

APPLICATION DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE À L'ÉTUDE DE CERTAINS ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DANS LES ALLIAGES FER–NICKEL

G. CHAPPUIS,

*École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Laboratoire Matériaux,
32 Boulevard Victor, 75015-Paris (France)*

M. HARMELIN ET P. LEHR

*Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., 15, rue Georges Urbain,
94400-Vitry-sur-Seine (France)*

(Reçu le 22 mai 1975)

ABSTRACT

The martensitic transformation in the iron–nickel alloys has been studied between 25.0 and 31.0 weight % nickel.

The martensite-start temperature (M_s) on cooling and the austenite-start temperature (A_s) on heating have been determined using differential thermal analysis between 170 and 1300 K.

For each alloy, the experimental M_s and A_s temperatures have been compared to the computed thermodynamic equilibrium temperature, T_0 , at which $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$. It has been found that T_0 lies close to $1/2 (M_s + A_s)$, in agreement with Kaufman and Cohen.

The driving force $[\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}]_{M_s}$ to start the martensitic transformation at M_s has been determined for each alloy. It has been observed that the driving force decreases with increasing austenitizing temperature and decreasing nickel amount, as the corresponding M_s temperature increases. It is suggested that the influence of the austenitizing conditions upon M_s temperatures and driving force values would be related to the size of the austenite grain and the elimination of the defects of structure.

RÉSUMÉ

L'analyse thermique différentielle a été appliquée à l'étude de la transformation martensitique d'alliages fer-nickel de composition comprise entre 25 et 31 pour cent de nickel en poids, dans le but :

(i) de déterminer la température de la transformation de ces alliages au refroidissement (point M_s de formation de la martensite) ainsi que la température A_s de la transformation inverse au chauffage,

(ii) de comparer les températures M_s et A_s ainsi déterminées aux températures théoriques T_0 d'équilibre thermodynamique calculées à partir de l'équation générale de Kaufman et Cohen, $[\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}] = f(x, T)$,

(iii) d'en déduire pour chaque alliage la force motrice $[\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}]_{M_s}$ mise en jeu à la température M_s lors de la transformation martensitique.

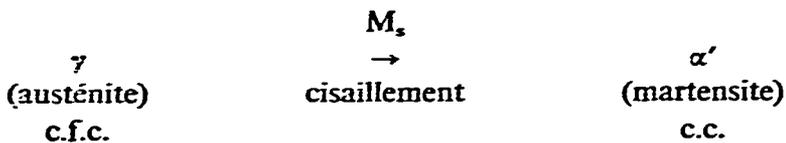
Les résultats fournis par l'analyse thermique différentielle mettent en évidence l'influence de certains paramètres — composition de l'alliage et traitement thermique d'austénisation — sur la température M_s d'apparition de la martensite et sur la force motrice de la réaction.

Le domaine de température couvert par ces essais s'étend de 170 à 1300 K.

INTRODUCTION

Les transformations martensitiques constituent une famille de transformations structurales très importantes, que l'on rencontre dans de nombreux alliages et notamment dans le cas des aciers.

Le nom de « martensite » désigne le produit résultant de la transformation de l'austénite au cours du refroidissement, selon la réaction :



Sa formation est réalisée par des mécanismes cristallographiques de type cisaillement avec déplacement coopératif des atomes du réseau. Ces mécanismes se produisent en l'absence des processus de diffusion qui peuvent être inhibés par des vitesses de refroidissement plus ou moins énergiques suivant les alliages¹. Pour les aciers au carbone, la phase martensitique est obtenue par des vitesses de refroidissement très élevées qui nécessitent des trempes à l'eau ou à l'huile. Dans le cas de nos alliages, la très faible mobilité des atomes de fer et de nickel constituant la matrice provoque une transformation par cisaillement, même aux faibles vitesses de refroidissement ($1 \text{ à } 10^\circ\text{C min}^{-1}$). Cette très faible mobilité des atomes de fer et de nickel explique qu'au cours d'un refroidissement depuis la phase austénitique, les structures qui apparaissent ne sont pas celles prévues par le diagramme d'équilibre². Il se forme en fait une phase martensitique α' métastable, de même composition chimique que l'austénite γ .

La température d'apparition, M_s , de la phase α' au refroidissement ($M_s =$ martensite start) ainsi que sa température de réversion, A_s , au chauffage ($A_s =$ austenite start) ont déjà été déterminées au cours d'un certain nombre de travaux sur des alliages fer-nickel pour des teneurs en nickel comprises entre 0 et 35% : diagrammes de Jones et Pumphrey³, d'Houdremont⁴, de Honda et Miura⁵ et de Kaufman et Cohen⁶.

Des études récentes réalisées sur des alliages fer-nickel à 20 (réf. 8), 28 (réf. 9) et 31% (réf. 10) de nickel en poids mettent en évidence une influence notable du traitement thermique sur la température M_s . La température maximale atteinte dans le domaine austénitique (encore appelée température d'austénisation) et le temps de

maintien à cette température apparaissent comme des facteurs importants. Dans ces travaux, les déterminations des températures de début de transformation M_s et A_s et de fin de transformation M_f et A_f sont effectuées à partir d'essais dilatométriques ou d'essais résistométriques.

Nous présentons ici les résultats d'une étude par analyse thermique différentielle d'alliages fer-nickel contenant respectivement 25, 28, 29, 30 et 31 % de nickel en poids.

Cette étude a eu pour but :

(1) de déterminer les températures de début de transformation des alliages au chauffage (A_s) et au refroidissement (M_s),

(2) de comparer, pour chaque composition étudiée, ces températures (A_s , M_s) à la température d'équilibre thermodynamique T_0 calculée à partir des équations de Kaufman et Cohen,

(3) d'en déduire pour chaque alliage la force motrice (driving force) nécessaire pour amorcer la transformation martensitique au refroidissement,

(4) de discuter l'influence de la température d'austénisation sur la cinétique de transformation au refroidissement.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

(A) *Elaboration des alliages*

Les alliages sont élaborés par fusion des constituants (fer, nickel) au four à plasma inductif¹¹.

Le fer utilisé est un fer « OH » de la Société A.P.C. purifié au Centre d'Études de Chimie Métallurgique par deux passages lents en zone fondue. Le nickel, préparé par électrolyse, provient des Laboratoires Koch-Light.

TABLEAU 1

VALEURS NUMÉRIQUES DÉTERMINANT LA COMPOSITION DES ALLIAGES ÉTUDIÉS

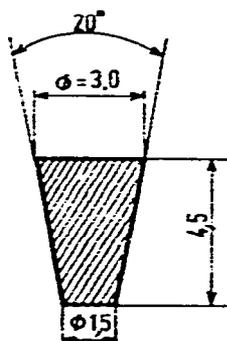
$m_{Ni} + m_{Fe}$ = masse (g) des constituants avant fusion; m_{FeNi} = masse (g) du lingot; Δm = perte de masse (g) à la fusion; % Ni = $[m_{Ni}/(m_{Ni} + m_{Fe})] \times 100$.

m_{Ni}	m_{Fe}	$m_{Ni} + m_{Fe}$	% Ni	m_{FeNi}	Δm
1,9325	5,7834	7,7159	25,04	7,7130	0,0029
1,9790	5,0910	7,0700	27,99	7,0664	0,0036
1,9856	4,8634	6,8490	28,99	6,8474	0,0016
1,8911	4,4450	6,3361	29,85	6,3345	0,0016
1,8151	4,0459	5,8610	30,97	5,8594	0,0016

Dans le Tableau 1, nous communiquons pour chaque composition les masses respectives des constituants pesés avant fusion ainsi que celles des lingots.

(B) Préparation des échantillons

Les lingots sont laminés au laminoir à gorges jusqu'à l'obtention de barreaux cylindriques d'environ 5 mm de diamètre. Ceux-ci sont ensuite usinés au tour aux cotes de l'échantillon (Fig. 1).



Ech: $\frac{1}{mm}$

Fig. 1. Forme et dimensions des échantillons ATD.

(C) Traitement thermique d'homogénéisation

Après l'usinage, les échantillons subissent un traitement thermique de référence sous vide secondaire, avec : chauffage jusqu'à 1000°C à la vitesse de 200°C h⁻¹; maintien à 1000°C pendant douze minutes; refroidissement de l'ordre de 10°C min⁻¹ à 1°C min⁻¹ jusqu'à la température ambiante. Pour l'alliage à 29% dont la transformation martensitique reste incomplète à la température ambiante ($M_s > 20^\circ\text{C}$ et $M_f < 20^\circ\text{C}$) et pour les alliages à 30 et 31% de nickel dont les températures M_s et M_f sont rejetées au-dessous de l'ambiante, le refroidissement a été poursuivi jusqu'à -180°C avec des vitesses allant de 15 à 3°C min⁻¹.

(D) Appareillage

Les essais d'analyse thermique différentielle sont effectués sur un appareil « Bureau de Liaison », type microanalyseur M 4, fabriqué sous licence C.N.R.S., d'après la conception originale de Mazières^{1,2}.

On a choisi comme substance de référence : le fer pur dans le cas des alliages à 25, 28 et 29 pour cent de nickel; un alliage fer-nickel de composition différente de celle de l'échantillon dans le cas des alliages à 30 et 31 pour cent de nickel.

La substance de référence et l'échantillon sont contenus dans des creusets de platine, fermés par un couvercle, également en platine.

RÉSULTATS

Les déterminations des températures A_s et M_s de début de transformation sont effectuées à partir de courbes d'analyse thermique différentielle (Fig. 2 et 3) obtenues

dans les conditions suivantes : chauffage à la vitesse de 4 à 5°C min⁻¹ jusqu'à une température d'austénisation T_γ ; maintien pendant un temps t_γ à la température T_γ ; refroidissement à la vitesse de 4 à 5°C min⁻¹ depuis la température T_γ jusqu'à 200°C. Aux températures M_s (toujours inférieures à 200°C) des alliages étudiés, les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de 2 à 5°C min⁻¹.

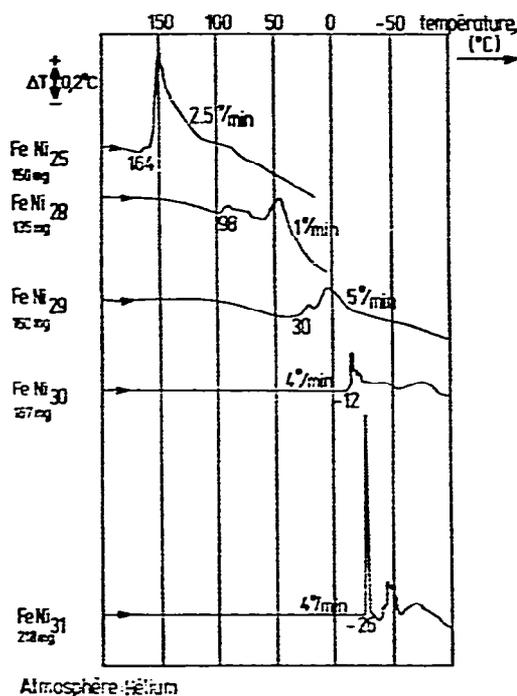
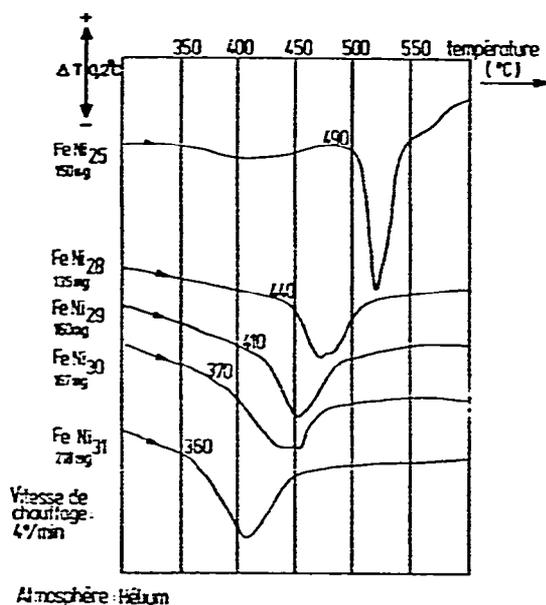


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues au chauffage ($\alpha' \rightarrow \gamma$).

Fig. 3. Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues au refroidissement ($\gamma \rightarrow \alpha'$) à la suite d'une austénisation à 1000°C.

Le dépouillement des courbes d'analyse thermique différentielle nous a permis de vérifier (Tableau 2) :

(1) que les températures de début de transformation au chauffage (A_s) et au refroidissement (M_s) s'abaissent lorsque le pourcentage de nickel augmente, le nickel étant un élément gammagène,

(2) que la transformation au refroidissement s'effectue avec une hystérésis importante, qui augmente avec le pourcentage de nickel : 326°C pour l'alliage à 25 % de nickel, 386°C pour celui à 31 %.

(3) que la température M_s d'un alliage de composition donnée dépend des conditions d'austénisation (T_γ , t_γ).

TABLEAU 2

DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES A_s , A_r ET M_s PAR ATD

Les différents traitements thermiques pour chaque composition d'alliages ont été effectués sur le même échantillon.

% Ni (en poids)	A_s^* (°C)	A_r^* (°C)	T_γ (°C)	t_γ (min)	M_s		$A_s - M_s$ (°C)
					(°C)	(K)	
25	490	560	990	10	164	437	326
	490	600	760	8	152	425	
	470	580	645	3	141	414	
28	440	535	990	11	98	371	332
	475	545	625	5	77	350	
	430	540	580	2	<20	<293	
29	410	540	990	7	30	303	380
30	370	525	1000	18	-12	261	382
	340	555	765	1	-22	251	
	345	490	540	1	-41	232	
31	360	470	1000	9	-26	247	386
	330	500	770	5	-35	238	
	335	485	525	5	-42	231	
	340	500	515	3	-51	222	

* Les températures A_s et A_r sont communiquées à $\pm 20^\circ\text{C}$ près en raison de la difficulté d'estimer la position exacte du début et de la fin du pic ATD, tandis que les valeurs de M_s sont déterminées à $\pm 2^\circ\text{C}$.

DISCUSSION

(A) Comparaison des températures A_s et M_s à la température d'équilibre thermodynamique T_0 (Tableau 3)

La température d'équilibre thermodynamique T_0 d'un alliage fer-nickel peut se définir à partir de l'équation générale établie par Kaufman et Cohen^{6,7}. Cette équation exprime la différence d'enthalpie libre entre les phases γ et α' , $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$, en fonction de la température T (en degrés Kelvin) et de la teneur x , en atomes de nickel pour cent :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma} &= (1-x)\Delta G_{\text{Fe}_{\alpha'} \rightarrow \gamma} + x\Delta G_{\text{Ni}_{\alpha'} \rightarrow \gamma} + \Delta G_{\text{m}_{\alpha'} \rightarrow \gamma} = \\ &= (1-x)(1202 - 2,63 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,54 \cdot 10^{-6} T^3) + \\ &\quad + x(-3700 + 7,09 \cdot 10^{-4} T^2 + 3,91 \cdot 10^{-7} T^3) + \\ &\quad + x(1-x)(3600 + 0,58 T [1 - \log_e T]) \end{aligned}$$

avec :

- $\Delta G_{\text{Fe}\alpha' \rightarrow \gamma}$: variation d'enthalpie libre au cours de la transformation allotropique du fer dans le sens $\alpha' \rightarrow \gamma$;
- $\Delta G_{\text{Ni}\alpha' \rightarrow \gamma}$: variation d'enthalpie libre fictive qui ne peut être déterminée expérimentalement puisque le nickel n'existe à l'état solide que sous la variété γ , c.f.c.;

TABLEAU 3

COMPARAISON DES TEMPÉRATURES EXPÉRIMENTALES A_s ET M_s , DES ALLIAGES ÉTUDIÉS AVEC LA TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE T_0

On compare ici, pour un alliage de composition donnée, sa température d'équilibre thermodynamique T_0 aux températures A_s et M_s obtenues à la suite d'une austénisation à haute température.

% Ni	T_0		A_s (°C)	$A_s - T_0$ (°C)	M_s (°C)	$T_0 - M_s$ (°C)	$(A_s + M_s)/2$ (°C)
	(K)	(°C)					
25	568	295	490	195	164	131	327
28	508	235	440	205	98	137	269
29	486	213	410	197	30	183	220
30	465	192	370	178	-12	204	179
31	442	169	360	191	-26	195	167

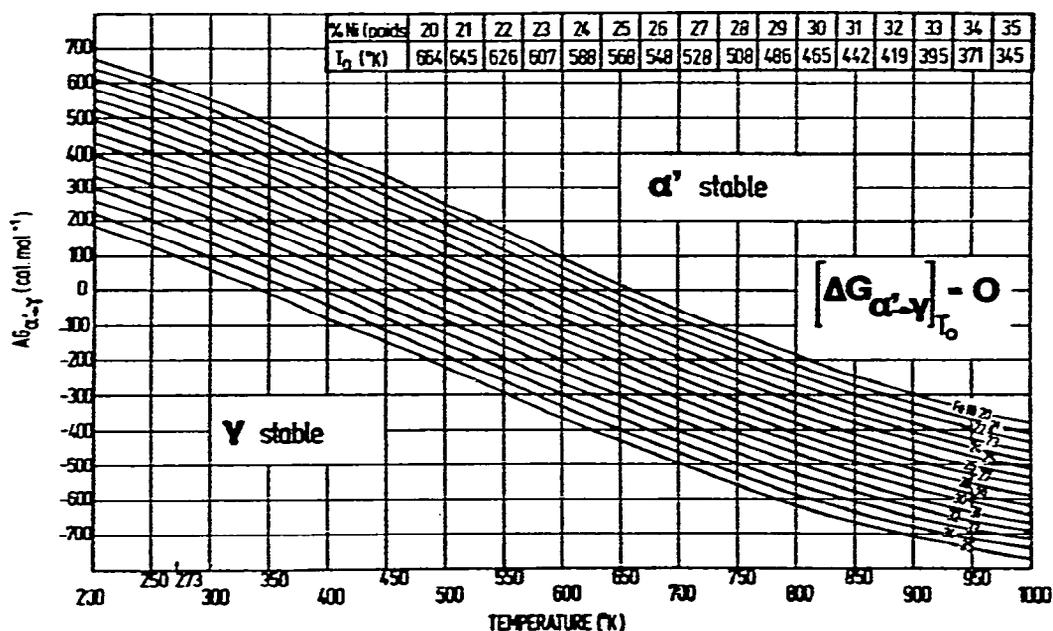


Fig. 4. Calcul de la différence d'enthalpie libre $[\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}]$ entre les phases γ et α' dans le domaine de température 300–1000 K sur la série d'alliages fer-nickel contenant 20 à 35 pour cent de nickel en poids.

$-\Delta G_{m_{\alpha' \rightarrow \gamma}}$: variation d'enthalpie libre de mélange au cours de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ calculée en considérant les phases α' et γ comme des solutions régulières.

L'exploitation de la fonction $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ s'est faite sur ordinateur, à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, pour une série d'alliages contenant respectivement 20, 21, 22 ... 34, 35 % de nickel en poids^{1,2}.

Pour chaque composition pondérale, on calcule la valeur de $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ de degré en degré entre 200 et 1000 K et on établit sur table traçante BENSON la courbe $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma} = f(T)$. Le faisceau des courbes obtenues pour toutes les compositions étudiées est représenté sur le diagramme de la Fig. 4.

Le dépouillement du diagramme conduit à la détermination des températures d'équilibre thermodynamique T_0 pour lesquelles la fonction $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ est nulle (Fig. 5).

Les températures expérimentales de début de transformation, A_s au chauffage, M_s au refroidissement, indiquées dans le Tableau 3, mettent en évidence pour chaque composition un décalage important avec la température d'équilibre thermodynamique T_0 .

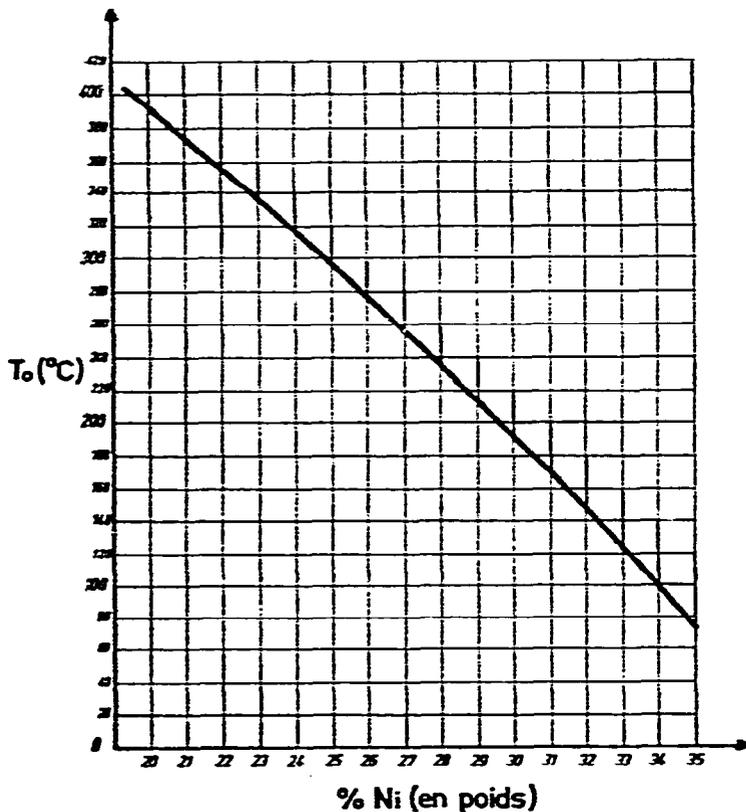


Fig. 5. Valeurs de la température d'équilibre thermodynamique T_0 en fonction de la composition de l'alliage.

Les différences de température relevées entre A_s , M_s et T_0 révèlent un retard à la transformation aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Ce retard traduit le fait qu'une phase fille solide qui précipite au sein d'une phase mère également solide se doit :

- (i) de créer une interface germe/matrice dès les premiers stades de germination;
 - (ii) de vaincre une énergie de déformation élastique, voire le plus souvent plastique, qui entrave sa croissance,
- ces deux termes n'intervenant pas dans les calculs de Kaufman et Cohen.

On explique ainsi que la martensite α' qui précipite dans l'austénite γ au refroidissement n'apparaît pas à la température d'équilibre thermodynamique T_0

TABLEAU 4

DÉTERMINATION DE LA FORCE MOTRICE $[\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}]_{M_s}$
POUR LA SÉRIE D'ALLIAGES ÉTUDIÉS

Une incertitude de plus ou moins deux degrés sur la mesure de M_s entraîne une erreur absolue de plus ou moins 3 cal sur la détermination de $[\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}]_{M_s}$.

% Ni		M_s				$[\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}]_{M_s}$ (cal mol ⁻¹)	
En poids	Atomes	ATD		Résistimétrie ^a		ATD	Résistimétrie
		(°C)	(K)	(°C)	(K)		
25	24,07	164	437	111	384	201	281
		152	425			219	
		141	414			236	
26	25,04			85	358		287
27	26,02			59	332		292
28	27,0	98	371	33	306	204	296
		77	350			235	
		<20	<293			>314	
29	27,98	30	303	7	280	267	298
30	28,98	-12	261	-21	252	289	300
		-22	251			302	
		-41	232			325	
31	29,94	-26	247	-48	225	273	300
		-35	238			284	
		-42	231			292	
		-51	222			303	

^a D'après Kaufman et Cohen⁶.

entre ces deux phases, mais à une température inférieure, M_s , lorsque la différence d'enthalpie libre ($\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}$) atteint une certaine valeur, suffisante pour amorcer la transformation.

La valeur prise par la fonction $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma} = f(T)$ pour un alliage de composition donnée à la température de transformation M_s , est encore appelée force motrice de réaction. C'est la quantité $[\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}]_{M_s}$.

(B) *Détermination de la force motrice nécessaire pour amorcer la transformation martensitique (Tableau 4)*

Dans le Tableau 4, nous reportons les valeurs de M_s obtenues par ATD ainsi que celles de Kaufman et Cohen déterminées par résistimétrie.

Pour chaque composition d'alliage, la force motrice $[\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}]_{M_s}$ nécessaire à la transformation au refroidissement, se déduit en égalisant la température T de l'équation de Kaufman et Cohen à la température M_s déterminée expérimentalement.

Pour nos températures M_s et pour les températures M_s de Kaufman et Cohen, on calcule la valeur de la force motrice nécessaire à la transformation des alliages étudiés. Les courbes de la Fig. 6 traduisent l'évolution de cette force motrice en fonction de la composition de l'alliage.

Les températures M_s de nos alliages, plus élevées que celles de Kaufman et Cohen, entraînent des forces motrices moins importantes. Nous expliquons ce fait par une très haute pureté de nos alliages exempts d'éléments gammagènes tels que le carbone, le manganèse, l'azote...

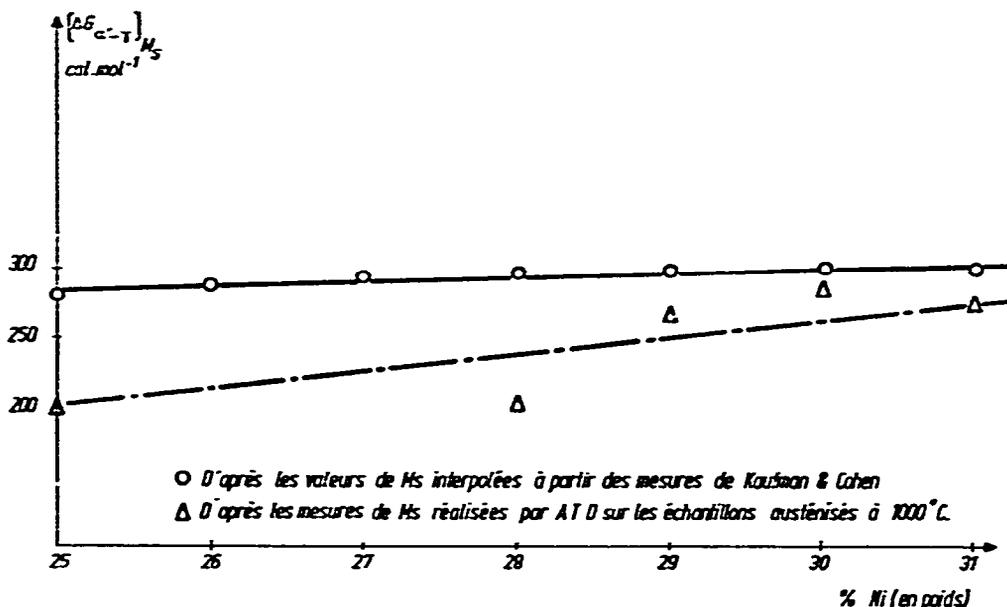


Fig. 6. Évolution de la force motrice nécessaire à la transformation martensitique des alliages en fonction de la composition.

(C) Influence des conditions d'austénisation sur la cinétique de transformation au refroidissement

Pour chaque alliage étudié, on observe une température M_s de début de transformation martensitique d'autant plus forte que la température d'austénisation T_f est plus élevée (Tableau 2).

Une telle évolution de la température M_s de nos alliages avec les conditions d'austénisation peut être rapprochée des observations faites par certains auteurs⁸⁻¹⁰. Pour ces auteurs, les défauts de structure qui apparaissent dans l'austénite au moment de sa formation et la taille du grain austénitique sont des paramètres susceptibles d'influencer la température M_s de transformation au refroidissement.

Lorsque la température d'austénisation croît, il se produit une élimination des défauts de structure et une augmentation de la taille du grain, qui tendent à faciliter la transformation martensitique en abaissant le niveau de dureté de l'austénite et en limitant le nombre de joints de grains (barrières à la transformation). On suppose ici que dans une austénite à gros grains et de faible dureté, les conditions de germination et croissance de la martensite sont optimales.

Les résultats présentés dans ce travail font partie d'une étude en cours qui cherche à préciser les rôles respectifs de ces paramètres — taille de grains et/ou défauts de structure — sur la température M_s .

CONCLUSIONS

L'étude par analyse thermique différentielle des alliages fer-nickel contenant respectivement 25, 28, 29, 30 et 31 pour cent de nickel en poids nous a permis de vérifier :

- (i) qu'une addition de nickel dans la matrice provoque un abaissement notable des températures de début de transformation A_s et M_s des alliages,
- (ii) que ces températures A_s et M_s pour un alliage de composition donnée présentent une importante hystérésis centrée sur la température d'équilibre thermodynamique T_0 calculée.

La force motrice nécessaire pour amorcer la transformation martensitique à la température M_s , $[\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}]_{M_s}$, est une fonction de la composition de l'alliage et du traitement thermique d'austénisation, ces deux paramètres déterminant la valeur de la température M_s d'apparition de la martensite au refroidissement. La force motrice est d'autant plus importante que la teneur en nickel est élevée et que la température d'austénisation est faible.

La poursuite de l'étude tentera d'interpréter ces résultats en admettant qu'à haute température il se produit une élimination des défauts de structure contenus dans l'austénite — qui apparaissent au moment de sa formation au chauffage — et une augmentation de la taille du grain austénitique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Lehr et G. Chappuis, *Caractéristiques fondamentales des transformations martensitiques*, Rapport ENSTA 044, 1975.
- 2 M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, London, 1958.
- 3 F. W. Jones et W. L. Pumphrey, *Iron Steel Inst. Papers*, (1949) 121.
- 4 *Handbuch der Sonderstahlkunde*, Springer Verlag, Berlin, 3^e éd., 1951, p. 552.
- 5 K. Honda et S. Miura, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 16 (1927) 745.
- 6 L. Kaufman et M. Cohen, *J. Met.*, 8 (1956) 1393.
- 7 L. Kaufman, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 215 (1959) 218.
- 8 O. A. Ankara, A. S. Sastri et D. R. F. West, *J. Iron Steel Inst.*, (1966) 509.
- 9 G. Lépine et G. Cizeron, *Influence des contraintes internes sur les transformations structurales de l'alliage Fe-28 Ni*, Communication aux Journées d'Automne, Société Française de Métallurgie, 30 sept.-3 octobre 1974.
- 10 M. Unemoto et W. S. Owen, *Metall. Trans.*, 5 (1974) 2041.
- 11 B. Rondot, *Thèse*, CNRS AO 10297, 1974.
- 12 C. Mazières, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 602.
- 13 G. Chappuis et P. Lehr, *Aspects morphologique et thermodynamique de la transformation martensitique des alliages fer-nickel*, Rapport ENSTA 041, 1974.