UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

icb
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

framatome

Évolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation haute température en présence de sels

Journées Annuelles 2021 du GDR 2081 – COnCOrD (7 et 8 juillet 2021 – La Rochelle)

Maxime BERTHAUD

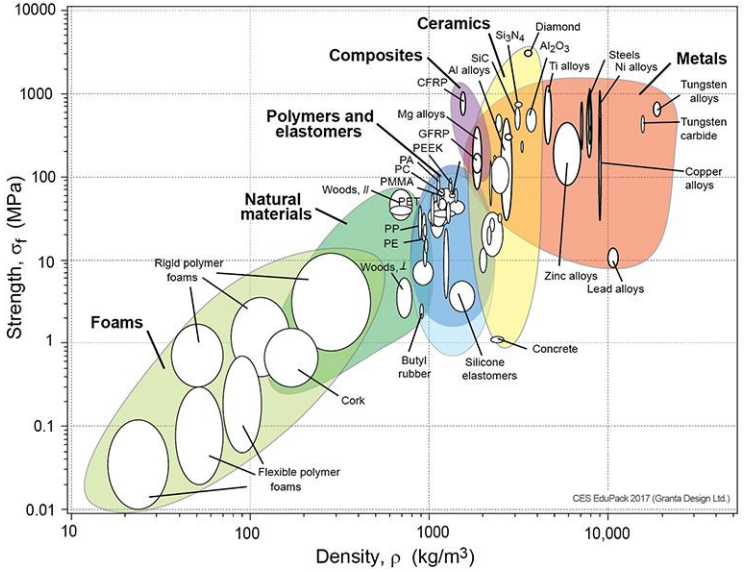
Ingénieur Matériaux et Corrosion framatome

Directeurs de thèse (2015-2018) : Sébastien CHEVALIER et Ioana POPA

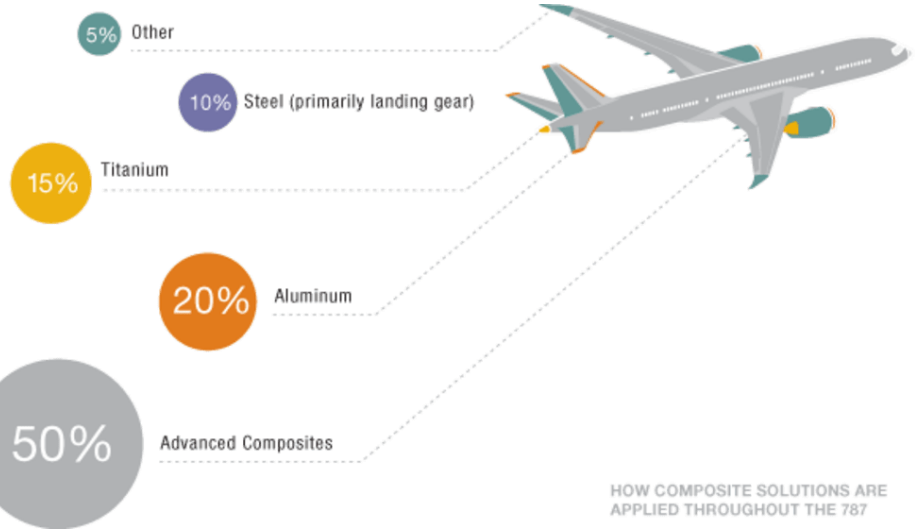
Contexte industriel

Contexte industriel

- Développement des alliages de titane pour l'industrie aéronautique



- ρ ≈ 4,5 g/cm³
- Propriétés mécaniques
- Résistance à la corrosion
- Coeff. dilatation ≈ composites

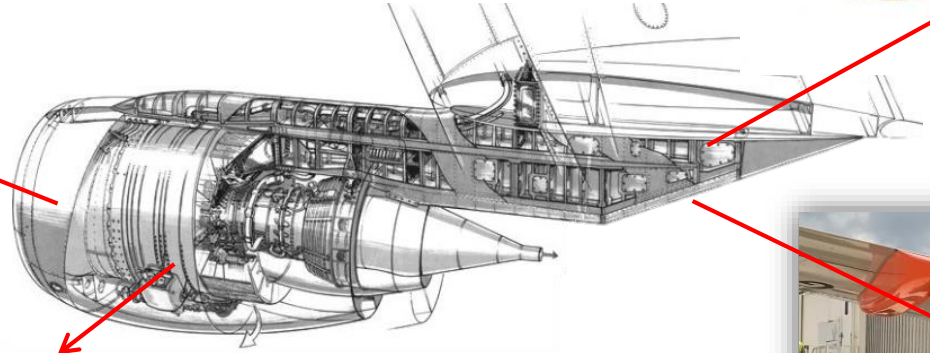


Contexte industriel

- Alliage Ti6242S → applications hautes températures



Aubes





Mât réacteur
(pylon)



Disques



©Sébastien Chevalier

Contexte industriel

- Formation de dépôts de NaCl en vol ou au sol



A SURVEY OF SALT DEPOSITS IN COMPRESSORS
OF FLIGHT GAS TURBINE ENGINES

by Richard L. Ashbrook

Lewis Research Center

SUMMARY

A field sampling program was undertaken to obtain first-hand data regarding the amounts of salt deposited on the airfoils of flight gas-turbine engines. Salt concentrations on the airfoils of compressors of commercial and military engines were measured from samples taken at several overhaul depots. It was found that a large commercial engine from a plane that had made many landings on an island in the Bahamas shortly before overhaul had a concentration over the entire surface of a stator vane that exceeded 0.66 milligram per square inch (0.10 mg/cm^2) and was greater than 1.0 milligram per square inch (0.15 mg/cm^2) on the concave side. The average concentration over the entire surface of a blade exceeded 0.18 milligram per square inch (0.03 mg/cm^2) and

R.L. Ashbrook, A survey of salt deposits in compressors of flight gas turbine engines, NASA TN D-4999, 1969.

➢ Effet sur le vieillissement du matériau à long terme ?

Plan de la présentation

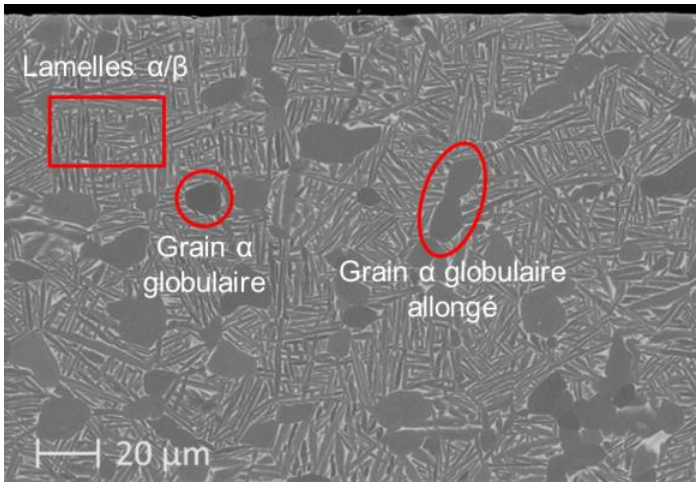
1. Etude de l'oxydation sous air
2. Etude de l'oxydation en présence de dépôts de NaCl
3. Discussion / Perspectives

Ti6242S : Microstructure et composition

Propriétés physiques

Microstructure bimodale

Mode BSE



Dureté : 375 ± 10 $HV_{0,025}$

Propriétés chimiques

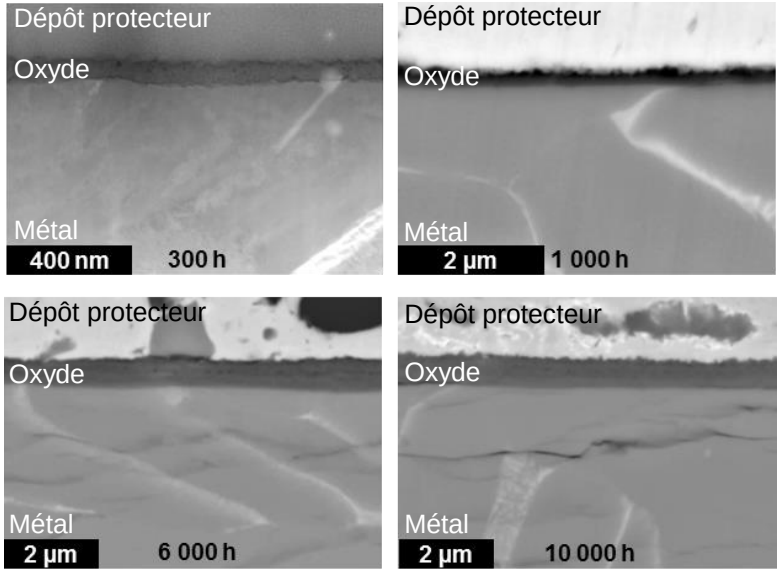
Composition massique :
Ti – 6Al – 2Sn – 4Zr – 2Mo – 0,1Si

EDX (% at.)	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si
Ti6242S	84,3	11,1	0,9	2,3	1,0	0,4
Phase α	84,2	12,5	0,8	2,0	0,2	0,3
Phase β	83,0	6,9	1,1	3,7	5,0	0,3

+ Si : résistance au fluage

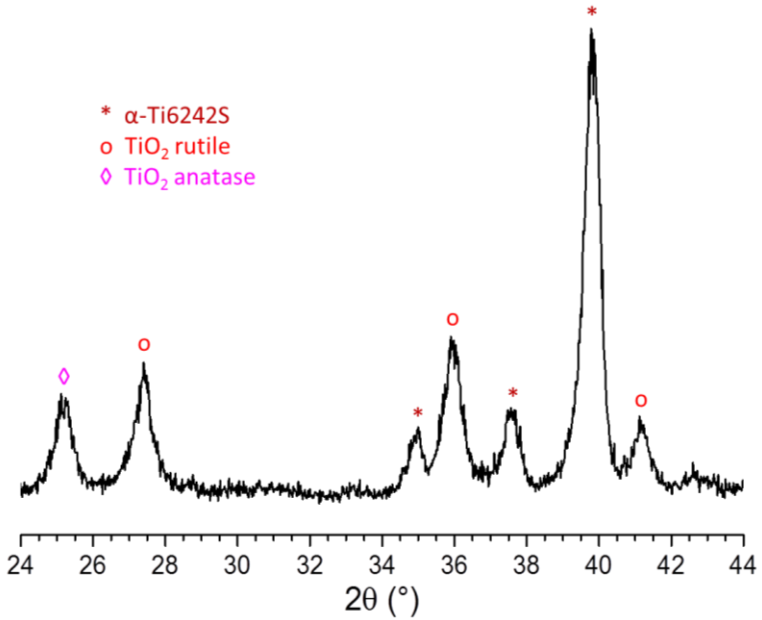
Etude de l'oxydation sous air

Cinétique d'oxydation sous air à 560°C



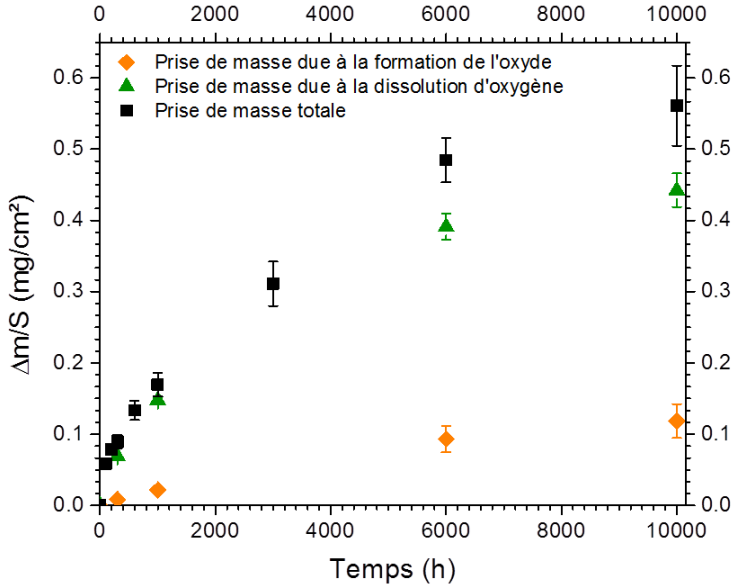
Durée d'oxydation (h)	Épaisseur d'oxyde (nm)
300	50
1 000	130
6 000	550
10 000	700

DRX en incidence fixe (2°)
Echantillon oxydé 10 000 h



Cinétique d'oxydation sous air à 560°C





$k_{p\ (global)}$ = $8{,}7.10^{-15}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

$k_{p\ (dissol.\ O)}$ = $6{,}0.10^{-15}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

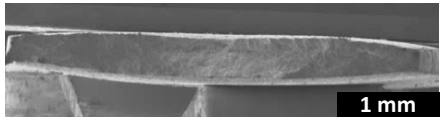
$k_{p\ (oxyde)}$ = $3{,}7.10^{-16}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

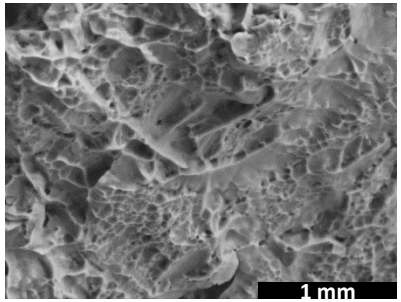
Dissolution d'oxygène importante (80 à 90% de Δm/S), conforme à Kofstad et *al.* [1]

[1] Kofstad *et al.*, Journal of the Less Common Metals 3 (1961) 89–97

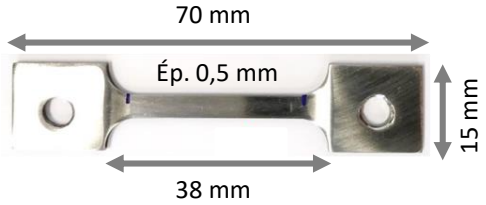
Evolution des propriétés mécaniques

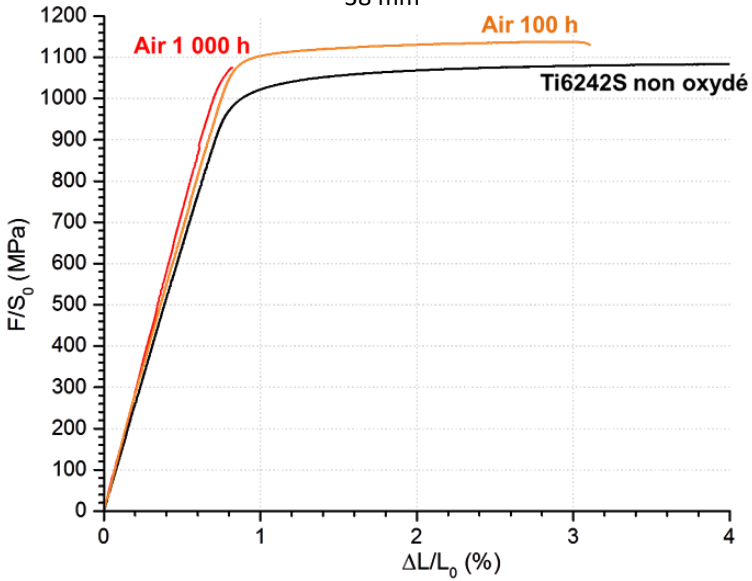
- Traction éprouvette non oxydée



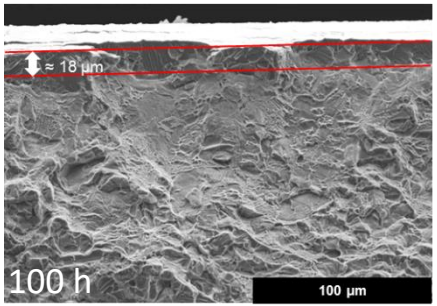


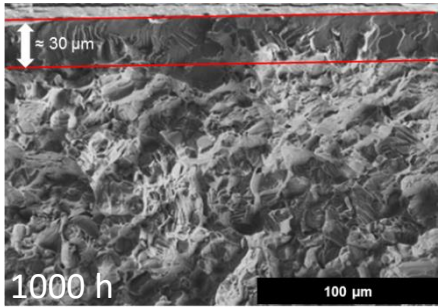
- Rupture $\varepsilon \approx 8{,}3\%$
- Facies ductile





- Traction éprouvette oxydée



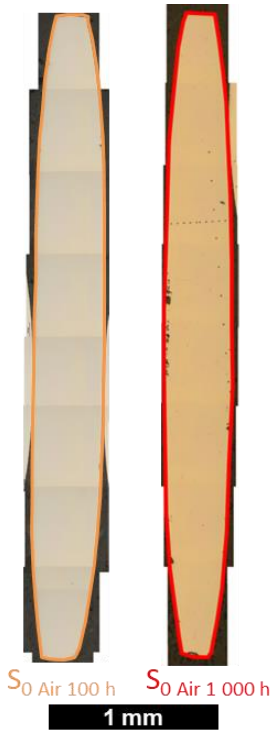


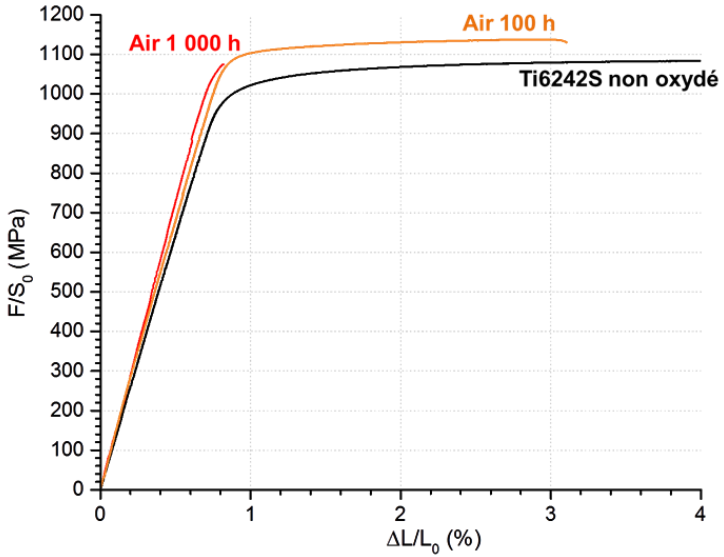
Oxydation sous air à 560°C :

- 100h : rupture pour $\varepsilon \approx 3{,}1\%$
- 1000h : rupture pour $\varepsilon \approx 0{,}8\%$

Evolution des propriétés mécaniques

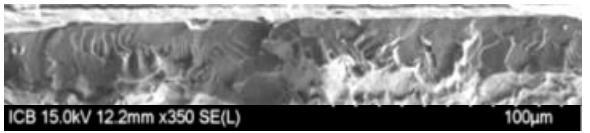
- Effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques





Propriété mécanique	Non oxydé	Oxydé sous air	
		100 h	1 000 h
E (GPa)	128	135	146
$Rp_{0,2\%}$ (MPa)	1021	1103	-
R_m (MPa)	1086	1137	1075
A_r (%)	**8,3**	**3,1**	**0,8**

- Augmentation du module élastique avec la durée d'oxydation
- Perte importante de ductilité



➔ **La dissolution d'oxygène impacte fortement les propriétés mécaniques des alliages de titane [2, 3]**

[2] *Shenoy et al., Oxid. Met. 26 (1986) 105–124*
[3] *Liu et al., Metal. Trans. A 19 (1988) 527–542*

Pour résumer

Oxydation du Ti6242S sous air

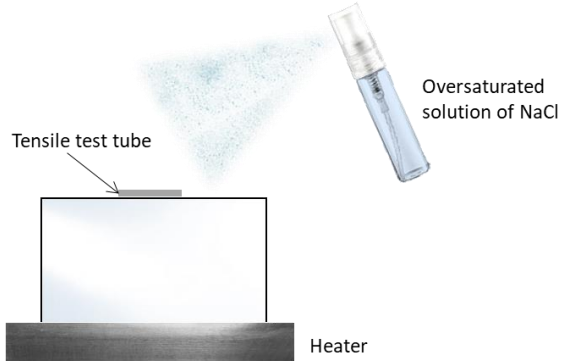
- Formation d'une couche de TiO_2 fine et adhérente
- Dissolution d'oxygène importante (jusqu'à 90% de la prise de masse)
  - Perte de ductilité croissante avec la durée d'exposition
  - Fragilisation des pièces « minces »

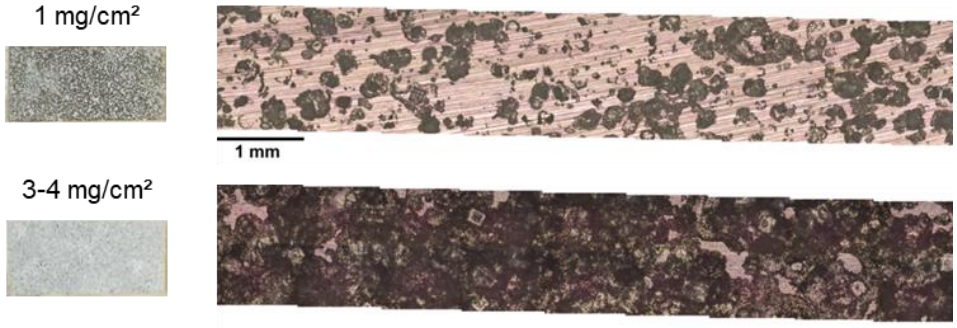
Oxydation en présence de dépôts de NaCl

Approche expérimentale

- Formation de dépôts de NaCl en vol ou au sol (0,15 mg/cm²)[4]

  → reproduction de dépôts de NaCl en laboratoire





<u>2 quantités déposées</u> :

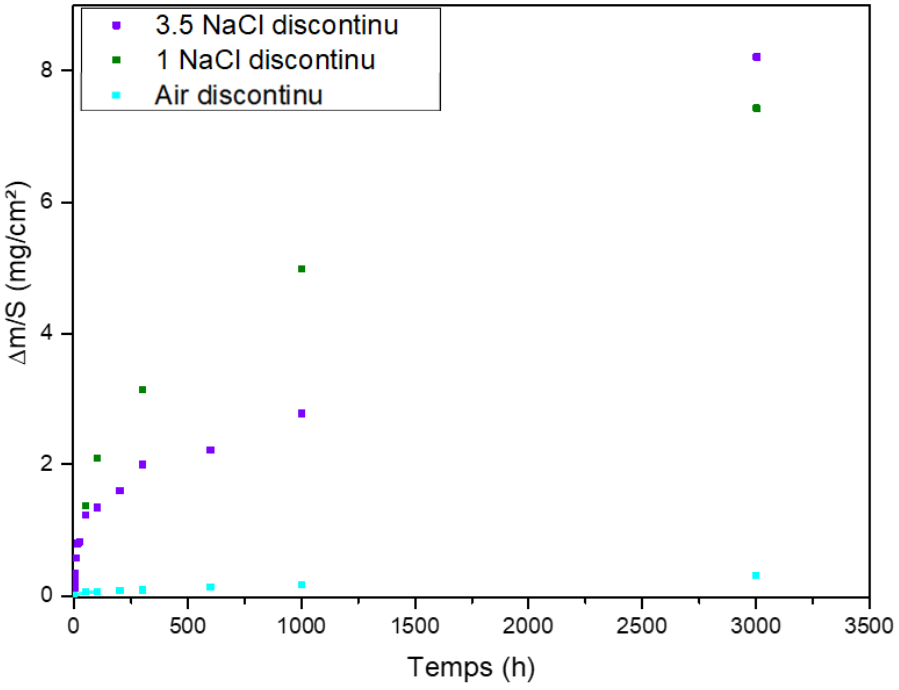
- 1 mg/cm² → conditions réalistes
- 3 à 4 mg/cm² → dépôt couvrant

<u>Paramètres observés</u> :

- Cinétique d'oxydation sous air à 560°C
- Epaisseur des couches d'oxyde
- Caractérisation fine des produits de corrosion (XPS, MET, DRX)
  - → Mécanisme d'oxydation en présence d'un dépôt de NaCl
  - → Evolution des propriétés mécaniques

[4] Ashbrook, NASA TN D-4999 (1969)

Cinétique d'oxydation à 560°C



- t ≤ 1 000 h

Régime parabolique → ~~Protection~~

$k_{p\ air\ disc.} = 8{,}7.10^{-15}\ \ g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

$k_{p\ 1NaCl\ disc.} = 5{,}9.10^{-12}\ \ g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

$k_{p\ 3{,}5NaCl\ disc.} = 2{,}1.10^{-12}\ \ g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

$(\Delta m/S)_{air} \approx 75 \times (\Delta m/S)_{NaCl}$

- t > 1 000 h

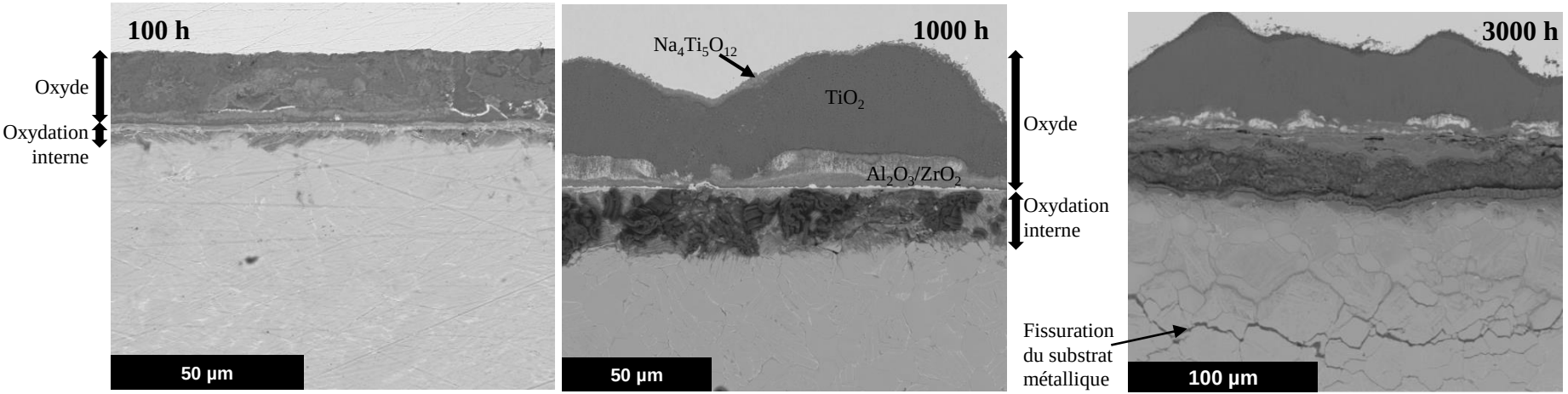
Dégradation du comportement

Augmentation de la cinétique d'un facteur 240 !!

Choix de se focaliser sur le dépôt de 3 à 4 mg/cm² (épaisseurs d'oxyde plus homogènes)

Epaisseur des couches d'oxyde

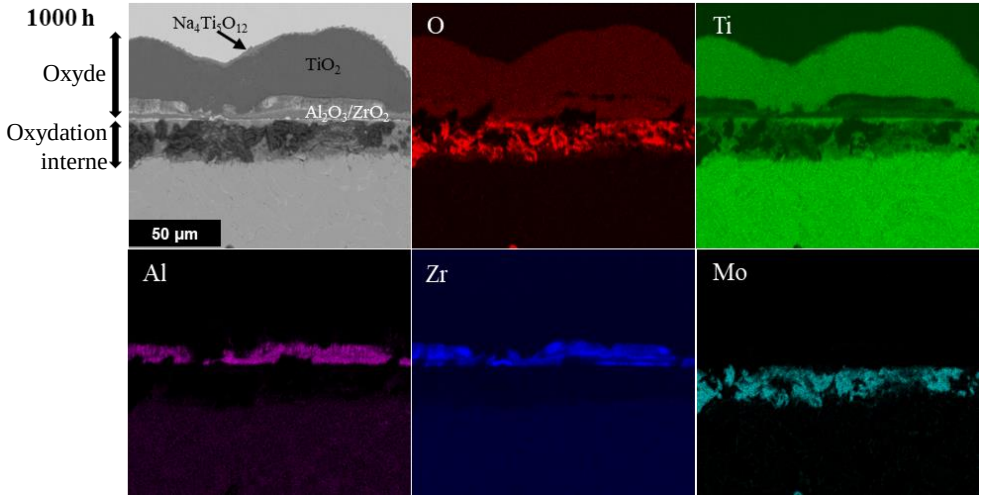
Effet catastrophique de la présence du dépôt de NaCl

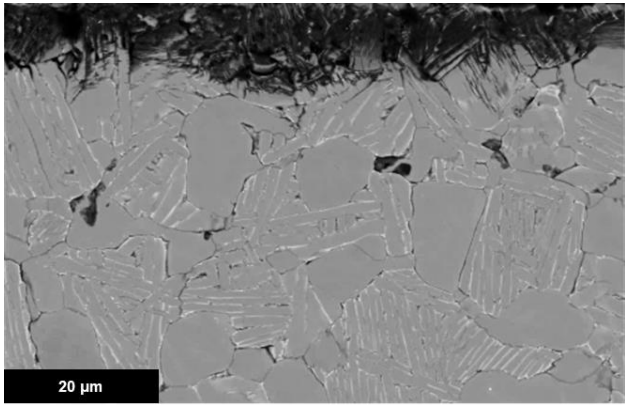


Durée d'oxydation	Oxyde externe	Oxyde interne
100 h	18 µm	6 µm
1000 h	55-75 µm	40 µm
3000 h	70-100 µm	60 µm

Mode d'oxydation et d'endommagement

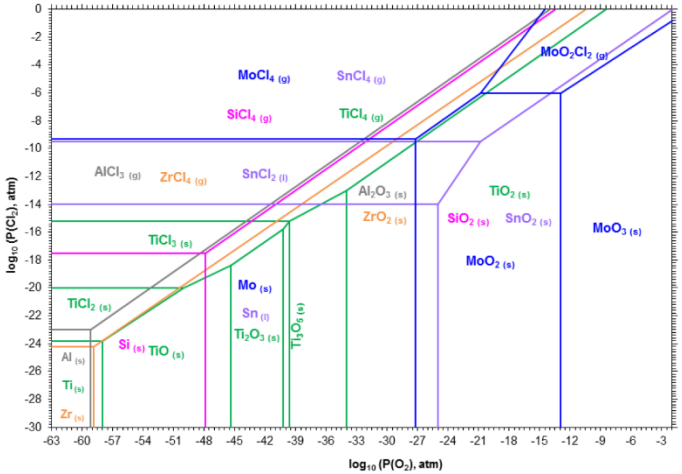
- Formation d'une couche d'oxyde externe très épaisse
- Oxydation interne remplace la dissolution d'oxygène
  - Appauvrissement du métal de base en éléments métalliques (Ti, Al, Zr)
  - Perte de la cohésion entre les grains



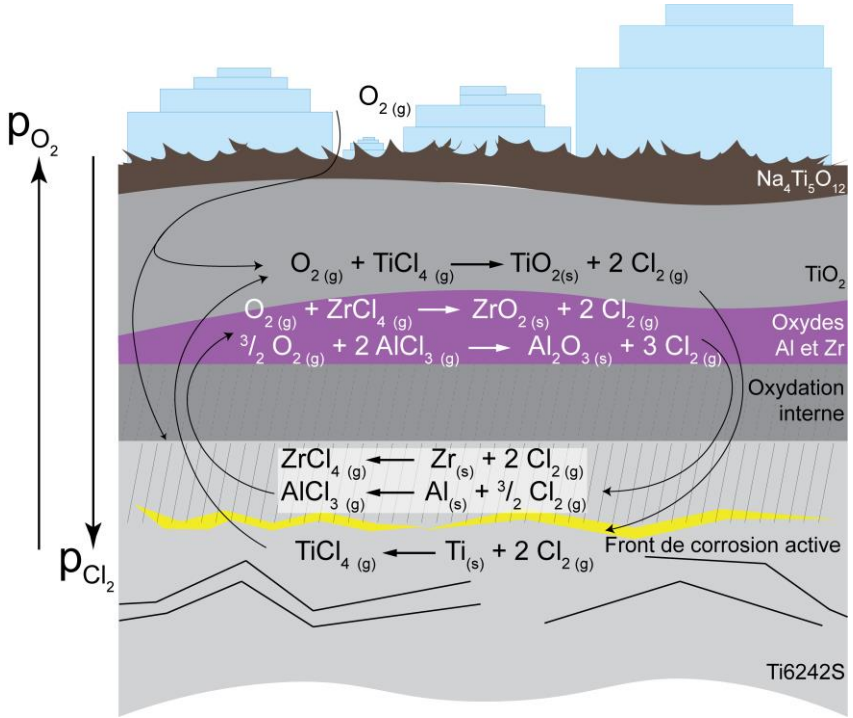


Mécanisme d'oxydation en présence de NaCl

Mécanisme d'oxydation active : cycle de réactions amorcées par la présence de NaCl et auto-entretenues[5]



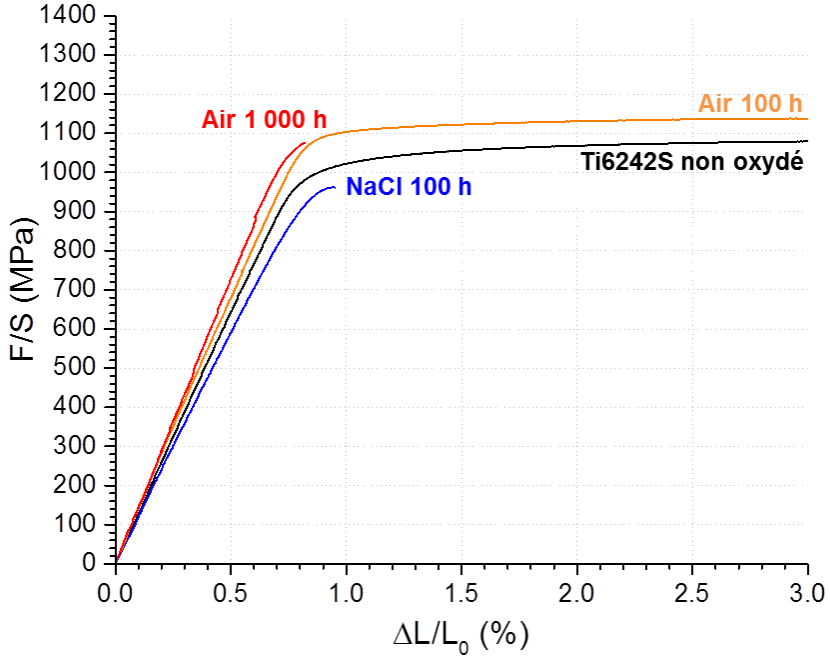
I. Popa, Habilitation à Diriger des Recherches - Université de Bourgogne (2018)



[5] Ciszal et al., Corrosion Science 172 (2020)

Impact sur les propriétés mécaniques

Essai de traction uniaxial – Eprouvette avec dépôt couvrant NaCl



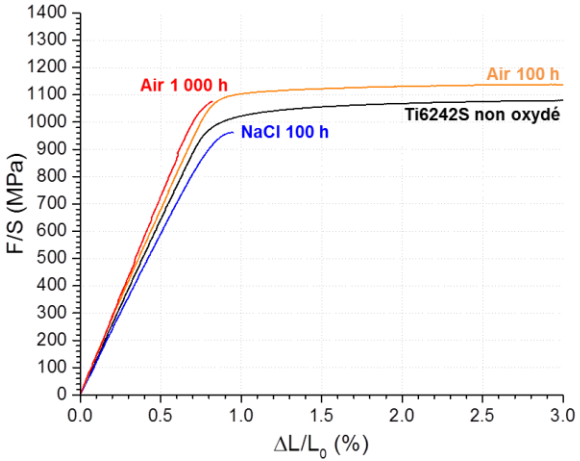
Propriété mécanique	Non oxydé	Oxydé sous air		Oxydé avec NaCl
		100 h	1 000 h	100 h
E (GPa)	128	135	146	118
$Rp_{0,2\%}$ (MPa)	1021	1103	-	-
R_m (MPa)	1086	1137	1075	961
A_r (%)	**8,3**	**3,1**	**0,8**	**0,9**

Comparaison aux résultats obtenus après oxydation sous air :

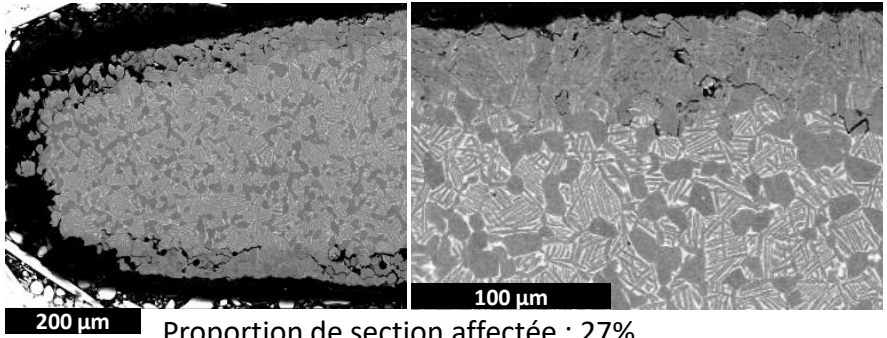
- Perte de ductilité pour de faibles durées d'oxydation (100h NaCl ≈ 1000h air)
  - ➢ Confirmation de la fragilisation des grains du métal par l'oxydation active
- Chute du module d'élasticité
  - ➢ Changement de la nature de l'éprouvette testée du fait de l'oxydation interne importante

Impact sur les propriétés mécaniques

Essai de traction uniaxial – Eprouvette avec dépôt couvrant NaCl

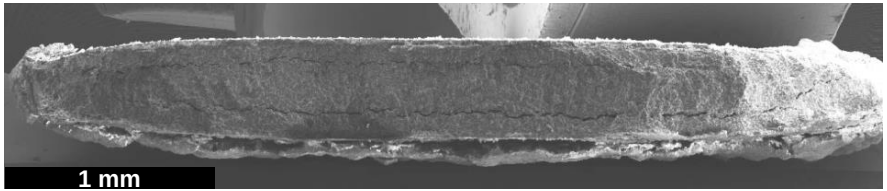


NaCl - 100 h

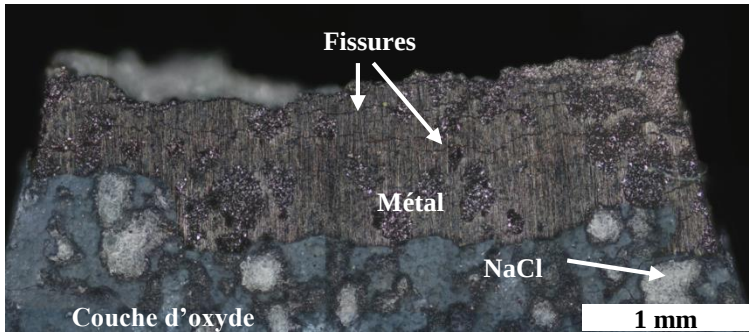


Proportion de section affectée : 27%

NaCl - 1000 h



Proportion de section affectée > 50%



Discussion et perspectives

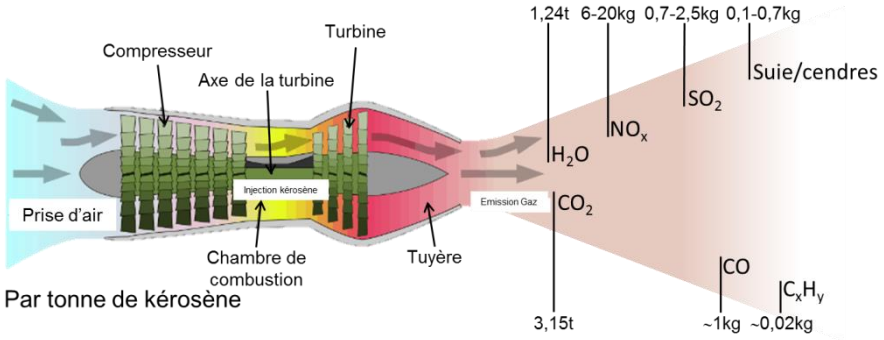
Protocole essais traction plus robuste

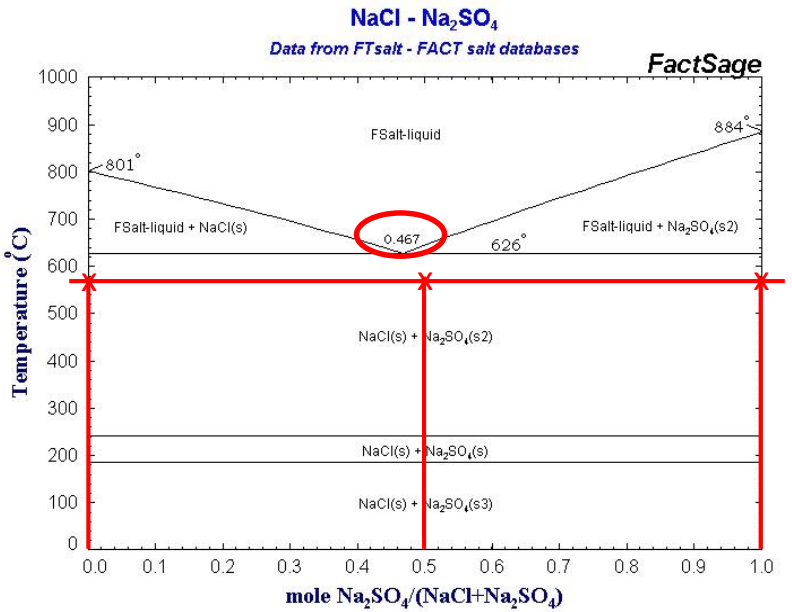
- Les essais réalisés reposent sur 1 unique éprouvette testée
  - Pas de statistique
  - Valeurs des propriétés mécaniques à considérer avec prudence

Pour une mesure précise de l'évolution des propriétés mécaniques

- Nécessité de multiplier le nombre d'essais
- Améliorer l'acquisition des données
  - Ici l'acquisition est basée sur la mesure de longueur obtenue au moyen d'un extensomètre
    - Utilisation de techniques plus adaptées (mouchetis, suivi par reconnaissance d'image)

Evolution du dépôt NaCl





$$2\ NaCl_{(s)} + SO_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl_{(g)}$$

$$2\ NaCl_{(s)} + SO_{3(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl_{(g)}$$

M.A. DeCrescente *et al.*, Corrosion 24 (1968) 127–133

Oxydation sous air à 560°C avec dépôt couvrant de 0,5NaCl / 0,5Na_2SO_4

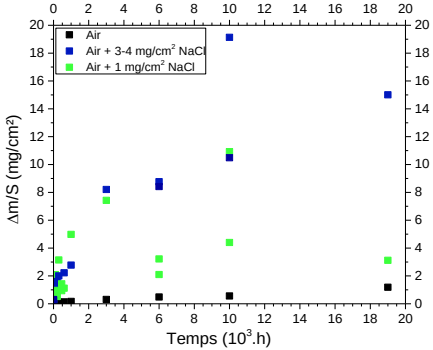
➔ Quid de la réactivité ?

➔ Quid des propriétés mécaniques ?

Annihilation du mécanisme d'oxydation active ?

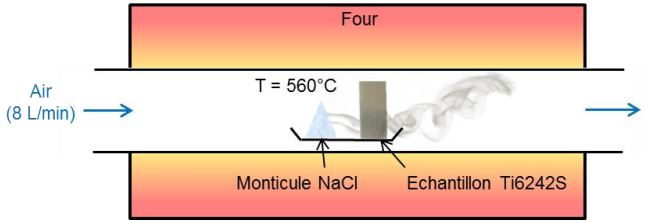
- Effet de la quantité de NaCl ?
  - Dépôt de 1 mg/cm^2 NaCl

    Importante prise de masse, comparable au dépôt couvrant de NaCl

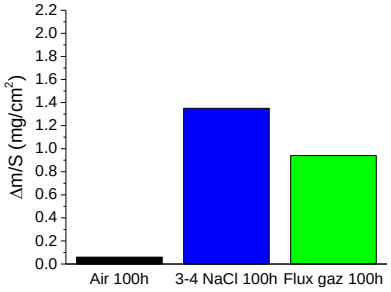


  - Sans dépôt, NaCl disposé en amont de l'échantillon dans un flux de gaz (air)

    Prise de masse quasi-comparable à l'échantillon avec dépôt couvrant de NaCl







Merci pour votre attention

Merci pour votre invitation

Merci à Framatome de m’avoir laissé participer à ce GDR

maxime.berthaud@framatome.com