



**HAL**  
open science

# Analyse de la perte d'adhérence et du processus d'écaillage de la couche d'oxyde externe formée sur l'alliage à haute température par l'exploitation des mesures thermogravimétriques : principe et quelques exemples

Patrice Berthod, Lionel Aranda

## ► To cite this version:

Patrice Berthod, Lionel Aranda. Analyse de la perte d'adhérence et du processus d'écaillage de la couche d'oxyde externe formée sur l'alliage à haute température par l'exploitation des mesures thermogravimétriques : principe et quelques exemples. Séminaire Instrumentation & méthodes d'analyses pour étudier le couplage Mécanique / Diffusion / Oxydation, Jun 2019, Compiègne, France. hal-03188735

**HAL Id: hal-03188735**

**<https://hal.science/hal-03188735>**

Submitted on 2 Apr 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Patrice BERTHOD, Lionel ARANDA

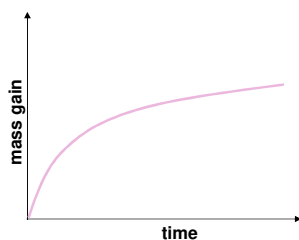
Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198, Université de Lorraine), 2 allée André Guinier, Campus ARTEM, BP 50840, 54011 NANCY Cedex ; patrice.berthod@univ-lorraine.fr

La perte de l'oxyde formé au cours du refroidissement succédant à une exposition prolongée d'un alliage métallique réfractaire / superalliage à une atmosphère gazeuse chaude et oxydante est un phénomène aussi important que la cinétique d'oxydation elle-même, par ses conséquences sur la durabilité de ces matériaux métalliques. Un écaillage généralisé et répété (à la fin de chaque cycle thermique) entraîne un appauvrissement significatif de la sub-surface en éléments formeurs d'oxydes protecteurs (Al, Cr, Si), menant tôt ou tard l'alliage à la perte de son comportement chromino-formeur, aluminoformeur ou silico-formeur. La résistance de l'alliage oxydé à cet écaillage de l'oxyde protecteur est une propriété à améliorer, par divers moyens possibles : en tâchant d'adapter le comportement mécanique de l'oxyde et de son interface aux évolutions de température (par exemple en jouant sur la plasticité de l'oxyde à haute température), ou en augmentant l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat métallique sur lequel elle s'est formée (par exemple par ancrage de la couche par des nano-particules d'yttrine). Les progrès réalisés peuvent être jugés de différentes façons. Par exemple un test peut consister à reproduire le phénomène dans des conditions réelles d'utilisation : une succession de séquences {chauffage – maintien isotherme à haute température – refroidissement} sont appliquées, entrecoupées par la pesée des échantillons et le prélèvement d'échantillons à différents moments de ces essais qui peuvent compter plusieurs centaines de cycles. Une autre possibilité peut être au départ de simplement exploiter les parties « refroidissement » des mesures thermogravimétriques réalisées à l'origine pour caractériser uniquement la cinétique d'oxydation isotherme. Dans cette communication par affiche c'est justement cette deuxième solution qui va être présentée, illustrée par quelques exemples.

## Principe



Thermobalance Setaram TG92 et plaquette d'alliage placée dans « l'araignée » pour l'essai thermogravimétrique



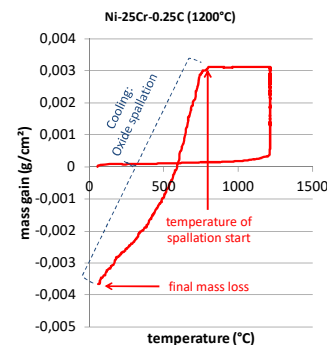
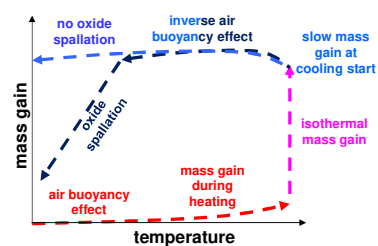
Tracé classique de la partie isotherme du tracé des mesures pour détermination des constantes cinétiques



Tracé de toutes les mesures (chauffage + isotherme + refroidissement) en fonction de la température à la place du temps pour détailler les phénomènes sur tout le cycle thermique, notamment la tenue au cours du refroidissement de l'oxyde isothermiquement formé :

adhérence ou desquamation ?

Exemples de paramètres caractérisant la desquamation au refroidissement pouvant être facilement déterminés :



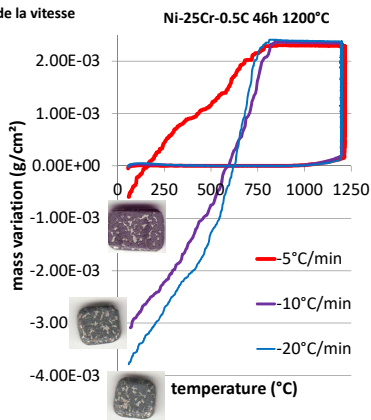
## Quelques exemples

Etude de l'épaisseur d'oxyde formée avant refroidissement, gouvernée par :

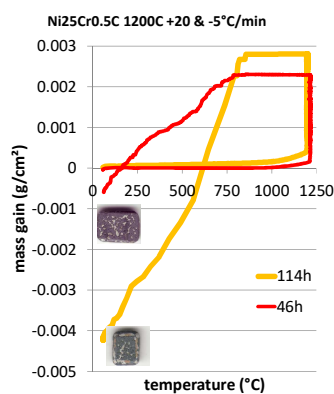
↳ la durée du palier isotherme

la température de palier ⇩

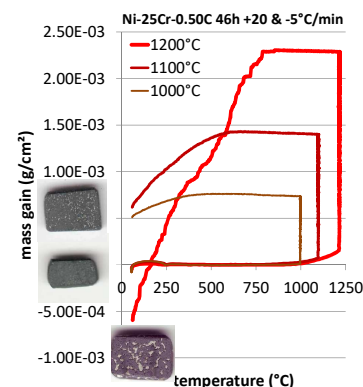
Etude de l'influence de la vitesse de refroidissement :



1 cm



1 cm



En traçant non seulement les mesures thermogravimétriques correspondant à l'oxydation isotherme, mais la totalité de ces mesures pour tout le cycle thermique, et de préférence dans le format  $\Delta m/S$  fonction de la température, on visualise l'évolution de la masse de l'échantillon oxydé en fonction de la température descendante. Une évolution continue qui peut être horizontale jusqu'à retour à la température ambiante si la poussée d'Archimède est parfaitement corrigée (thermobalance symétrique), ou un peu courbe si elle ne l'est qu'imparfaitement, témoigne d'une quasi-absence de desquamation de l'oxyde. En revanche, le passage d'une courbe de refroidissement initialement lisse à un état accidenté et chutant rapidement (pouvant même aller à une variation totale de masse négative au bout du cycle), révèle une desquamation sporadique ou continue dans cette partie du refroidissement. Dans les exemples ci-dessus (alliage modèle base nickel chromino-formeur), l'étude des températures de passage lisse -> accidenté (précocité de la desquamation), des intervalles de températures d'évolution de masse accidentée, et des masses au retour à l'ambiante, montrent qu'une vitesse de refroidissement rapide nuit à la persistance de la couche d'oxyde protecteur, et qu'il en est de même pour une forte épaisseur d'oxyde résultant d'un plus long palier isotherme ou d'une température de palier plus élevée. D'autres résultats obtenus de la même manière (non montrés ici faute de place) ont montré/confirmé que, pour un même cycle thermique, la présence d'hafnium dans l'alliage ou que celle de vapeur d'eau dans l'air chaud influencent favorablement la tenue mécanique et/ou l'adhérence des couches d'oxydes, en révélant une diminution de la température de début d'écaillage ou même l'absence totale d'irrégularités dans la partie refroidissement de la courbe  $\Delta m/S = f(T)$ .

Pour terminer, il est important de préciser ou rappeler que, bien qu'utiles, les résultats obtenus (facilement) de cette manière sont très loin de valoir ceux d'un vrai essai d'oxydation cyclique qui caractérise le comportement de l'alliage sur de nombreux cycles thermiques successifs avec à chaque fois prise en compte des conséquences des cycles précédents.

Référence : P. Berthod, Thermogravimetric Study of Oxide Spallation for Chromium-Rich Cast Cobalt-Based and Iron-Based Alloys Oxidized at High Temperature; The Open Corrosion Journal, volume 2, 61-70. Article en open access : DOI: 10.2174/1876503300902010061