans le cadre du projet EcoTitanium, une des grandes problématiques est la qualité des chutes massives et des copeaux pouvant être enfournée au four PAMCHR.

En effet, il est important d'éviter au maximum l'introduction d'éléments pouvant causer des défauts de types HDI (éléments réfractaires type W) ou HID (nitrides, oxydes ou carbures de Ti).

Dans ce contexte, des essais de caractérisation ont été réalisés sur plusieurs types de chutes en TA6V :

- Chutes massives avec différents états de surface : étude de l'impact du grenailage sur la propreté des chutes,
- Chute massive après écouvillage,
- Chute massive ayant subi une découpe plasma.
- Copeaux 1ère et 2e passe,

Les caractérisations réalisées sur ces échantillons sont les suivantes :

- Analyse chimique,
- Observations micrographiques au microscope optique et au MEB.

En parallèle une étude a été menée afin de qualifier la propreté des soudures par point réalisées sur les caisses en TiCP devant être utilisées pour le chargement des chutes massives dans le four PAMCHR.

B. CARACTERISATION DES CHUTES MASSIVES

1. Caractérisation des chutes massives en TA6V ELI : impact du grenailage

Plusieurs bouts de barres forgées carré 370 mm x 370 mm en TA6V ELI issues d'une gamme de forgeage UKAD (n° OF : AAAP) ont été prélevés afin d'être caractérisés. Ces échantillons présentent des états de surface différents (voir photo ci-dessous) :

- une peau plutôt lisse et propre appelée « chute propre »,
- une peau présentant des fissures de plusieurs mm de profondeur appelée « chute sale ».



Bouts de barres prélevées présentant différentes qualités

Chaque type de chute a subi un grenailage (grenailles d'acier - Amamix 1+) afin d'évaluer l'impact de cette pratique.

1.1. Examens micrographiques des chutes et impact du grenailage :

L'étude porte sur des échantillons prélevés sur

- des plaquettes avec une peau sale : fissures de plusieurs mm,
- des plaquettes avec une peau propre : fissures de l'ordre du mm.

Dans les deux cas, des zones avant et après opération de grenailage ont été examinées.

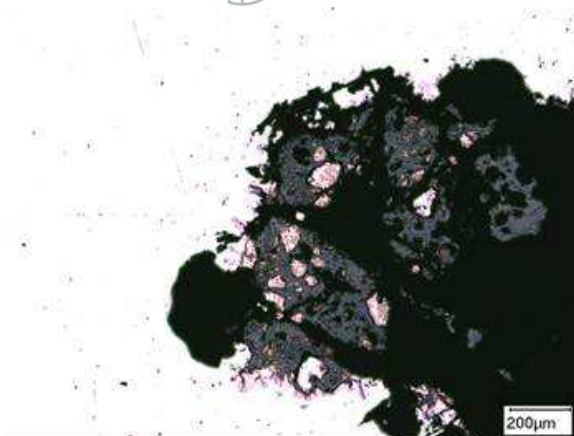
a) Chutes sales

Dans les zones les plus marquées, il y a présence d'oxydes massifs de plusieurs mm qui sont éliminés par grenailage et laissent ainsi apparaître de profondes fissures (jusqu'à 15 mm).



Aspect des peaux des produits avant (échantillon gauche des photos) et après grenailage (échantillon droite des photos).

Après grenailage, quelques amas d'oxydes issus des gros amas d'oxydes subsistent en fond de fissures. Une couche superficielle très adhérente au métal issue de l'oxydation du métal (O, Ti, V, Al) s'étend sur plusieurs mm d'épaisseur, mais reste externe au métal (pénétration dans le métal limitée à une centaine de microns). Une zone dénaturée, appauvrie en Al et V (environ 10%), est observée sous la couche d'oxyde sur une profondeur d'1 mm environ.



Avant grenailage



Après grenailage

b) Chutes propres

La surface est relativement homogène et présente des fissures peu profondes (de l'ordre du mm) et des oxydes superficiels éliminés partiellement par grenailage.



Aspect des peaux des produits avant (échantillon gauche des photos) et après grenailage (échantillon droite des photos).

La même couche d'oxyde superficielle très adhérente au métal est présente sur ces échantillons. Une zone dénaturée, appauvrie en Al et V (environ 10%), est également observée sous la couche d'oxyde sur une profondeur d'une centaine de microns environ.

1.2. Analyses chimiques :

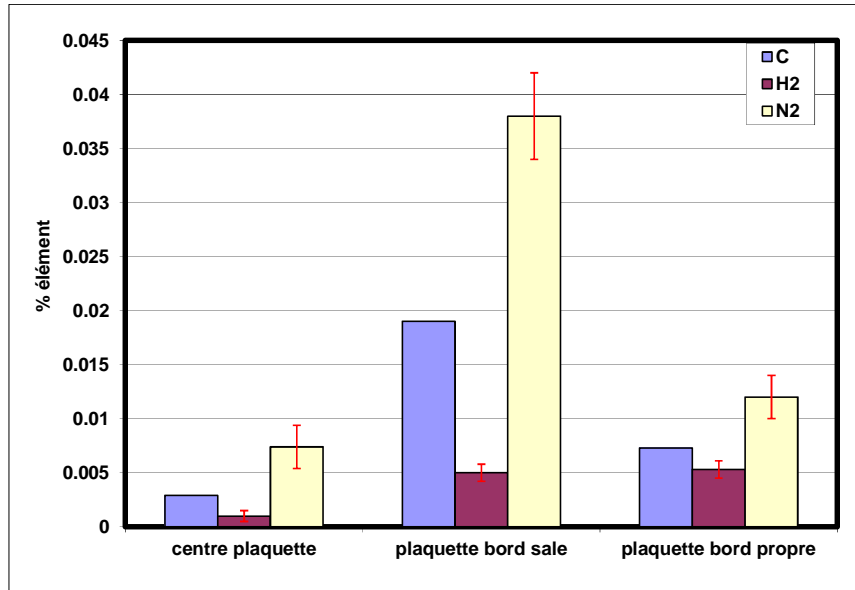
Afin d'avoir une analyse plus représentative de ces chutes, 3 échantillons grenailés ont été prélevés et ont subi une fusion dans le four à creuset froid sous atmosphère inerte de l'Institut Jean Lamour. Les 3 fusions réalisées sont les suivantes :

- Fusion de 2 échantillons pris au centre d'une plaquette et représentant le métal sans oxydation (dimensions : 137 mm x 25 mm x 80 mm + 35 mm x 15 mm x 20 mm = 284500 mm³),
- Fusion d'un échantillon pris au bord d'une plaquette présentant des fissures profondes en surface (dimensions : 130 mm x 20 mm x 15 mm = 39000 mm³, dont la surface avec fissures représente 2600 mm² soit un rapport $V_{\text{échantillon}}/S_{\text{externe}} = 15$ mm),
- Fusion d'un échantillon pris au bord d'une plaquette présentant un aspect de surface propre (dimensions : 135 mm x 35 mm x 15 mm = 70875 mm³, dont la surface représente 4725 mm², soit un rapport $V_{\text{échantillon}}/S_{\text{externe}} = 15$ mm).

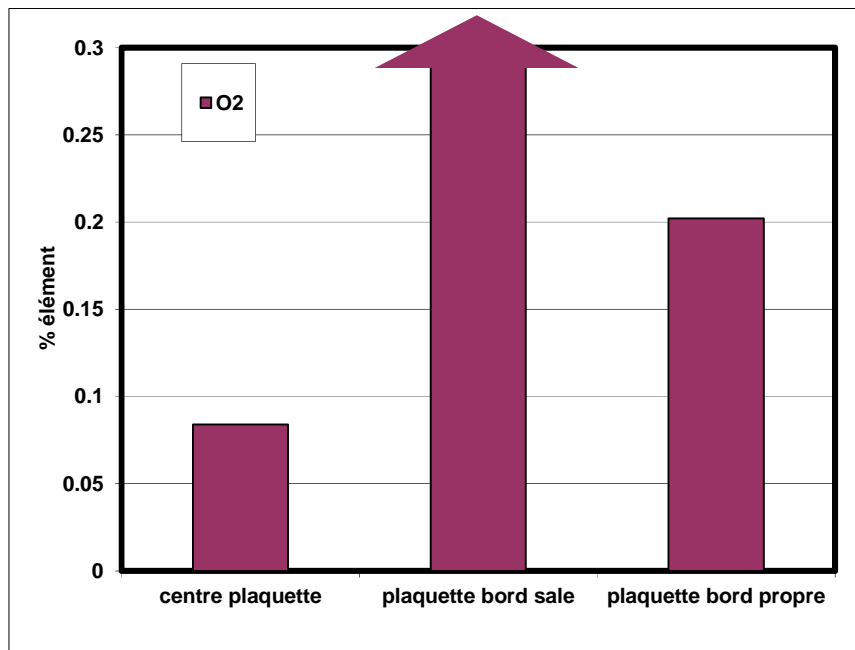
Les résultats obtenus pour les éléments les plus pertinents sont présentés dans les graphes ci-dessous.



La présence de fissures profondes en surface de l'échantillon entraîne une augmentation importante des teneurs en azote (+400%), carbone (+555%) et oxygène (+260%) par rapport au centre de la plaquette.
 Un état de surface plus propre entraîne une augmentation moindre des teneurs en azote (+60%), carbone (+150%) et oxygène (+140%) par rapport au centre de la plaquette.



Teneurs en C, H et N pour les 3 types d'échantillons



Teneurs en oxygène pour les 3 types d'échantillons

1.3. Conclusions :

Ces analyses ont permis de mettre en évidence les points suivants:

- Le grenailage semble efficace pour éliminer en surface les couches d'oxydes épaisses, mais n'élimine que partiellement la couche d'oxyde adhérente. Les analyses chimiques sur l'échantillon avec un état de surface propre confirment cette observation.



- Le grenailage n'est pas suffisant pour éliminer les oxydes présents en fond de fissures. Ainsi les échantillons présentant en surface des fissures profondes ne pourront pas être totalement nettoyés par grenailage. Ceci est confirmé par les teneurs importantes en oxygène et azote mesurées sur l'échantillon présentant des fissures profondes par rapport à l'échantillon au centre de la plaquette ou à celui avec un état de surface propre.

Ainsi on peut conclure de ces analyses sur la préparation des chutes massives que :

- il est préférable de grenailer les chutes massives avant de les enfourner.
- Les chutes présentant des fissures trop profondes doivent faire l'objet d'un traitement particulier si on souhaite les utiliser (par exemple : élimination des parties fissurées par coupe ou meulage).

2. Caractérisation d'une chute massive en TA6V : impact de l'écroutage (réf : DRD/PG/TC/13.023)

Un échantillon de barre écroutée a été récupéré afin d'évaluer l'impact de cette opération sur la qualité des produits.

Un examen au MEB a permis d'observer seulement quelques zones présentant une oxydation superficielle (pas de pénétration dans le métal) probablement due à l'opération d'écroutage.

Ainsi les chutes ayant subi un écroutage semblent pouvoir être recyclées sans traitement particulier.

3. Caractérisation d'une chute massive en TA6V ELI : impact d'une découpe plasma (réf : DRD/PG/13-098)

Une plaquette en TA6V ELI a été découpée à la torche plasma afin d'évaluer la pollution apportée par cette opération.

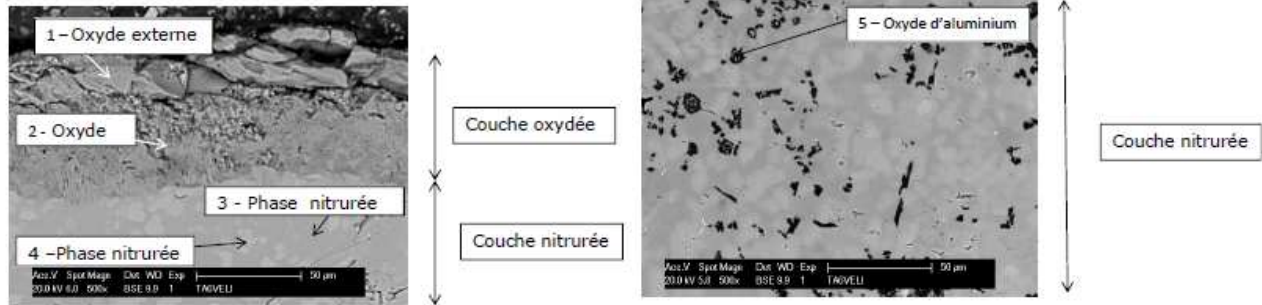
Des examens macrographique et au MEB ont été réalisés et ont permis d'observer :

- Une couche d'oxyde en surface plus importante en bordure de coupe, au niveau des coulures. Elle est constituée d'oxydes du métal avec des teneurs variables en oxyde d'aluminium.



Aspect de la découpe plasma avec coulures en bordure de coupe (bas de l'échantillon)

- Des zones plus altérées en profondeur en bordure de coupe. L'altération peut atteindre 1,5 mm de profondeur.
- Les oxydes en profondeur sont constitués de plusieurs couches :
 - o Une première couche d'oxyde du métal appauvri en aluminium de 35 µm de profondeur,
 - o Une 2^e couche d'oxyde du métal de 50 µm de profondeur appauvri en aluminium
 - o Du métal dénaturé constitué de 2 phases enrichies en azote et présentant une oxydation partielle du métal matérialisée par des inclusions d'oxydes d'aluminium d'une profondeur maximale de 1,4mm.

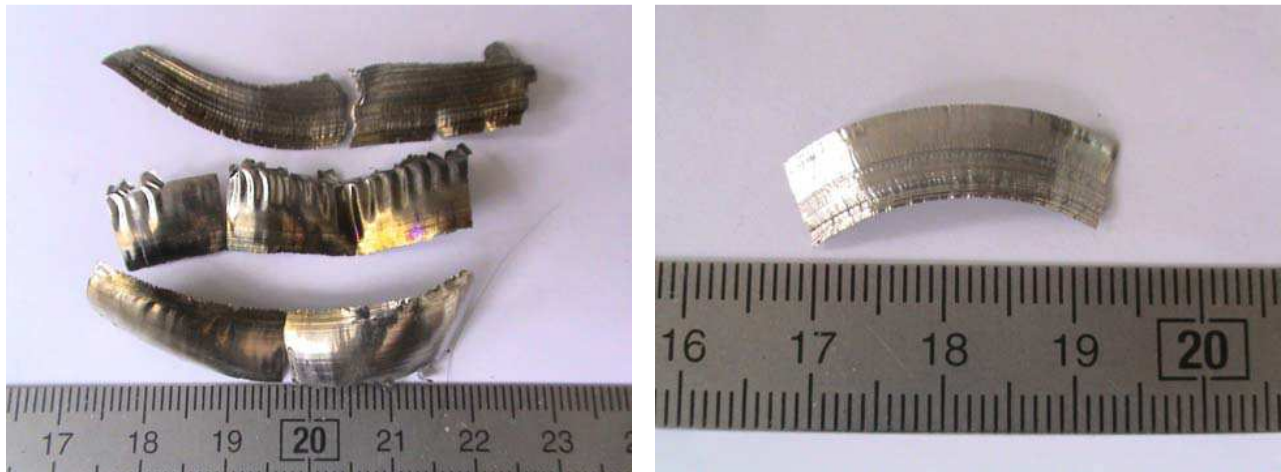


Examen en profondeur de la surface de coupe

La découpe plasma semble donc une opération déconseillée pour le recyclage des chutes. En effet, outre la couche d'oxydes formée au niveau de la zone de coupe, on observe une forte nitruration du métal, qui peut être néfaste à la qualité du produit final. Ces conclusions sont en accord avec les exigences annoncées par les fabricants de Titane dans leurs spécifications concernant l'interdiction d'utiliser des chutes ayant subi un oxycoupage.

C. CARACTERISATION DES COPEAUX

Des copeaux en TA6V ont été prélevés au cours de l'usinage de barres UKAD de diamètre 240 mm après meulage (n° OF : AAAE22). Deux passes d'usinage ont été réalisées d'environ 2,5 mm chacune (250 mm → 245 mm → 240 mm). Les copeaux issus de ces 2 passes ont été séparés afin de les analyser.

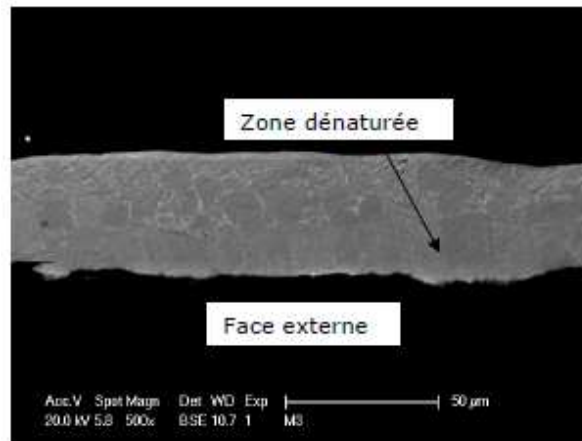


Aspect des copeaux d'usinage après la 1^{ère} passe (à gauche) et la 2^e passe (à droite)

1. Examens micrographiques des copeaux (réf : DRD/PG /TC/12-156):

1.1. Copeaux 1ère passe

Des échantillons ont été analysés par EDS X. On a pu mettre en évidence la présence d'oxygène sur la surface externe des copeaux. Cependant, cette couche d'oxyde semble seulement superficielle, puisqu'elle n'est pas observée en coupe transverse. On observe par contre sur certains échantillons une zone dénaturée, appauvrie en Al et V.



Structure sur coupe transverse d'un copeau 1^{ère} passe.

1.2. Copeaux 2e passe

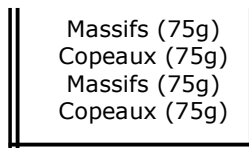
Le même type d'analyse a été mené sur des échantillons de copeaux 2^e passe. On a pu mettre en évidence la présence d'oxygène sur la surface externe des copeaux en moins grande quantité que sur les copeaux 1^{ère} passe. La structure observée semble normale, sans présence de zones dénaturées.

2. Analyses chimiques :

Afin d'avoir une analyse plus représentative de ces copeaux, un échantillonnage de chaque type de copeaux a été réalisé et a subi, après dégraissage, une fusion dans le four à creuset froid sous atmosphère inerte de l'Institut Jean Lamour.

Il a été très difficile de fondre par ce moyen les copeaux 1^{ère} passe (problème de couplage du champ magnétique avec les copeaux).

La méthode utilisée pour la fusion de ces copeaux a donc consisté à réaliser un empilement particulier dans le four afin d'éviter ces problèmes de couplage :

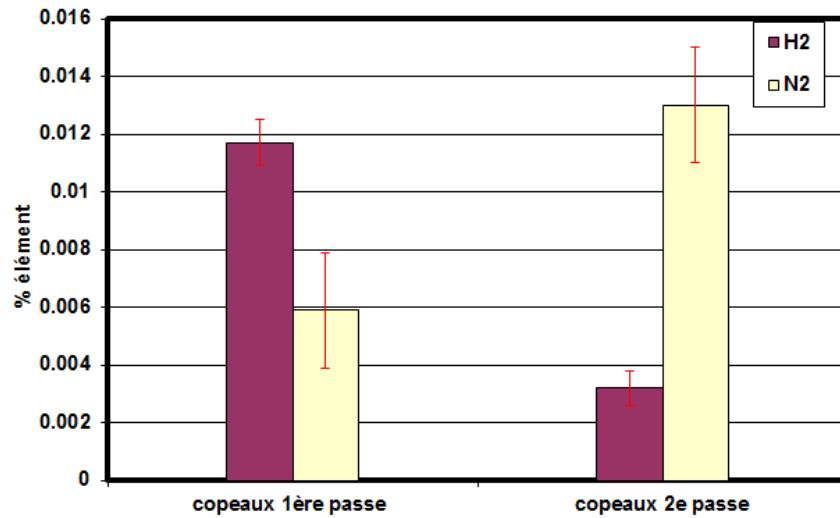


La même quantité de chutes massives et de copeaux a été utilisée, à savoir environ 150 g. Après une 1^{ère} tentative de fusion, le morceau légèrement fondu a été retourné et refondu.

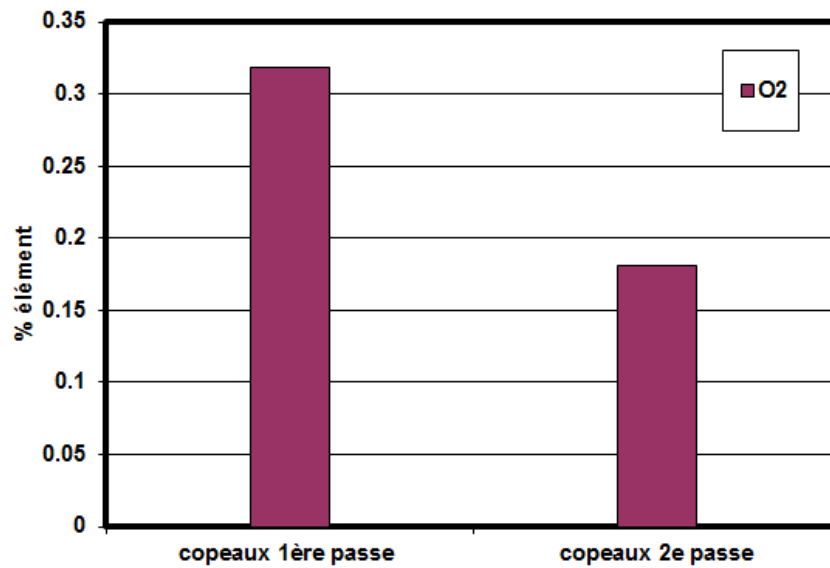
Les résultats obtenus par les analyses chimiques des 2 fusions, copeaux 1^{ère} passe et copeaux 2^e passe, pour les éléments les plus pertinents sont présentés dans les graphes ci-dessous.

Les copeaux 1^{ère} passe présentent des teneurs en hydrogène (+265%) et oxygène (+75%) plus importante que les copeaux 2^e passe. Ceci peut en partie s'expliquer par la présence d'une couche d'oxydes plus importante en surface des copeaux 1^{ère} passe.

Par contre, leur teneur en azote est moins élevée (-55%) que celle des copeaux 2^e passe, ce qui semble plus difficile à expliquer par les observations au microscope.



Teneurs en H et N pour les 2 types d'échantillons



Teneurs en oxygène pour les 2 types d'échantillons

3. Conclusions :

Ces analyses ont permis de mettre en évidence les points suivants:

- Les examens métallurgiques ne semblent pas présenter d'éléments réhibitoires en surface ou en profondeur quel que soit le type de copeaux.
- Les analyses chimiques indiquent des teneurs en oxygène plus importantes pour les copeaux 1^{ère} passe que pour les copeaux 2^e passe, et surtout plus élevée que la teneur maximale autorisée dans le TA6V.
- Les teneurs en azote sont plus élevées dans les copeaux 2^e passe, mais restent dans la fourchette autorisée pour le TA6V.
- La teneur en hydrogène est plus élevée pour les copeaux 1^{ère} passe, mais ne présente pas de problème puisque cet élément est majoritairement éliminé lors du procédé VAR.

Ainsi on peut conclure de ces analyses sur la préparation des tournures que les copeaux 1^{ère} passe seront plus difficiles à recycler du fait de leur teneur importante en oxygène. Il sera indispensable de la compenser par un

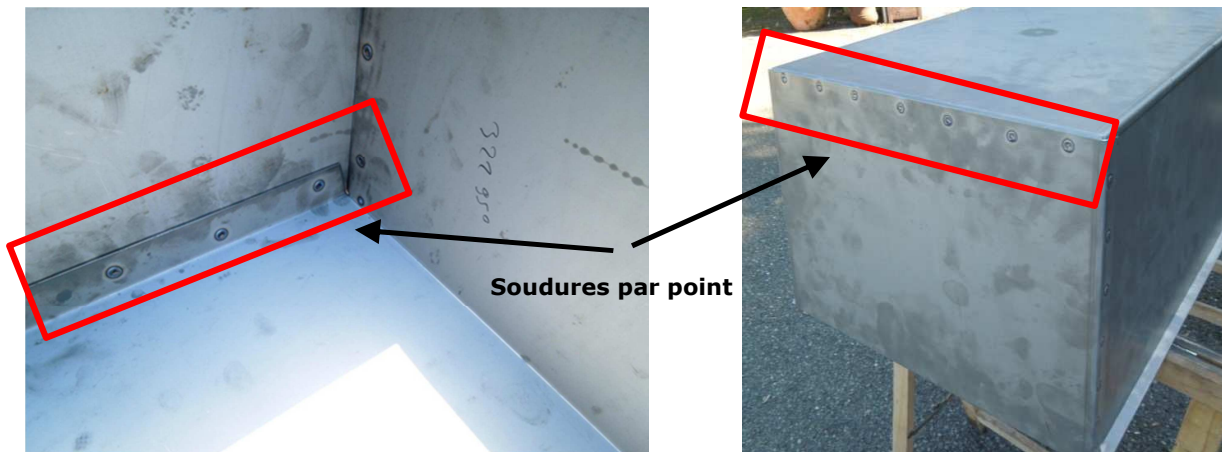
ajout notable d'éponges, voire de copeaux 2^e passe. Ces copeaux pourront éventuellement être utilisés dans certaines charges, comme élément de substitution au TiO₂, si besoin.

D. CARACTERISATION DES SOUDURES PAR POINT DES CAISSES TiCP

1. 1^{er} prototype de caisse

Un premier prototype de caisse en TiCP grade 2 (voir composition chimique et analyse chimique fournies par le fabriquant dans le tableau ci-dessous) a été fourni par la société Titane Services. Cette caisse est fabriquée à l'aide de tôles de 2 mm d'épaisseur décapées chimiquement et assemblées par soudage par point.

Eléments (%)	Fe max	C max	N max	H max	O max
Spécification	0,30	0,08	0,03	0,015	0,25
Mesure	0,06	0,03	0,01	0,002	0,08



Afin de constater une nitruration éventuelle due au procédé de soudure, diverses analyses ont été réalisées :

- Analyses chimiques de la soudure,
- Observations micrographiques de la zone soudée.

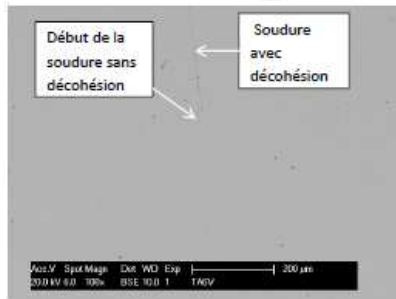
L'analyse chimique donne les résultats suivants :

Elément (%)	Soudures	Tôle sans soudure
N ₂	0,024	0,021
O ₂	0,093	0,089

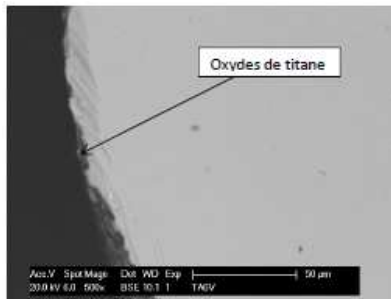
La soudure ne semble pas provoquer de nitruration ou d'oxydation du métal.

Les observations micrographiques (réf : DRD/PG/13.128) présentent les conclusions suivantes :

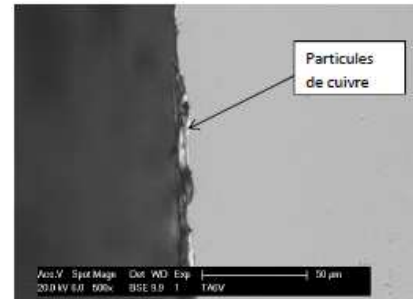
- Les soudures observées pour cette étude limitent la fusion du métal au niveau du contact entre les 2 tôles. Le temps de soudage court réduit la réaction du métal avec l'air. Ainsi aucun produit de réaction n'est observé au niveau de la soudure.
- Au niveau du contact avec les électrodes, le métal ne fond pas. Ainsi la surface des tôles n'est pas altérée. On observe la présence ponctuelle d'oxydes de titane et quelques particules de cuivre arrachées aux électrodes en surface des tôles.



Zone de soudure des tôles



Surface du point de soudure



Surface du point de soudure

Les soudures par point effectuées sur cette caisse ne semblent pas constituer un problème de propreté pour le procédé PAMCHR.

2. 2^e prototype de caisse

Un second prototype de caisse en TiCP grade 1 (voir composition chimique et analyse chimique fournies par le fabricant dans le tableau ci-dessous) a été fourni par Newtech. Cette caisse est fabriquée à l'aide de tôles de 2 mm d'épaisseur décapées chimiquement et assemblées par soudage par point.

Eléments (%)	Fe	C	N	H	O
Spécification	≤0,20	≤0,08	≤0,03	≤0,015	≤0,18
Mesure	0,05	0,02	0,008	0,001	0,09



Soudures par point

Le même type d'analyses que précédemment a été effectué.

L'analyse chimique donne les résultats suivants :

Elément (%)	Soudures	Tôle sans soudure
N ₂	0,015	0,015
O ₂	0,094	0,095

La soudure ne semble pas provoquer de nitruration ou d'oxydation du métal.

Le métal constitutif de cette caisse présente une teneur moindre que la caisse précédente.

Les observations micrographiques sont en cours de réalisation.