

ETALONNAGE CALORIMETRIQUE D'UN MICROANALYSEUR  
THERMIQUE DIFFERENTIEL ENTRE – 180 ET 950 °C.  
APPLICATION A LA DETERMINATION EXPERIMENTALE  
DE L'ENTHALPIE DES TRANSFORMATIONS STRUCTURALES  
 $\alpha' \rightarrow \gamma$  ET  $\gamma \rightarrow \alpha'$  DANS LES ALLIAGES FER-NICKEL

M. HARMELIN\*, G. CHAPPUIS\*\* et P. LEHR\*

\* Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C. N. R. S. 15, rue Georges Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine; \*\* Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées 32, Boulevard Victor, 75015 Paris, France

(Reçu le 20 avril 1978)

Thermal effects of the  $\alpha' \rightarrow \gamma$  structure transformation during heating and that of  $\gamma \rightarrow \alpha'$  during cooling (martensitic transformation) were determined in a series of high-purity iron-nickel alloys containing 20–31 per cent nickel with a differential thermal microanalyzer used as microcalorimeter.

The calorimetric calibration of the DTA apparatus was carried out in the range from –180° up to 950° on the basis of solid-solid or solid-liquid phase transformations of 18 mineral or organic compounds selected as standards.

The transformation enthalpies of the thermal effects were calculated from the correlation

$$[\Delta H]_{T_s}^{T_f} = M/m[Q]_{T_s}^{T_f}$$

where  $M$ : mole mass of the alloy;  $m$ : sample mass;  $[Q]_{T_s}^{T_f}$ : thermal effect measured between the initial and final temperatures of the transformation. While the nickel content increases from 20 up to 31 per cent, the enthalpy of the martensitic transformation  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$  decreases from 820 to 310 cal · mole<sup>-1</sup> for cooling, and the enthalpy of the reverse transformation  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$  for heating decreases from 480 to 330 cal · mole<sup>-1</sup>.

L'existence d'une relation de proportionnalité entre l'effet thermique lié au changement de phase d'un échantillon et l'aire du pic d'analyse thermique différentielle qui lui est associé présente un intérêt considérable sur le plan expérimental car elle permet l'étude thermodynamique *in situ* des phases hors d'équilibre qui apparaissent au cours du refroidissement continu ou se transforment au chauffage.

C'est le cas des alliages fer-nickel qui subissent une transformation structurale spontanée au cours du refroidissement de la phase stable à haute température, de structure cubique à faces centrées, l'austénite  $\gamma$ . Cette transformation, désignée sous le nom de transformation martensitique, s'effectue par un déplacement coopératif de tous les atomes du réseau cristallin, de type cisaillement [1]. Elle donne naissance à une phase métastable de structure cubique centrée, la martensite  $\alpha'$ . Lors d'un nouveau chauffage, la transformation inverse  $\alpha' \rightarrow \gamma$  se produit.

L'une des caractéristiques de ces transformations est de s'effectuer dans un large domaine de température (une centaine de degrés) défini par:

- la température  $T_s$  de début de transformation ( $M_s$  au refroidissement,  $A_s$  au chauffage),
- la température  $T_f$  de fin de transformation ( $M_f$  au refroidissement,  $A_f$  au chauffage).

Une grande hystérèse de température existe entre les températures de début de transformation  $A_s$  au chauffage et  $M_s$  au refroidissement (environ 300 degrés, Fig. 1, d'après [2]).

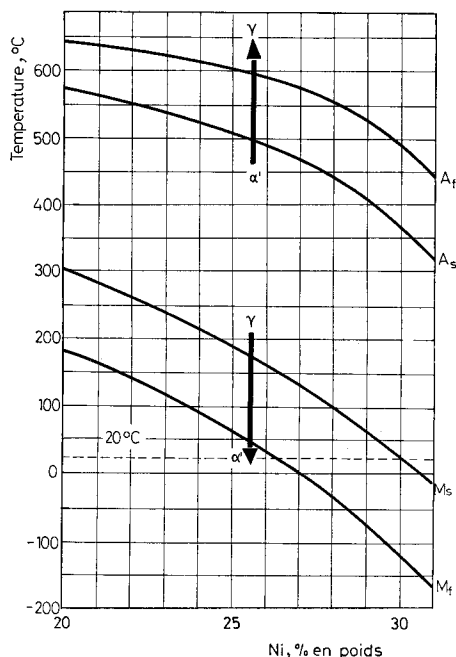


Fig. 1. Températures de début et de fin de transformation des alliages fer-nickel entre 20 et 31 % de nickel en poids, au chauffage ( $A_s$ ,  $A_f$ ) et au refroidissement ( $M_s$ ,  $M_f$ ), d'après [2], avec des vitesses moyennes de  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  et des alliages préalablement homogénéisés 1 heure à  $1050^\circ$

Sur le plan fondamental, l'étude des transformations martensitiques a été consacrée jusqu'ici principalement aux aspects cristallographiques, phénoménologiques et morphologiques [3–5]. Dans le domaine des compositions d'alliages que nous avons étudiées, de 20 à 31 pour cent de nickel en poids, la morphologie de la martensite  $\alpha'$  obtenue par refroidissement de l'austénite diffère suivant la teneur en nickel: entre 20 et 29 pour cent de nickel, la martensite apparaît sous forme de lattes, au-delà de 29 pour cent, elle présente un aspect aciculaire, comparable à celui des aciers Fe–C.

En revanche, les aspects thermodynamiques ont été moins développés, du fait sans doute des difficultés rencontrées dans la détermination des grandeurs thermodynamiques relatives aux phases solides, notamment aux basses températures.

Dans cet article, nous déterminons les enthalpies de transformation,  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ , au chauffage et  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha}$ , au refroidissement, par voie expérimentale, par mesure de l'effet thermique engendré par la transformation entre les températures de début et de fin de transformation. Les valeurs trouvées pourront être comparées à celles obtenues par calcul à l'aide de la relation générale de la thermodynamique  $\Delta H = \Delta G - T(\partial \Delta G / \partial T)$  que nous avons publiées par ailleurs [6].

### Méthodes expérimentales

#### Préparation des échantillons

Les traitements d'élaboration des alliages, de mise en forme des échantillons, d'homogénéisation à haute température, etc. . . ont déjà été décrits [2]. Nous rappelons ici que les alliages fer-nickel qui ont servi aux mesures sont de haute pureté, exempts notamment d'éléments interstitiels, carbone et azote, qui pourraient modifier les températures de transformation.

#### Technique calorimétrique

Les mesures calorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un microanalyseur thermique différentiel, modèle Setaram M 4 (ex «Bureau de Liaison»). La tête de mesure [7] est représentée sur la figure 2. Chaque thermocouple *A*, *B* et *T* est constitué par un creuset de platine à la base duquel sont soudés les fils du thermocouple,  $p_+$  et  $p_-$ , en alliage de platinel (fem  $\approx 40 \mu\text{V} \cdot \text{C}^{-1}$ ). L'échantillon *S* est contenu dans un microcreuset *C* en platine qui s'adapte en contact étroit aux parois internes du thermocouple *A*. Le volume du microcreuset est de 6 ou de

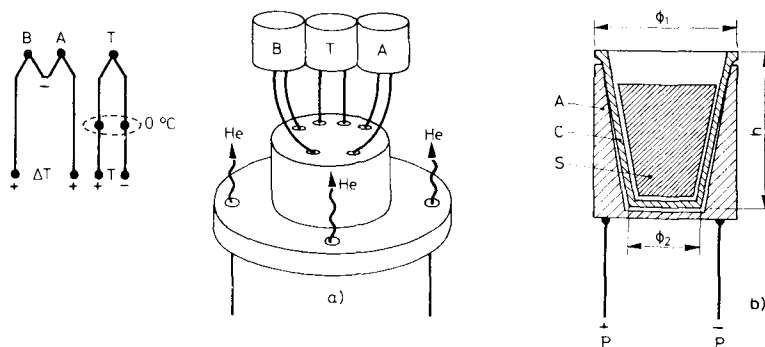


Fig. 2. a) Représentation schématique de la tête de mesure du microanalyseur thermique différentiel: *A*, thermocouple contenant l'échantillon, *B*, thermocouple contenant l'alliage de référence (Fe - 36% Ni), *T*, thermocouple de mesure de la température contenant également l'alliage de référence. Les trois thermocouples *A*, *B* et *T* sont entourés par une chambre cylindrique en platine non représentée sur le schéma. b) Détail du thermocouple *A*:  $p_+$  et  $p_-$ , fils du thermocouple en alliage de platinel, *S*, échantillon métallique massif, *C*, creuset en platine. Tête de mesure de type «GS»:  $\phi_1 = 4.6$ ;  $\phi_2 = 2.5$ ;  $h = 5.0$  mm; Tête de mesure de type «MS»:  $\phi_1 = 3.3$ ;  $\phi_2 = 1.6$ ;  $h = 3.5$  mm

25 mm<sup>3</sup> suivant le modèle de tête de mesure choisi («GS» ou «MS», cf. figure 2). Un alliage fer-nickel à 36 pour cent de nickel, ne présentant aucune transformation structurale dans l'intervalle de température étudié, a servi de corps de référence.

Les essais ont été réalisés sous courant d'hélium purifié (99,998%) avec des vitesses de chauffage et de refroidissement constantes, voisines de 5° min<sup>-1</sup>. Les mesures aux basses températures ont été menées jusqu'à environ -180°, avec des vitesses de refroidissement comprises entre 2 et 15° min<sup>-1</sup>.

#### *Détermination du coefficient d'étalonnage calorimétrique*

Les courbes d'analyse thermique différentielle fournissent la différence de température  $\Delta T$  entre la substance étudiée et le corps de référence en fonction du temps. Plus précisément, sont directement enregistrées les réponses des thermocouples montés en opposition (donc une force électromotrice exprimée en  $\mu V$ ) en fonction du déroulement du papier de l'enregistreur. Il intervient donc deux paramètres d'enregistrement: pour les ordonnées l'amplification  $\Delta y$  du signal exprimée en  $\mu V \cdot cm^{-1}$  et pour les abscisses les vitesses de défilement du papier  $V$  en  $cm \cdot min^{-1}$ .

Le coefficient d'étalonnage  $K$  se déduit de la mesure de la surface  $S$ , exprimée en  $cm^2$ , du pic  $ATD$ , enregistré au chauffage lors de la transformation de phase (fusion ou transformation allotropique de chaque étalon choisi, à l'aide de la relation générale:

$$Q = K \int_{t_i}^{t_f} \Delta T \cdot dt = K \cdot S \quad (1)$$

où  $Q$  est l'effet thermique correspondant à la transition de phase de la substance choisie comme étalon,  $t_i$  et  $t_f$  les instants initial et final de la transition de phase considérée.

Si  $m_{ét}$  est la masse de l'étalon, exprimée en g et  $\Delta H_{ét}$  son enthalpie de transformation en calories par gramme, le coefficient d'étalonnage s'obtient par la relation:

$$1/K = (S/Q)_{ét} = \frac{S_{ét} \cdot \Delta y}{V \cdot m_{ét} \cdot \Delta H_{ét}} \quad (2)$$

Dans ces conditions, le coefficient d'étalonnage  $1/K$  est exprimé en  $\mu V \cdot min \cdot cal^{-1}$ .

L'aire  $S_{ét}$  des pics d'analyse thermique différentielle est déterminée par planimétrie. La figure 3 montre la construction utilisée pour délimiter la surface du pic mesurée: l'interpolation entre le début et la fin du pic, indiquée par le tracé en pointillés, s'effectue en général sans difficulté en raison de l'absence de dérive de la ligne de base.

L'étalonnage calorimétrique du dispositif d' $ATD$  a été effectué dans l'intervalle de température où se situent les transformations structurales des alliages fer-nickel, c'est-à-dire entre -180 et 950°. La liste des substances retenues comme étalons calorimétriques est présentée dans le tableau 1. Celui-ci réunit les données

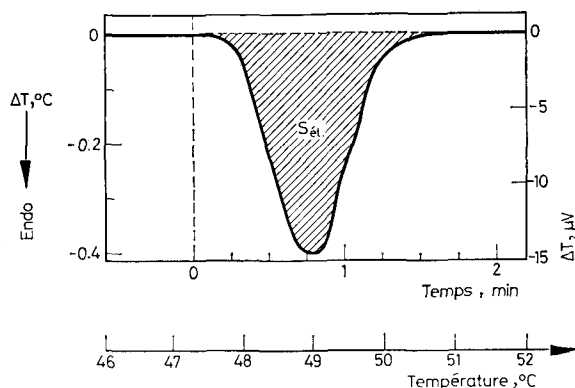


Fig. 3. Détermination planimétrique de l'aire  $S_{ét}$  utilisée pour l'étalonnage calorimétrique. Exemple de courbe ATD traduisant la fusion de la benzophénone: masse d'échantillon: 2.85 mg, vitesse de chauffage:  $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ , atmosphère: hélium, tête de mesure «GS»

concernant l'origine, l'état physique initial, la température de transformation allotropique ( $T$ ) ou de fusion ( $F$ ) et la valeur ( $\Delta H_{ét}$ ) de l'enthalpie de transformation correspondante. Le tableau 2 communique les valeurs du coefficient d'étalonnage obtenues avec les têtes de mesure désignées respectivement «GS» et «MS», correspondant à des creusets d'un volume de 25 ou 6 mm<sup>3</sup>.

Aux températures supérieures à la température ambiante, la valeur du coefficient d'étalonnage  $1/K$  a été déterminée expérimentalement, au chauffage, à partir des 18 étalons calorimétriques sélectionnés, indiqués dans la colonne (2). La valeur de  $\overline{1/K}$  reportée dans la colonne (6) est en fait, pour chaque étalon, la moyenne de plusieurs mesures réalisées sur des prises d'essai différentes, dont le nombre ( $n$ ) est mentionné dans la colonne (5). Aux températures inférieures à la température ambiante, nous n'avons pas pu retenir d'étalons calorimétriques satisfaisants. C'est pourquoi nous avons procédé dans ce domaine de températures à une extrapolation à partir de la valeur du coefficient d'étalonnage  $\overline{1/K}$  trouvée pour la benzophénone ( $127.8 \mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$ ,  $T_F = 48^{\circ}$ ) en ne tenant compte que de la variation de la sensibilité du thermocouple en fonction de la température (colonne 3):

$$(1/K_{\text{extrapolé}})_T = (s_T/s_{48^{\circ}}) \cdot \overline{(1/K)}_{48^{\circ}} = s_T(127.8/34) = 3.76s_T \quad (3)$$

où  $s_T$  est la sensibilité du thermocouple à la température  $T$ ,  $s_{48^{\circ}}$  la sensibilité du thermocouple à  $48^{\circ}$ , température de fusion de la benzophénone,  $\overline{(1/K)}_{48^{\circ}}$  est le coefficient d'étalonnage à la température de fusion de la benzophénone. A l'appui de cette extrapolation, nous mentionnons que:

— la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon de benzophénone utilisé pour la détermination de  $(1/K)_{48^{\circ}}$  a fait l'objet d'une vérification expérimentale

Tableau 1  
Composés utilisés pour l'étalonnage calorimétrique du dispositif ATD

Nom	Origine	Etat physique initial	T, °C	$\Delta H_{\text{ét}}$ , cal · g <sup>-1</sup>	Références
Diphényléther	(a)	Liquide	29 F	24.2	8
Benzophénone	(b)	Paillettes	48 F	23.5	9
Ac. stéarique	(b)	Paillettes	68 F	47.5	9
Ac. benzoïque	(c)	Paillettes	122 F	33.9	9
Indium	(d)	Globules Ø 200 µ	157 F	6.8	10, 11
Etain	(d)	Globules Ø 200 µ	232 F	14.2	11
KClO <sub>4</sub>	(d)	Fins cristaux	300 T	24.7	12
Plomb	(e)	Poudre	327 F	5.55	13, 14
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(b)	Cristallisé	398 T	28.9	9
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	(b)	Cristallisé*	421 T	14.1	15
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(f)	Cristallisé	583 T	7.73 ou 11.13	16, 12
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	(g)	Cristallisé*	588 T	27.1	9, 15
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	(f)	Cristallisé	665 T	8.52 ou 12.61	16, 12
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	(g)	Cristallisé*	694 F	22.5	9, 15
NaCl	(b)	Cristallisé	800 F	116.2	13
BaCO <sub>3</sub>	(f)	Fins cristaux	806 T	22.7	12
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(g)	Fins cristaux	894 F	38.7	17
BaCl <sub>2</sub>	(g)	Cristallisé*	922 T	19.7	13, 14

(a) NBS-ICTA-SRM 757 (b) Prolabo, « pour usages scientifiques » (c) Mettler FP 18555 (d) NBS-ICTA-SRM 758 (e) Koch-Light, 5N (f) NBS-ICTA-SRM 760 (g) Prolabo, RP Normapur

\* Déshydraté à 400° puis conservé en dessiccateur sur silicagel.

T = Température du changement de phase; F = fusion; T = transformation allotropique.

sur un autre appareillage. Trois déterminations indépendantes, sur des prises d'essai différentes, ont été effectuées à l'aide d'un analyseur calorimétrique différentiel Mettler TA 2000 équipé d'un système de transfert de données couplé à un calculateur Hewlett-Packard, modèle 9810, avec comme résultats:  $\Delta H = 23.48, 23.65$  et  $23.69$  cal.g<sup>-1</sup>;

– la valeur de  $(1/K)_{48}$  est la moyenne de 10 mesures indépendantes effectuées sur des prises différentes;

– les coefficients d'échange thermique entre les thermocouples et l'atmosphère environnante varient peu aux basses températures.

#### Causes d'erreurs

Pour un étalon donné, l'erreur relative sur le coefficient d'étalonnage  $1/K$  est donnée par la relation:

$$\frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} = \frac{\Delta S_{\text{ét}}}{S_{\text{ét}}} + \frac{\Delta(\Delta T)}{(\Delta T)} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m_{\text{ét}}}{m_{\text{ét}}} + \frac{\Delta(\Delta H_{\text{ét}})}{(\Delta H_{\text{ét}})} \quad (4)$$

Tableau 2  
Détermination du coefficient d'étalonnage calorimétrique 1/K

(1)	(2) Etalon	(3) $5T, \mu V, ^\circ C^{-1}$	(4) $T, ^\circ C$	(5) $n$	(6) $\frac{(1/K)}{\mu V \cdot mm \cdot cal^{-1}}$ extr. exp.	(7) $\Delta(1/K)$	(8) $\left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{exp}, \%$	(9) $\left[ \frac{\Delta(\Delta H_{40})}{(\Delta H_{40})} \right]_{bibl.}, \%$	(10) $\frac{\Delta(1/K)}{(1/K)},$ total, %
	Néant	17	-145	0	64	néant	—	—	(15)
	Néant	20	-115	0	75	néant	—	—	(15)
	Néant	24	-75	0	90	néant	—	—	(15)
	Néant	26	-45	0	98	néant	—	—	(15)
	Néant	27	-35	0	101	néant	—	—	(15)
	Néant	28	-25	0	105	néant	—	—	(15)
	Diphényléther	32	29	10	120	116.7	3.3	(5)	8.3
	Benzophénone	34	48	10	néant	127.8	4.2	0.5	4.7
	Ac. stéarique	35	69	14	131.6	128.9	2.2	(5)	7.2
	Ac. benzoïque	37	122	3	néant	126	0.8	(5)	5.8
	Indium	40	157	10	néant	120	11.3	3	12.4
	Etain	42	232	2	néant	110	1.7	(5)	6.7
	KClO <sub>4</sub>	43	300	5	néant	106	2.8	1.2	3.9
	Plomb	43	327	4	néant	98.5	3.8	2.7	6.6
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	45	398	5	néant	100	2.1	(5)	7.1
	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	45	412	5	néant	81.2	2.7	4.3	7.0
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	583	4	néant	82	3.0	0.8	4.5
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	583	4	néant	(54)	3.0	(5)	(8.7)
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	45	588	5	néant	76.4	2.4	1.6	4
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	44	665	5	néant	75	4.1	2.4	7.9
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	44	665	5	néant	(51)	4.1	(5)	(10.5)
	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	44	694	4	néant	74.0	1.5	2.1	3.6
	NaCl	41	800	5	néant	59.8	3.7	(5)	11.2
	BaCO <sub>3</sub>	41	806	5	néant	60.4	1.5	0.5	3.0
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41	894	5	néant	50.7	0.8	(5)	6.6
	BaCl <sub>2</sub>	41	922	5	néant	52.9	2.8	(5)	10.3
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41	894	6	néant	68.4	2.4	(5)	8.5
	BaCl <sub>2</sub>	41	922	5	néant	68.6	5.9	(5)	13.6

« GS »  
25 mm<sup>3</sup>

« MS »  
6 mm<sup>3</sup>

- (1) modèle de la tête de mesure ATD utilisée  
 (2) nom de l'étalon  
 (3)  $s_T$  = sensibilité du thermocouple à la température  $T$  de la transition de l'étalon, indiquée dans la colonne (4)  
 (5)  $n$  = nombre d'échantillons indépendants étudiés avec chaque étalon; les étalons en italique ont fait l'objet de tests spécifiques dont les résultats sont communiqués dans les tableaux 3, 4 et 5  
 (6)  $1/K$  = valeurs moyennes de  $1/K$  correspondant aux  $n$  échantillons étudiés:

$$(1/K)_{\text{extr.}} = 3.76 s_T \text{ (cf. relation (3) du texte)}$$

$$(1/K)_{\text{exp.}} = \frac{S_{\text{ét}} \cdot \Delta y}{V \cdot m_{\text{ét}} \cdot \Delta H_{\text{ét}}} \text{ (cf. relation (2) du texte)}$$

- (7)  $\Delta(1/K)$  = écart maximal entre la valeur moyenne de  $1/K$  (colonne 6) et la valeur expérimentale la plus éloignée de cette valeur moyenne parmi les  $n$  essais effectués avec chaque étalon

$$(8) \left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{\text{exp.}} \% = \text{erreur relative expérimentale en \%}$$

- (9)  $\left[ \frac{\Delta(\Delta H_{\text{ét}})}{(\Delta H_{\text{ét}})} \right]_{\text{bibl.}} \% =$  erreurs relatives indiquées par les références bibliographiques. Lorsque celles-ci ne sont pas précisées dans les références, l'erreur est supposée égale à 5% (valeurs entre parenthèses).

$$(10) \left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{\text{total}} \% = \text{erreur relative totale en \%}.$$

Aux températures supérieures à l'ambiante:

$$\left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{\text{total}} = \left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{\text{exp.}} + \left[ \frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} \right]_{\text{bibl.}}$$

Aux températures inférieures à l'ambiante, l'erreur relative totale sur les valeurs de  $1/K$  extrapolées a été appréciée à l'aide de la relation:

$$\left[ \frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \right]_{\text{extr.}} = \frac{\Delta(s_T)}{s_T} + \frac{\Delta(s_{48^\circ})}{s_{48^\circ}} + \frac{\Delta(1/K)_{48^\circ}}{(1/K)_{48^\circ}} = 1/s_T + 1/34 + 5/100$$



Les quatre premiers termes de la relation (4) correspondent à des erreurs d'origine expérimentale; le dernier terme résulte de l'incertitude des données bibliographiques sur la variation d'enthalpie de l'échantillon choisi comme étalon.

L'erreur sur la surface  $S_{\text{ét}}$  dépend du tracé de la ligne de base ainsi que de la mesure planimétrique proprement dite. Les erreurs sur  $\Delta T$  et  $V$  sont liées aux caractéristiques de l'enregistreur; l'erreur sur  $m$  dépend de la précision des pesées.

En outre, l'amplitude de la surface  $S$  d'un pic  $ATD$  engendré par un effet thermique  $Q$  donné dépend aussi de l'influence de certains paramètres qui ne sont pas explicités par la relation (4) mais qui interviennent d'une manière systématique. Ce sont:

- les paramètres inhérents à la conception même de la tête de mesure: contact thermique entre le thermocouple et l'échantillon, déplacement possible des trois thermocouples  $A$ ,  $B$  et  $T$  lors des manipulations successives de mise en place et de retrait des creusets,

- les paramètres associés aux caractéristiques physiques et thermophysiques de l'échantillon tels que sa granulométrie, son état de division (poudre, paillettes, globules), sa diffusivité thermique; ces derniers facteurs jouant sur le transfert thermique entre le cœur de l'échantillon et le thermocouple.

Les facteurs susceptibles d'entraîner des erreurs d'origine expérimentale sont ainsi très nombreux et leur importance respective est difficile à évaluer. C'est pourquoi, dans ce travail, l'erreur expérimentale sur le coefficient d'étalonnage  $1/K$  n'a pas été déterminée à l'aide de la relation (4). Nous avons préféré évaluer cette erreur d'une manière statistique en effectuant sur chaque étalon un grand nombre de mesures indépendantes (généralement 5, quelquefois 10 ou plus), en contrôlant la reproductibilité des valeurs du coefficient d'étalonnage en fonction du temps, en recherchant l'influence éventuelle de paramètres expérimentaux importants tels que la masse de l'échantillon (liée à la grandeur et au transfert de l'effet thermique) et de la vitesse de chauffage (liée à la cinétique de la transformation). Les résultats de ces tests de reproductibilité sont présentés dans les tableaux 3, 4 et 5 et dans les figures 4 et 5.

En définitive, l'erreur absolue indiquée dans le tableau 2,  $\Delta(1/K)$ , est définie comme la différence prise entre la valeur moyenne  $\overline{1/K}$  et la valeur la plus éloignée de cette moyenne (colonne 7 du tableau 2). L'erreur relative expérimentale est donnée par le rapport entre l'erreur absolue et le coefficient d'étalonnage moyen (colonne 8 du tableau 2). L'erreur relative expérimentale reste inférieure à 5% pour la majorité des étalons étudiés.

L'erreur qui résulte de l'utilisation des valeurs d'enthalpie de transformation communiquées dans la littérature (colonne 9 du tableau 2) reste, pour la plupart des étalons sélectionnés, du même ordre de grandeur que l'erreur relative expérimentale. Cependant, pour certains étalons, par exemple le sulfate et le chromate de potassium (tableau 6), plusieurs valeurs d'enthalpie de transformation présentant des écarts importants, de l'ordre de 30%, nettement supérieurs aux erreurs d'origine expérimentale (5%) commises dans les conditions de ce travail, sont proposées par différents auteurs. C'est pourquoi l'utilisation des données biblio-

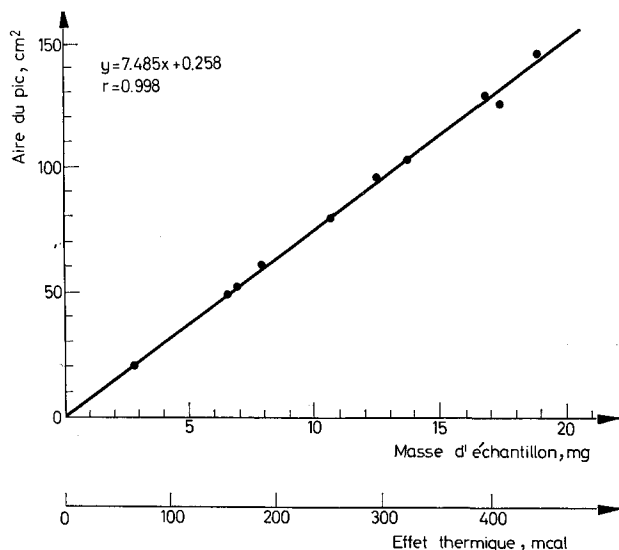


Fig. 4. Variation de l'aire du pic ATD en fonction de la masse d'échantillon. Cas de la benzophénone: température de fusion: 47–51°, vitesse de chauffage 2°·min<sup>-1</sup>, atmosphère hélium, tête de mesure « GS »

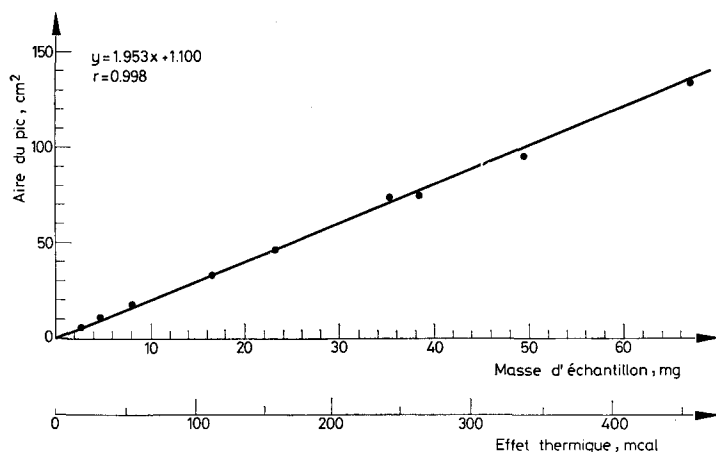


Fig. 5. Variation de l'aire du pic ATD en fonction de la masse d'échantillon. Cas de l'indium: température de fusion: 156–162°, vitesse de chauffage 8°·min<sup>-1</sup>, atmosphère hélium, tête de mesure « GS »

Tableau 3  
 Test de reproductibilité du coefficient d'étalonnage  $1/K$   
 Etalon: acide stéarique,  $\Delta H_{68^\circ} = 47.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$  (9)

Vitesse de chauffage:  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$   
 Tête de mesure « GS »

$m$ , mg	$Q$ , mcal	$N$	$1/K$ (*)	$\overline{1/K}$ (*)	$\Delta(1/K)$ (*)	$\frac{\Delta(1/K)}{\overline{1/K}}$ %
2.18	103.6	1.	131.2	130.4	1.9	1.5
		2.	129.7			
		3.	131.3			
		4.	131.4			
		5.	128.5			
3.44	163.6	1.	131.1	127.4	1.8	1.4
		1.	126.3			
		2.	127.5			
		3.	126.1			
		4.	129.2			
4.10	194.7	1.	126.3	127.4	1.8	1.4
		2.	127.5			
		3.	126.1			
		4.	129.2			
		5.	127.9			
5.19	246.5	1.	127.8	128.4		
		2.	128.9			
8.30	394.2	1.	127.2			

\*  $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$ ;  $N$  = ordre de succession des chauffages effectués sur l'échantillon.

graphiques comme valeurs de références des enthalpies de transformation pour déterminer le coefficient d'étalonnage peut parfois conduire à des erreurs systématiques. L'emploi d'un grand nombre d'étalons permet de limiter cette cause d'erreur et de mieux préciser la variation réelle du coefficient d'étalonnage en fonction de la température.

L'erreur relative totale (colonne 10 du tableau 2) sur le coefficient d'étalonnage dépend de la nature de chaque étalon ainsi que des données bibliographiques.

#### Construction de la courbe d'étalonnage

La construction de la courbe d'étalonnage reliant les points expérimentaux permet de réduire l'erreur relative totale sur chaque valeur individuelle du coefficient d'étalonnage.

Sur la figure 6, nous avons reporté pour chaque étalon la valeur moyenne du coefficient d'étalonnage  $\overline{1/K}$  à la température de la transition ainsi que l'erreur

Tableau 4

Vérification expérimentale de la méthode calorimétrique utilisée: tests de reproductibilité du coefficient d'étalonnage  $1/K$  pour des masses croissantes d'échantillon  
Tête de mesure «GS» — Atmosphère: hélium, débit  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Etalon	$m$ , mg	$Q$ , mcal	$S$ , $\text{cm}^2$	$\overline{1/K}$ (*)	$\overline{1/K}$ (*)	$\Delta(1/K)$ (*)	$\frac{\Delta(1/K)}{(1/K)}$ %
<i>Benzophénone</i> $F = 48^\circ$ $V = 2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (cf. fig. 4)	2.85	67.0	21.3	127.2	127.8	5.4	4.2
	6.59	145.9	49.0	126.6			
	6.95	163.2	52.7	129.2			
	7.97	187.3	61.7	131.7			
	10.75	252.6	79.5	125.8			
	12.71	298.7	96.4	129.0			
	13.78	323.7	103.0	127.2			
	16.86	396.3	127.3	128.5			
	17.47	410.4	125.7	122.5			
18.95	445.3	146.0	131.1				
<i>Indium</i> $F = 157^\circ$ $V = 8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (cf. fig. 5)	2.80	19.1	5.77	120.0	120.2	11.3	9.4
	4.72	32.0	10.5	131.5			
	8.08	54.9	17.8	130.0			
	16.48	111.9	33.9	121.3			
	23.21	157.6	46.3	117.6			
	27.99	190.0	55.4	116.6			
	35.26	239.4	73.3	122.4			
	38.63	262.3	73.6	112.2			
	49.75	337.8	94.9	112.3			
66.39	450.8	133.1	118.1				

\*  $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$

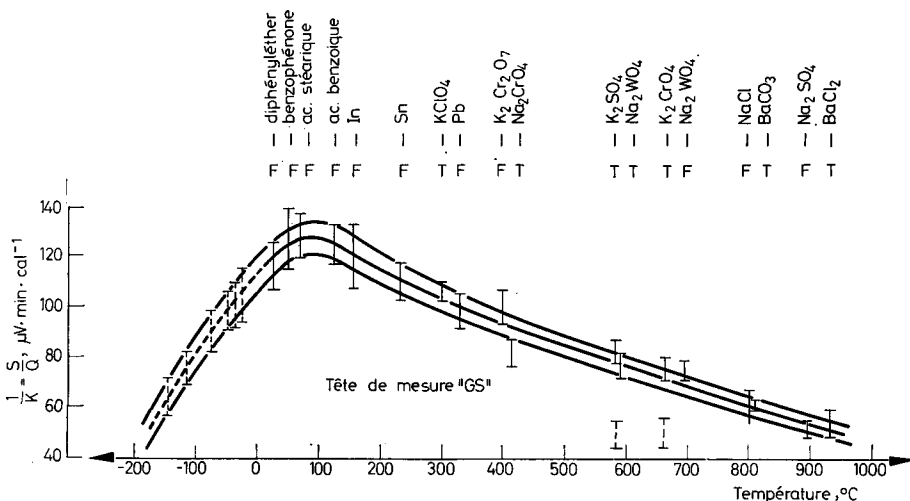


Fig. 6. Construction de la courbe d'étalonnage calorimétrique du microanalyseur thermique différentiel en fonction de la température, à partir des données du tableau 2

totale (erreur expérimentale + erreur bibliographique) associée à chaque valeur moyenne du coefficient  $\overline{1/K}$ . La construction de la courbe d'étalonnage consiste à délimiter, par lissage des valeurs du coefficient  $\overline{1/K}$  obtenu pour chaque étalon, le domaine d'incertitude à l'intérieur duquel doivent se trouver les valeurs les plus probables de  $1/K$  (courbes inférieure et supérieure), puis à tracer en fonction de la température la courbe moyenne centrée dans ce domaine d'incertitude. Cette construction permet d'éliminer les valeurs aberrantes qui résultent de l'inexactitude

Tableau 5

Vérification expérimentale de la méthode calorimétrique utilisée: tests de reproductibilité du coefficient d'étalonnage  $1/K$  pour différentes vitesses de chauffage  $V$

Etalon: diphényléther — Tête de mesure «GS» — Atmosphère: hélium, débit  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

$V, ^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$	$m, \text{mg}$	$Q, \text{mcal}$	$1/K$ (*)	$\overline{1/K}$ (*)	$\Delta(1/K)$ (*)	$\frac{\Delta(1/K)}{(1/K)} \%$
1	4.96	119.9	114.7			
7	4.78	115.5	116.0			
2	8.92	215.6	113.5			
8	9.89	239.1	115.1			
3	10.90	263.5	120.5			
5	11.49	277.7	116.0	116.7	3.8	3.3
7	11.53	278.7	115.2			
4	14.58	352.6	119.9			
6	13.03	315.0	119.5			
6	13.91	336.2	116.7			

\*  $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$

Tableau 6

Comparaison des enthalpies de transformation du sulfate de potassium et du chromate de potassium communiquées dans la littérature et déterminées dans ce travail (tête de mesure «GS»)

Echan- tillon	Origine	Litt.				Ce travail
		[16]	[18]	[19]	[12]	
$\text{K}_2\text{SO}_4$	?	11.13	—	—	—	—
	NBS-ICTA-SRM 760	—	—	12.05	$7.73 \pm 0.06$	$8.1 \pm 0.5$
	Carlo-Erba RS	—	—	—	—	$8.6 \pm 0.8$
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	?	12.61	—	—	—	—
	NBS-ICTA-SRM 760	—	—	9.27	$8.52 \pm 0.20$	$8.9 \pm 0.8$
	Merck 99.5%	—	$12.25 \pm 0.6$	—	—	—

de certaines données bibliographiques sur la variation d'enthalpie  $\Delta H_{ét}$  nécessaire au calcul de  $1/K$ . C'est le cas des valeurs d'enthalpies de la transformation allotropique du sulfate de potassium et du chromate de potassium donnant naissance à des valeurs de  $1/K$  sortant du domaine d'incertitude, indiquées en pointillés sur la figure 6. L'emploi d'un grand nombre d'étalons apparaît donc ici absolument primordial pour minimiser les erreurs de tracé d'une telle courbe d'étalonnage.

La figure 6 montre que le coefficient d'étalonnage présente un maximum entre 80 et 100°. Au-dessus de 100°, la décroissance du coefficient d'étalonnage lorsque la température augmente doit pouvoir s'expliquer:

- pour les moyennes températures, par une augmentation des mouvements de convection modifiant les valeurs des coefficients d'échange thermique,
- pour les hautes températures, par l'apparition du rayonnement. Au-dessous de 80°, la décroissance de  $1/K$  résulte du principe même de la méthode d'extrapolation utilisée qui repose sur la diminution de sensibilité du thermocouple en fonction de la température (relation 3).

Finalement, le coefficient d'étalonnage déduit de 10 en 10 degrés à partir de cette courbe est connu à 5% près dans l'intervalle de température compris entre 100 et 950°. La précision diminue quand la température décroît: elle atteint 10% à -100° et 15% à -180°.

#### *Vérification expérimentale de l'exactitude de l'étalonnage et de la méthode calorimétrique*

Cette vérification a consisté à déterminer l'enthalpie de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  du fer pur à l'aide d'échantillons massifs de forme équivalente à celle des alliages fer-nickel et à comparer la valeur trouvée aux données bibliographiques.

L'influence de la taille de l'échantillon a été suivie en effectuant les déterminations sur des échantillons possédant soit un volume de l'ordre de 4 à 6 mm<sup>3</sup> soit nettement plus grand (15 et 25 mm<sup>3</sup>). Un exemple de courbe ATD obtenue avec un échantillon de 25 mm<sup>3</sup> est donné sur la figure 7. Le tableau 7 communique les résultats obtenus: les échantillons de 25 mm<sup>3</sup> conduisent à des valeurs d'enthalpie de transformation inférieures de 10% environ à la valeur réelle de l'enthalpie de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  du fer pur, mesurée avec les échantillons de 6 mm<sup>3</sup>.

Le fait d'observer un très bon accord entre les valeurs des enthalpies de transformation obtenues à l'aide des échantillons de faible volume et les valeurs citées dans les références bibliographiques apporte ainsi une justification expérimentale au principe même de la méthode calorimétrique décrite et à l'exactitude du coefficient d'étalonnage tel que nous l'avons déterminé. Ainsi, l'étalonnage calorimétrique effectué à l'aide de composés minéraux ou organiques peut être appliqué à la détermination des chaleurs de transformation d'échantillons métalliques massifs, tels que le fer. Cette possibilité résulte de la valeur élevée de la conductivité thermique du fer.

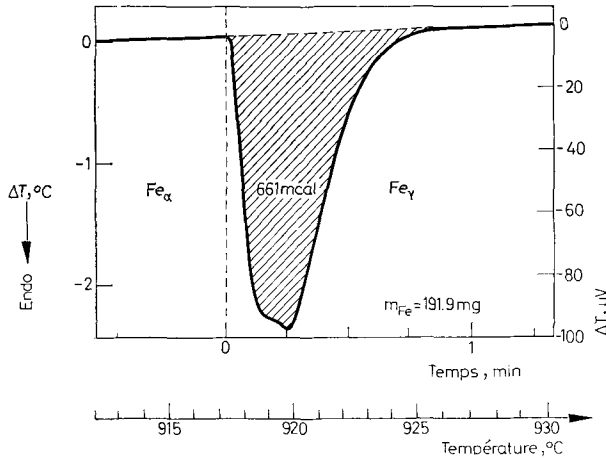


Fig. 7. Pic ATD traduisant la transformation allotropique du fer  $\alpha \rightarrow \gamma$ : masse d'échantillon 191, 9 mg, volume 25 mm<sup>3</sup>, vitesse de chauffage 10° · min<sup>-1</sup>, atmosphère hélium, tête de mesure « GS ». La partie gauche du pic correspond à la transformation endothermique  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Au sommet du pic, la transformation est achevée (durée de l'ordre de 20 secondes). La partie droite correspond au rétablissement de l'équilibre thermique entre l'échantillon (Fe<sub>γ</sub>) et l'alliage de référence (Fe — 36% Ni en phase  $\gamma$ ). La durée nécessaire au rétablissement de l'équilibre thermique s'élève à 40 secondes. Ce test permet de définir le temps de réponse du micro-analyseur thermique différentiel

Ce fait a été vérifié en effectuant une nouvelle détermination du coefficient d'étalonnage 1/K à l'aide de la benzophénone. L'influence du trajet thermique à travers l'échantillon de fer a été suivie en disposant la benzophénone comme l'indique la figure 8:

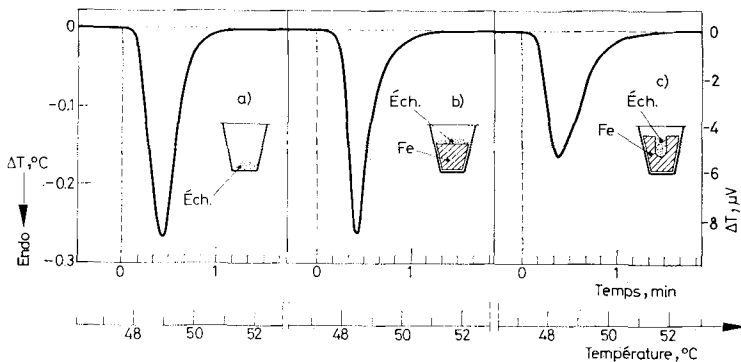


Fig. 8. Influence du trajet thermique sur la forme et l'aire du pic ATD. Cas de la fusion de la benzophénone déposée au fond du creuset (a), sur un échantillon de fer (b) ou à l'intérieur de l'échantillon de fer (c). (a)  $m = 1.033$  mg,  $Q = 24$  mcal,  $S = 19.0$  cm<sup>2</sup>,  $1/K = 125.2$   $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$ ; (b)  $m = 0.935$  mg,  $Q = 22$  mcal,  $S = 16.3$  cm<sup>2</sup>,  $1/K = 118.5$   $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$ ; (c)  $m = 0.887$  mg,  $Q = 20.8$  mcal,  $S = 14.6$  cm<sup>2</sup>,  $1/K = 112.1$   $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$

a) au fond du creuset de platine usuel (volume total de 25 mm<sup>3</sup> pour la tête de mesure de type «GS»),

b) sur la surface supérieure de l'échantillon massif de fer pur,

c) à l'intérieur de l'échantillon de fer dans un trou cylindrique de 1 mm de diamètre.

Les courbes ATD correspondantes sont présentées sur la figure 8. La forme du pic ATD et le temps de réponse sont peu modifiés par le trajet thermique à travers

Tableau 7

Détermination de l'enthalpie de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  du fer pur par analyse thermique différentielle

Tête de mesure ATD	Echantillon volume N mm <sup>3</sup>	Vitesse de chauffage °. min <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma}$ cal · mol <sup>-1</sup>	$\overline{\Delta H}_{\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma}$ cal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta(\Delta H)$ cal · mol <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta(\Delta H)}{\overline{\Delta H}}$ %
« MS »	4 S <sub>1</sub>	3	215	216	3	1.4
	4.5 T <sub>1</sub>	7	213			
	4.5 U <sub>1</sub>	8	217			
	5 W <sub>1</sub>	2	216			
	5 X <sub>1</sub>	1	218			
	6 Y <sub>1</sub>	2	215			
	14.2 C <sub>1</sub>	9	202	199	9	4.5
	15.2 A <sub>1</sub>	12	202			
	15.2 A <sub>2</sub>	5	205			
	15.2 A <sub>3</sub>	6	206			
	15.2 H <sub>1</sub>	10	200			
	15.2 H <sub>2</sub>	10	195			
	15.2 G <sub>1</sub>	14	192			
	15.2 G <sub>2</sub>	10	190			
	15.2 G <sub>3</sub>	3	202			
15.3 I <sub>1</sub>	10	197	188	12	6.5	
16.1 B <sub>1</sub>	10	199				
« GS »	24.4 M <sub>1</sub>	16				176
	24.4 M <sub>2</sub>	9				181
	24.4 M <sub>3</sub>	11				185
	24.4 O <sub>1</sub>	10				192
	24.4 O <sub>2</sub>	9				193
	24.4 O <sub>3</sub>	9				188
	24.4 O <sub>4</sub>	15				192
	24.4 O <sub>5</sub>	6				194
	24.7 P <sub>1</sub>	10				190
	24.8 L <sub>1</sub>	15				189
	25.4 K <sub>1</sub>	15				189
	25.4 R <sub>1</sub>	9				190

N = identification de l'échantillon; en indice le numéro d'ordre du chauffage.

Références bibliographiques sur la valeur de  $\Delta H_{\text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{Fe}_\gamma}$ : 210 [20], 215 [21, 22], 217 [23], 218 [24, 25], 219 [26], 220 [27], 225 [11, 17].



Tableau 8

Détermination du coefficient d'étalonnage en fonction du trajet thermique, dans les conditions des courbes présentées sur la figure 8

Position de l'échantillon	Masse, mg	Aire du pic, cm <sup>2</sup>	Coefficient d'étalonnage, $\mu\text{V} \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$	Ecart, %
<i>a</i>	1.033	19.0	125.2	base
<i>b</i>	0.935	16.3	118.5	-5
<i>c</i>	0.887	14.6	112.1	-10

l'échantillon de fer. La durée totale du phénomène thermique, y compris le rétablissement de l'équilibre thermique entre l'échantillon et la substance de référence reste de l'ordre de une minute. Une relation linéaire est observée entre l'aire du pic et la masse de l'échantillon, quelle que soit la position de l'échantillon de benzophénone à l'intérieur du creuset (figure 9). Ce test dénote donc l'aptitude de notre dispositif ATD à déceler les phénomènes thermiques aussi faibles que 10 mcal. Il permet d'évaluer à 5 mcal/min le seuil de détection de la tête de mesure. Dans ces conditions ultimes d'étude, les configurations *b* et *c* conduisent à un coefficient d'étalonnage respectivement inférieur de 5 et de 10% à celui déterminé pour la configuration *a* (tableau 8). Ainsi, dans le cas de phénomènes thermiques inférieurs à 10 mcal/min, une erreur par défaut d'environ 10% peut intervenir sur les déterminations calorimétriques.

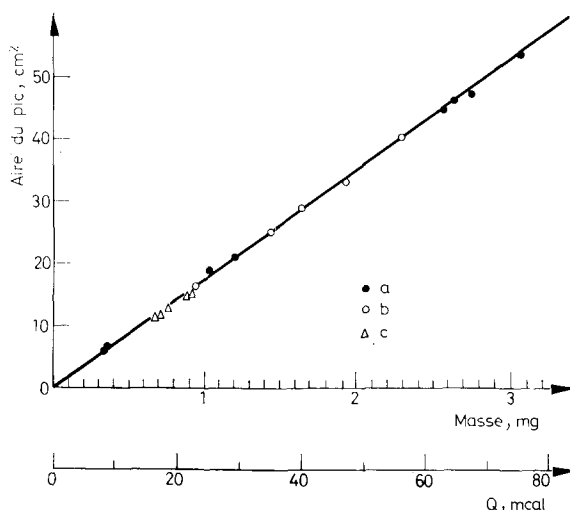


Fig. 9. Influence du trajet thermique (a), (b) ou (c) et de la masse de l'échantillon sur l'aire du pic ATD. Cas de la fusion de la benzophénone représentée sur la figure 8

### Détermination expérimentale des enthalpies de transformation des alliages fer-nickel

La forme générale des pics d'analyse thermique différentielle observés au cours du chauffage et du refroidissement des alliages fer-nickel diffère suivant la teneur en nickel. *Entre 20 et 28 pour cent de nickel*, les pics ATD présentent un contour typique, illustré par la figure 10. Les discontinuités de faible amplitude qui se

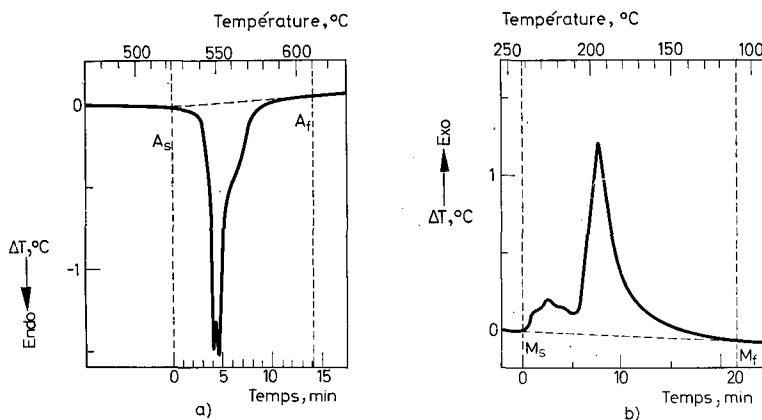


Fig. 10. Pics d'analyse thermique différentielle enregistrés lors du chauffage (a) et du refroidissement (b) d'un alliage Fe — 23% Ni. Masse d'échantillon: 213 mg, volume 25 mm<sup>3</sup>, 4 cycles d'austénisation préalables à 1050°, le dernier de 100 heures. Atmosphère: hélium, tête de mesure «GS»

détachent sur le contour général se produisent de manière aléatoire d'un échantillon à l'autre ou au cours des cycles thermiques successifs appliqués au même échantillon. Au refroidissement, la transformation martensitique s'effectue suivant une cinétique particulière en 3 étapes principales:

a) une première vague de transformation, suivie sinon d'un temps de repos, du moins d'une diminution sensible de la vitesse de transformation,

b) une reprise de la transformation au cours de laquelle la vitesse de transformation ne cesse de croître jusqu'à une valeur maximale, celle atteinte au sommet du pic,

c) une diminution de la vitesse de transformation, d'autant plus importante que la température de l'échantillon se rapproche de la température de fin de transformation.

Pour les alliages à 31 pour cent de nickel (figure 11), la formation explosive des aiguilles de martensite (phénomène de «burst» suivant la terminologie anglo-saxonne) confère un tracé particulier aux courbes ATD obtenues au refroidissement. Celles-ci se caractérisent par une succession de phénomènes exothermiques

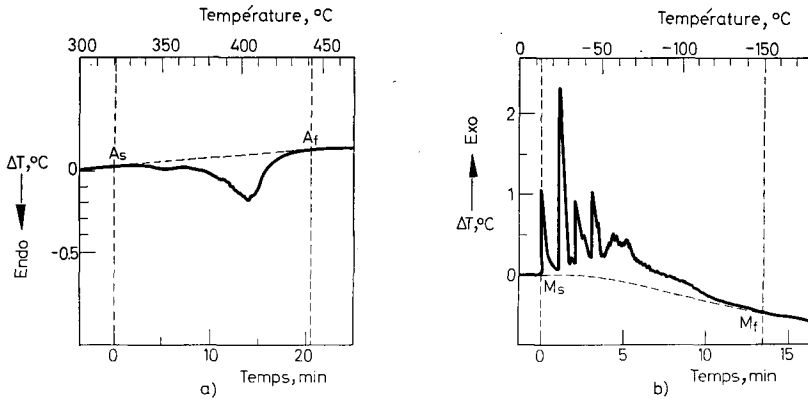


Fig. 11. Pics d'analyse thermique différentielle enregistrés lors du chauffage (a) et du refroidissement (b) d'un alliage Fe — 31 % Ni. Masse d'échantillon: 235 mg, volume 26 mm<sup>3</sup>, 5 cycles d'austénisation préalables à 1050°, le dernier de 100 heures. Atmosphère: hélium; tête de mesure «GS»

brutaux et instantanés, du moins dans les premiers stades de la transformation. Chaque phénomène exothermique correspond à la formation d'un train de plaquettes de martensite. La fin de la transformation s'accompagne d'une diminution de la vitesse de transformation et d'une diminution de la résolution des phénomènes thermiques élémentaires, comme dans le cas des alliages à 20–28 % de nickel.

Ces particularités cinétiques nous ont conduits à suivre la méthode décrite sur la figure 12 pour dépouiller les courbes ATD entre les températures  $T_s$  et  $T_f$  de

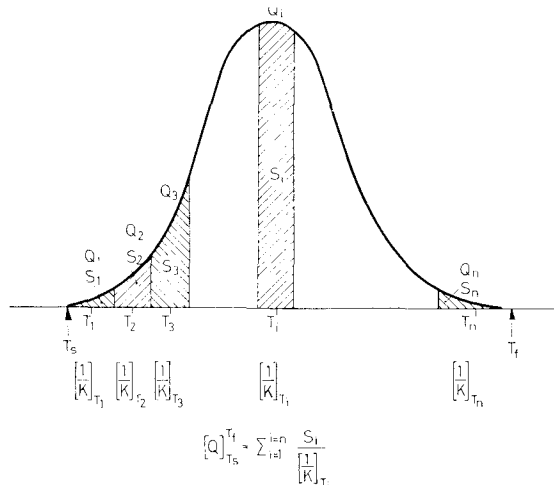


Fig. 12. Principe du dépouillement des pics ATD des alliages fer-nickel: — détermination des températures de début ( $T_s$ ) et de fin ( $T_f$ ) de transformation, — détermination de l'effet thermique total  $[Q]_{T_s}^{T_f}$  engendré par la transformation de l'échantillon entre les températures  $T_s$  et  $T_f$

début et de fin de transformation. Les quantités de chaleur élémentaires  $Q_1, Q_2 \dots \dots Q_i \dots Q_n$  ont été déduites de chacune des surfaces élémentaires successives  $S_1, S_2 \dots S_i \dots S_n$  par l'intermédiaire des coefficients d'étalonnage  $K_1, K_2 \dots \dots K_i \dots K_n$  correspondant aux températures  $T_1, T_2 \dots T_i \dots T_n$ . La somme des quantités de chaleur élémentaires dégagées ou absorbées entre  $T_s$  et  $T_f$  représente la chaleur totale de transformation de l'échantillon considéré:

$$[Q]_{T_s}^{T_f} = \sum_{i=1}^{i=n} S_i / K_{T_i} \quad (5)$$

d'où se déduit l'enthalpie molaire de la transformation totale entre les températures  $T_s$  et  $T_f$ :

$$[\Delta H_{\text{exp}}]_{T_s}^{T_f} = M/m \cdot [Q]_{T_s}^{T_f} \quad (6)$$

( $m$ : masse de l'échantillon;  $M$ : masse molaire de l'alliage considéré).

Pour les alliages Fe-31% Ni, cette construction n'a pas été nécessaire dans les premiers stades de transformation du fait de la présence de pics séparés. Dans ce cas, c'est la surface de chaque pic individuel, à la température correspondante, qui a été mesurée, l'effet thermique total étant égal à la somme des effets thermiques individuels.

Le tracé de la ligne de base sous-tendant le pic d'analyse thermique différentielle a été obtenu par simple interpolation linéaire entre les températures de début et de fin de transformation pour les alliages de composition comprise entre 20 et 29% de nickel. Pour l'alliage Fe-31% Ni, totalement austénitique ou totalement martensitique à la température ambiante, le même échantillon a été chauffé ou refroidi une seconde fois après la transformation. Plusieurs mesures effectuées à différents intervalles de temps ont montré une reproductibilité de 2 à 5% pour les teneurs de 20, 23 et 25 pour cent de nickel et de 5 à 10% pour les alliages à 28 et 31 pour cent de nickel.

Nous avons observé une influence notable de la durée et du nombre des traitements successifs d'austénisation à haute température (1050°) sur l'accroissement du taux de transformation mesuré à une température donnée. C'est pourquoi les valeurs des effets thermiques communiquées ici ont été déterminées après plusieurs traitements d'austénisation, le dernier de longue durée (100 heures). Dans ces conditions, nous pensons que la transformation est réellement achevée à la température  $T_f$  indiquée par les courbes ATD et que l'enthalpie de transformation peut effectivement se déduire de l'effet thermique total mesuré entre  $T_s$  et  $T_f$ , suivant la relation (6).

*En conclusion*, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus au chauffage et au refroidissement sont rassemblés dans le tableau 9\* et comparés à ceux communiqués par d'autres auteurs. Leur variation en fonction de la teneur en nickel

\* *Note ajoutée à la correction des épreuves*: Depuis l'envoi de cet article, une confirmation de la validité de notre méthode sur le plan quantitatif a été faite par comparaison avec les méthodes calorimétriques utilisées au *Service de Chimie Physique* du *Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*. A. Defrense a mesuré à l'aide d'un calorimètre différentiel THERM-

Tableau 9

Résultats de la détermination expérimentale des enthalpies de transformation d'alliages fer-nickel de teneurs comprises entre 20 et 31 pour cent de nickel en poids

Ni, % en poids	Transformation inverse au chauffage $\alpha' \rightarrow \gamma$			Transformation martensitique au refroidisse- ment $\gamma \rightarrow \alpha'$				
	(+)	$A_s$ °C	$A_f$ °C	$\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ (cal · mol <sup>-1</sup> ) lit.	(++)	$M_s$ °C	$M_f$	$\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$ (cal · mol <sup>-1</sup> ) ce travail lit.
20	B	570	635	481	B	316	185	862
	D	530	635	543	D	316	160	800
	E	570	635	485	E	317	190	876
20.4	—	—	—	—	—	233	150	660 [28]
20.8	—	562	?	—	—	207	?	1000 [29]
23	B	520	610	433	B	242	110	668
25	B	485	570	440	B	199	55	565
	D	475	580	435	D	193	55	568
25.4	—	—	—	—	—	120	50	550 [28]
25.9	—	492	?	—	—	92	?	820 [29]
28	B*	450	565	390	B	110	-65	433
	E*	450	530	370	E	105	-60	473
29.5	—	—	—	—	—	-19	-80	290 [30]
	—	—	—	—	—	30	-80	415 [28]
29.9	—	—	—	—	—	-30	?	175 [31]
	B*	330	440	286	B(+)	-12	-150	294
31	B**	325	450	246	C(+)	—	-130	287
	E*	325	490	365	D(+)	-6	-140	375

+ Echantillons préalablement homogénéisés 100 heures à 1050° puis refroidis jusqu'à la température ambiante ou (\*) jusqu'à -180° ou (\*\*) trempés dans l'hélium liquide (-269°).

++ Mesure consécutive à celle de la transformation inverse de l'échantillon (+) après une austénisation de quelques minutes à 1050°.

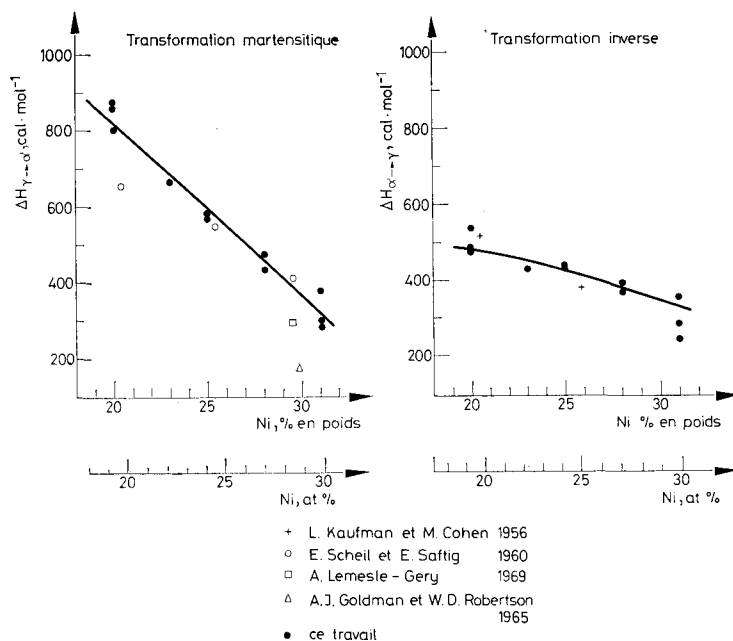


Fig. 13. Variation de l'enthalpie des transformations  $\alpha' \rightarrow \gamma$  au chauffage et  $\gamma \rightarrow \alpha'$  au refroidissement en fonction de la teneur en nickel

est illustrée par la figure 13. Quand la teneur en nickel croît de 20 à 31 pour cent, les enthalpies de transformation martensitique  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$  au refroidissement décroissent de manière continue de 820 à 310 cal.mol<sup>-1</sup> et celles de la transformation inverse  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$  de 480 à 330 cal.mol<sup>-1</sup>.

Les causes d'erreurs qui peuvent intervenir proviennent principalement des déperditions calorifiques importantes en fin de transformation, en raison de la diminution des effets thermiques mis en jeu, due au mécanisme même des transformations structurales des alliages fer-nickel. L'erreur finale qui en résulte, difficile à évaluer numériquement, conduit nécessairement à des valeurs par défaut.

Le fait que l'enthalpie de la transformation martensitique au refroidissement soit supérieure à l'enthalpie de la transformation inverse au chauffage pour les alliages les moins chargés en nickel est confirmé par le calcul (6) et par les résultats expérimentaux d'autres auteurs [28 à 31] mais il reste encore inexpliqué.

ANALYSE « Triflux », étalonné par effet Joule, l'enthalpie de la transformation inverse  $\alpha' \rightarrow \gamma$  d'un échantillon Fe-31% Ni préalablement refroidi dans l'hélium liquide. Pour une vitesse de chauffage de 2° . min<sup>-1</sup>, l'effet endothermique dû à la transition  $\alpha' \rightarrow \gamma$  apparaît entre 320 et 445° et correspond à  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma} = 257$  cal. mole<sup>-1</sup>.

### Bibliographie

1. P. LEHR, « Transformations par cisaillement », dans « *Éléments de Métallurgie Physique* », chapitre 31, 1977, la Documentation Française, Paris.
2. G. CHAPPUIS, M. HARME LIN, A. QUIVY et P. LEHR, *Mem. Sci. Rev. Met.* (1978) 543.
3. D. S. LIEBERMAN, « Crystal geometry and mechanisms of phase transformations in crystalline solids », dans « *Phase transformations* », ASM (1970) 1.
4. Metallurgical Forum « Martensite », *J. Austr. Inst. Metals*, 19 (1974) 1.
5. New Aspects of martensitic transformation, *Proc. 1st JIM Intern. Symp.*, *Trans. Jap. Inst. Metals Jap.* (1976) 17 suppl., 451 pages.
6. M. HARME LIN, G. CHAPPUIS et P. LEHR, *Mem. Sci. Rev. Met.* (1978) 591.
7. C. MAZIERES, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 602.
8. P. S. NOLAN et H. E. LEMAY, *Thermochim. Acta*, 9 (1974) 81.
9. W. W. WENDLANDT, *Thermal Methods of Analysis*, 2nd Ed., John Wiley, 1974, p. 184.
10. M. J. RICHARDSON et N. G. SAVILL, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 221.
11. R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected Values of thermodynamic properties of metals and alloys*, John Wiley, 1963.
12. A. P. GRAY, *Thermal Analysis*, ICTA 1974, Heyden, Vol. 3, p. 991.
13. I. BARIN et O. KNACKE, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, 1973.
14. O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS et C. N. ALCOCK, *Metallurgical Thermochemistry*, 4ème Ed. Pergamon Press, 1967.
15. L. DENIÉLOU, J. PETITET et C. TÉQUI, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 209.
16. National Bureau of Standards, Washington, Circular 500, 1952.
17. Janaf Thermochemical Tables, 2nd Ed. US Department of Commerce, NSRDS-NBS 37, 1971.
18. D. SIROUSSE-ZIA, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 244.
19. R. C. MACKENZIE et P. F. S. RITCHIE, *Thermal Analysis*, ICTA 1971, Vol. 1, p. 441.
20. L. S. DARKEN et R. P. SMITH, *J. Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 1815.
21. R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER et K. K. KELLEY, *Selected Values of the thermodynamic properties of the elements*, American Soc. Metals, 1973.
22. W. A. DENCH et O. KUBASCHEWSKI, *J. Iron Steel Inst.*, 201 (1963) 140.
23. M. BRAUN, R. KOHLHAAS et O. VOLLMER, *Z. Angew. Phys.*, 25 (1968) 365.
24. T. H. SCHOFIELD, *J. Inst. Metals*, 85 (1956) 68.
25. D. C. WALLACE, P. H. SIDLES et G. C. DANIELSON, *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 168.
26. J. H. AWBERY et E. GRIFFITHS, *Proc. Roy. Soc.*, A 174 (1940) 1.
27. F. R. SALE, *J. Phys. E., Scient. Instr.*, 3 (1970) 646.
28. E. SCHEIL et E. SAFTIG, *Archiv Eisenhütt., Gr. E*, Nr 2140, 31 (1960) 623.
29. L. KAUFMAN et M. COHEN, *J. Metals*, *Trans. AIME*, 8 (1956) 1393.
30. A. LEMESLE-GERY, Thèse, Lyon 1969; J. L. MACQUERON, A. GERY, M. LAURENT et G. SINICKI, *Compt. Rend. Sci. Paris*, 266 (1968) 1297.
31. A. J. GOLDMAN et W. D. ROBERTSON, *Acta Met.*, 13 (1965) 391.

RÉSUMÉ — Les effets thermiques liés aux transformations structurales  $\alpha' \rightarrow \gamma$  au chauffage et  $\gamma \rightarrow \alpha'$  au refroidissement (transformation martensitique) d'alliages fer-nickel de haute pureté ont été déterminés dans la gamme des compositions comprises entre 20 et 31 pour cent de nickel, à l'aide d'un microanalyseur thermique différentiel utilisé comme microcalorimètre. L'étalonnage calorimétrique du dispositif ATD a été réalisé entre  $-180$  et  $950^\circ$  à l'aide des transitions de phase solide  $\rightarrow$  solide ou solide  $\rightarrow$  liquide de 18 composés minéraux ou organiques sélectionnés comme étalons.

Les enthalpies des transformations se déduisent de la mesure des effets thermiques par la relation

$$[\Delta H]_{T_s}^{T_f} = M/m \cdot [Q]_{T_s}^{T_f}$$

( $M$ : masse molaire de l'alliage;  $m$ : masse de l'échantillon;  $[Q]_{T_s}^{T_f}$  effet thermique mesuré entre les températures de début et de fin de transformation). Quand la teneur en nickel croît de 20 à 31 pour cent, les enthalpies de transformation martensitique  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$  au refroidissement décroissent de manière continue de 820 à 310 cal · mol<sup>-1</sup> et celles de la transformation inverse  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$  au chauffage de 480 à 330 cal · mol<sup>-1</sup>.

ZUSAMMENFASSUNG — Die mit den Strukturänderungen  $\alpha' \rightarrow \gamma$  bei dem Erhitzen und  $\gamma \rightarrow \alpha'$  bei dem Abkühlen (Martensit-Umwandlung) hochreiner Eisen-Nickel-Legierungen verbundenen thermischen Effekte wurden im Bereich der Zusammensetzungen von 20 bis 31 % Nickel mit Hilfe eines Differential-Thermo-Mikroanalysators, der als Mikrokalorimeter verwendet wurde, bestimmt. Die kalorimetrische Eichung der DTA-Vorrichtung wurde zwischen -180 und 950° durch fest-fest oder fest-flüssig Phasenübergänge von 18 anorganischen oder organischen Verbindungen, die als Etalon gewählt wurden sind, durchgeführt.

Die Enthalpien der Umwandlungen werden aus den Messungen der thermischen Effekte durch die Gleichung

$$[\Delta H]_{T_s}^{T_f} = M/m \cdot [Q]_{T_s}^{T_f}$$

abgeleitet.

( $M$ : molare Masse der Legierung;  $m$ : Masse der Probe;  $[Q]_{T_s}^{T_f}$  der zwischen den Anfangs- und Endtemperaturen der Umwandlung gemessene thermische Effekt). Wenn der Nickelgehalt von 20 auf 31 % ansteigt, nehmen die Enthalpien der Martensit-Umwandlung  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$  bei dem Abkühlen kontinuierlich, von 820 bis 310 cal · Mol<sup>-1</sup> und die der umgekehrten Umwandlung  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$  bei dem Erhitzen von 480 bis 330 cal · Mol<sup>-1</sup> ab.

Резюме — В ряду высокочистых железо-никелевых сплавов, содержащих 20—31% никеля, с помощью дифференциального термического микроанализатора, используемого в качестве микрокалориметра, были определены термические эффекты  $\alpha' \rightarrow \gamma$  структурного превращения при нагревании и обратного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha'$  при охлаждении (мартенситное превращение). Калориметрическая калибровка ДТА аппаратуры была проведена в области температур от -180° до 950° на основе твердое тело-твердое тело или твердое тело-жидкость фазовых превращений 18 минералов или органических соединений, взятых в качестве стандартов. Энтальпии превращения этих термических эффектов были вычислены на основе корреляционного соотношения  $[\Delta H]_{T_s}^{T_f} = M/m [Q]_{T_s}^{T_f}$ , где  $M$  — мольная масса сплава,  $m$  — масса образца,  $[Q]_{T_s}^{T_f}$  — термический эффект, измеренный между начальной и конечной температурой превращения. С увеличением содержания никеля от 20 до 31% энтальпия мартенситного превращения  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha'}$  при охлаждении уменьшается от 820 до 310 кал · моль<sup>-1</sup>, а энтальпия обратного превращения  $\Delta H_{\alpha' \rightarrow \gamma}$  при нагревании уменьшается от 480 до 330 кал · моль<sup>-1</sup>.