

Analyse Thermique Différentielle appliquée aux alliages métalliques

Principes et généralités
Cas du corps pur
Cas d'un alliage binaire avec eutectique
Mesure du Solidus
Mesure du Liquidus

Principe et généralités

Que mesure t-on?

ATD (Analyse Thermique Différentielle ou DTA)

Toutes transformations s'accompagnant d'échange d'énergie.

Mesure des températures de transformation à l'état solide et changements de phase solide-liquide, tracé des diagrammes de phase, détermination de pureté ...

Mesure qualitative

ACD ou plus communément DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Mesure des flux de chaleur → Enthalpies de transformation, Capacité thermique

Mesure quantitative

Que mesure t-on?

Les alliages

A la chauffe:

- Début et fin de fusion des alliages, solidus et liquidus
- Transformations à l'état solide: fer alpha → fer gamma, ...

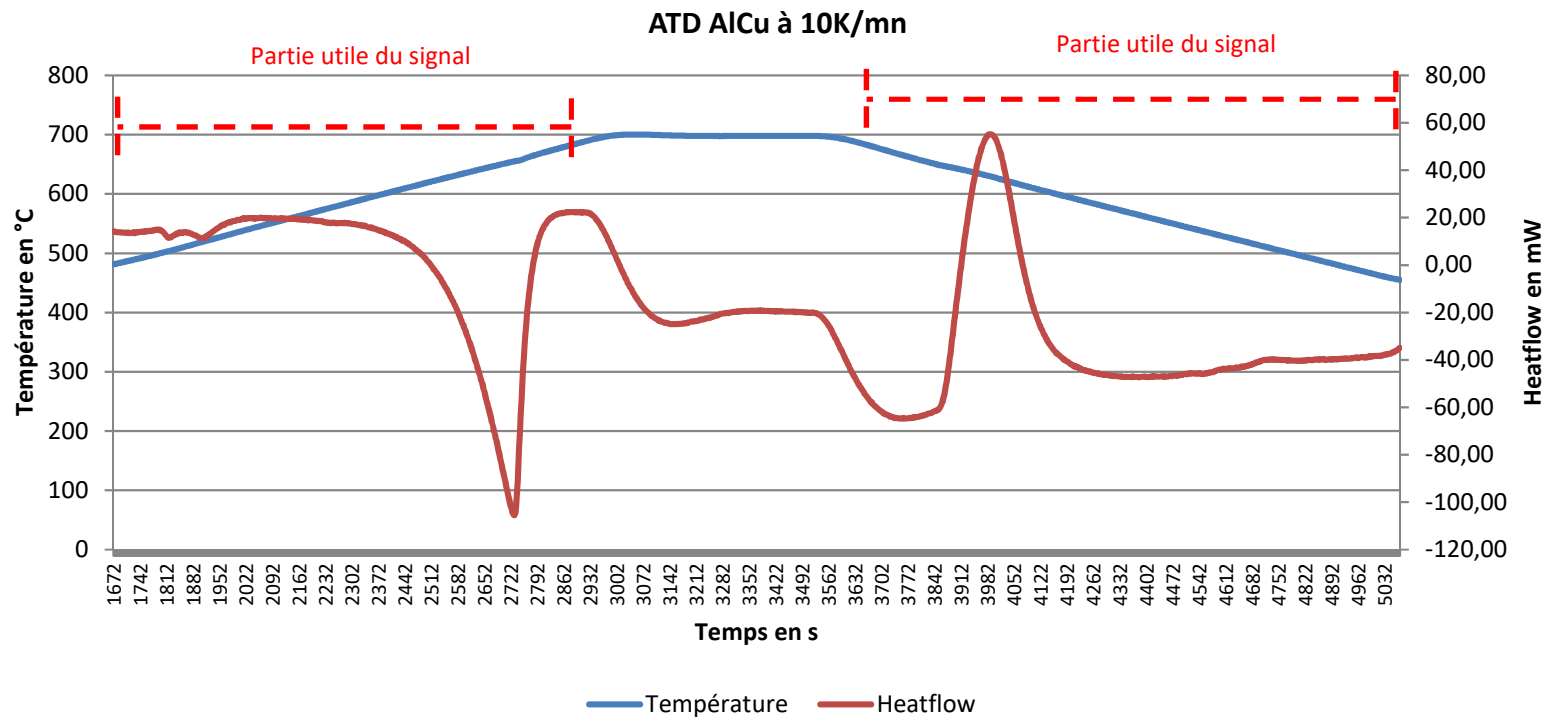
Au refroidissement:

- Solidification
- Surfusion (fonction du type de creuset, atmosphère, inoculants ...)
- Transformations à l'état solide : martensitique ...

ATD: Principe de mesure

On soumet l'échantillon à un cycle thermique à vitesse constante sur l'intervalle d'étude.

On enregistre les évènements thermiques survenant au cours de ce cycle.



La courbe peut être tracée en fonction du temps ou de la température

ATD - Dispositif expérimental

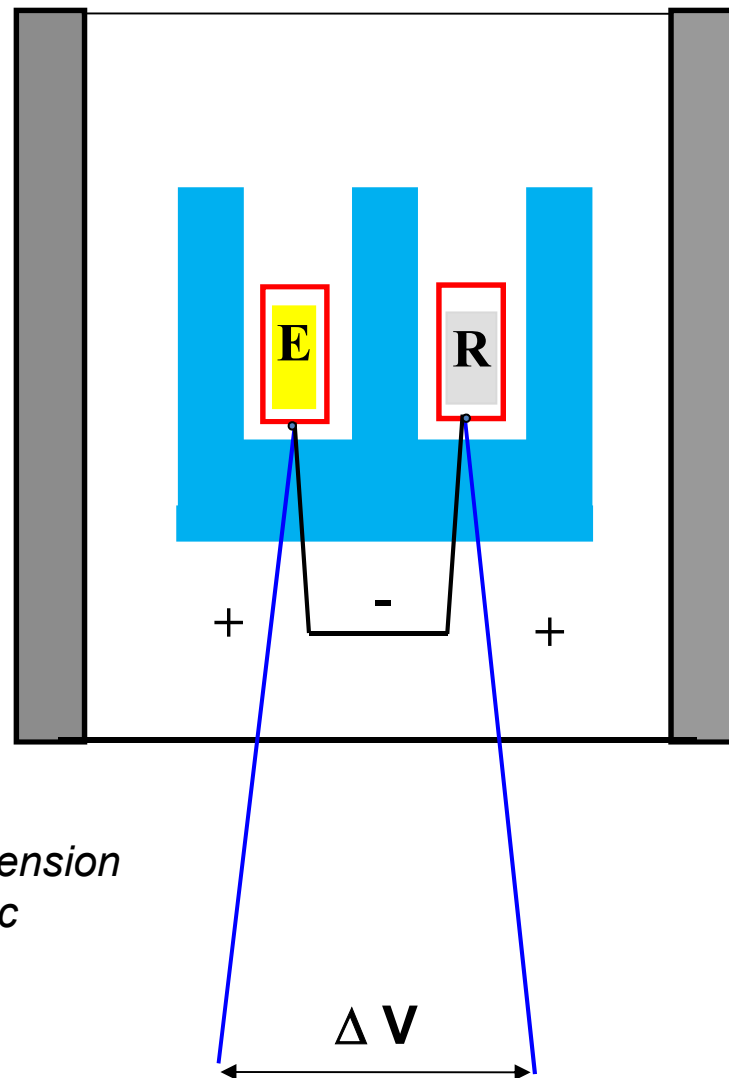
On mesure la différence entre les signaux de deux thermocouples:

- L'un donnant la température de l'échantillon
- L'autre donnant la température d'une référence (inerte dans la plage de température considérée)

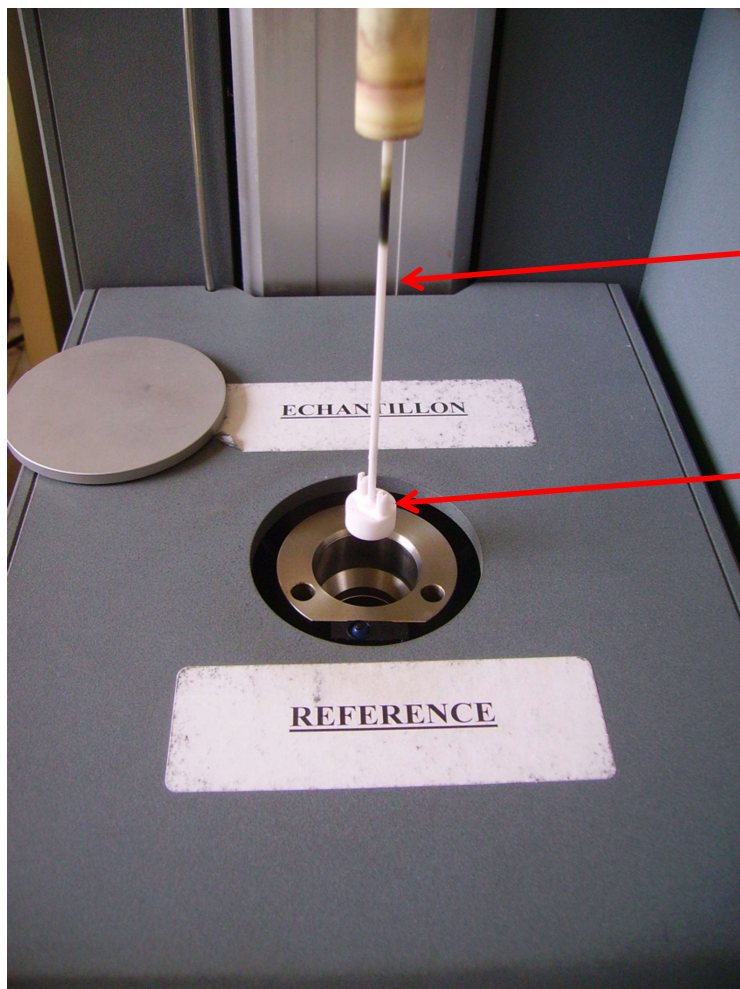
C'est le signal « Heat Flow » (en μvolts)

Étalonnage en énergie

Cet étalonnage permet de passer d'une valeur de tension (en μV) à une valeur de puissance (en mW), et donc d'accéder aux mesures d'enthalpie.



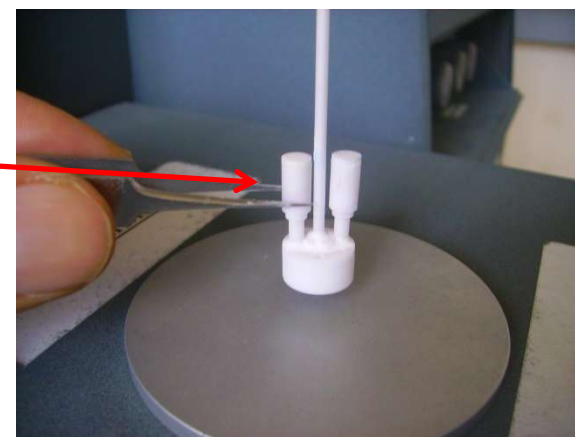
Setaram Setsys 16/18



Canne ATD

Supports creusets
avec thermocouples

Creusets



Compensation en mCp

Dans le même environnement que l'échantillon et dans le même type de creuset, la référence doit s'échauffer de la même façon, c'est-à-dire avoir le même produit masse x capacité thermique massique. ($\Delta Q = m \times C_p \times \Delta T$)

Côté référence on utilise généralement de l'alumine en poudre.

Si l'on ne connaît pas la capacité thermique massique de l'échantillon, on se contente d'équilibrer en masse.

Dans le cas des alliages base fer, il faut généralement augmenter cette valeur d'un facteur 1,5 à 2.

Rem: Si la compensation mCp est mauvaise il en résulte une ligne de base non-horizontale, qui peut cependant être redressée par voie logicielle

Conditions expérimentales

Atmosphère contrôlée

- Protection contre oxydation/nitruration
- Purge des vapeurs dégagées
- Transferts thermiques

Le choix des gaz

- Neutre: Argon ou Hélium
- Gaz réactif (couplage ATG): Oxygène, Hydrogène, CO, ...

Précautions concernant l'échantillon

- *Attention aux échantillons réactifs (réaction avec le creuset, l'oxygène résiduel), ou à faible pression de vapeur; Ti, Mg, Zn, Cd ...*
- *Attention aux poudres métalliques susceptibles de contaminer le four, la canne et les thermocouples*

Les creusets

Propriétés

- Inertes dans la gamme de température parcourue (Pas de transformations)
- Pas de réactions avec l'échantillon
- Idéalement bons conducteurs thermiques, diffusivité élevée

Concrètement : creusets en Aluminium, Nickel, Platine, céramiques, graphite

En métallurgie

Dès que les échantillons sont portés à la fusion, le choix se porte généralement sur les céramiques:

- Alumine,
- et pour les métaux réactifs avec l'alumine (Ti): Zircon, Yttrine, nitrure de bore

Terminologie

Tonset

Début de la réaction, le signal quitte la ligne de base

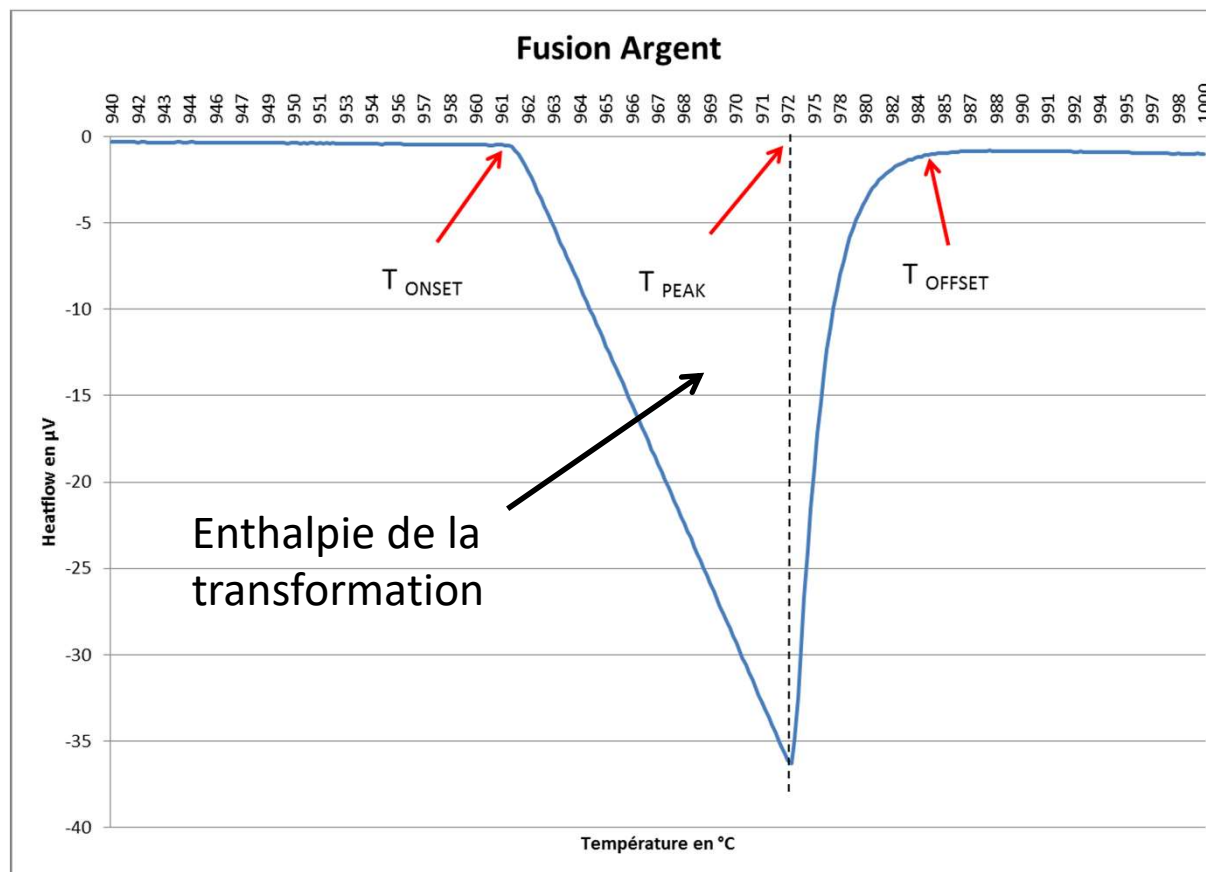
Tpeak, sommet de pic

Il est fonction de la masse d'échantillon, de la vitesse de chauffe, et des caractéristiques instrumentales.

Toffset

Retour à la ligne de base

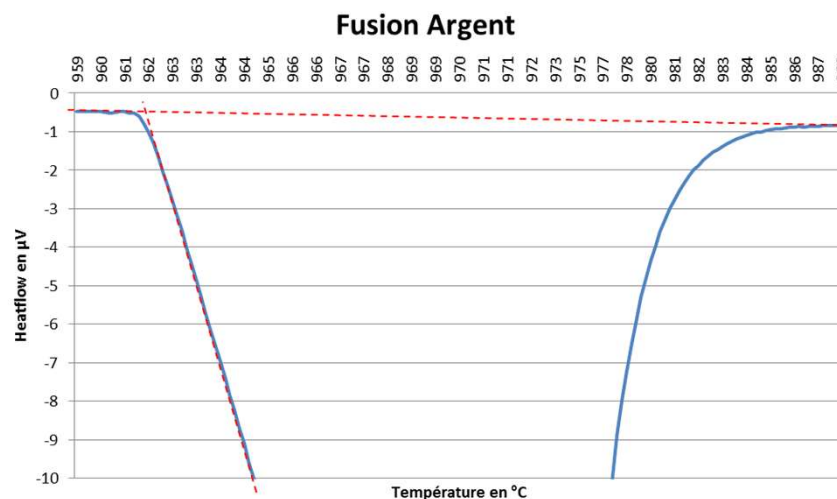
Accès à l'enthalpie uniquement si la machine est étalonnée en énergie



Définition de « T_{ONSET} »

Selon le Comité de Standardisation de la Conférence Internationale d'Analyse Thermique (ICTA):

La température « Tonset » correspond **au point d'intersection du prolongement de la ligne de base extrapolée et de la tangente tracée au point de plus grande pente sur la première partie du pic.**

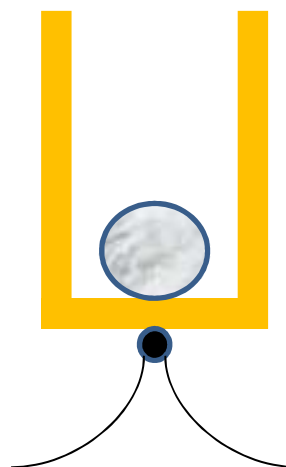


C'est généralement cette valeur qui est donnée par les logiciels des machines d'Analyse thermique

influence de la forme de l'échantillon

Contact ponctuel

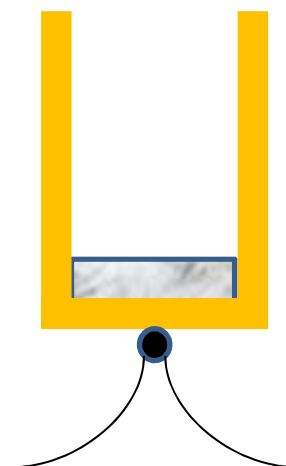
Mauvais échange thermique entre le creuset et l'échantillon



$$\begin{aligned}
 & R_{th} \text{ ech-creuset} \\
 + & R_{th} \text{ creuset} \\
 + & R_{th} \text{ creuset - ThC}
 \end{aligned}$$

Contact plan

Bon contact creuset - échantillon



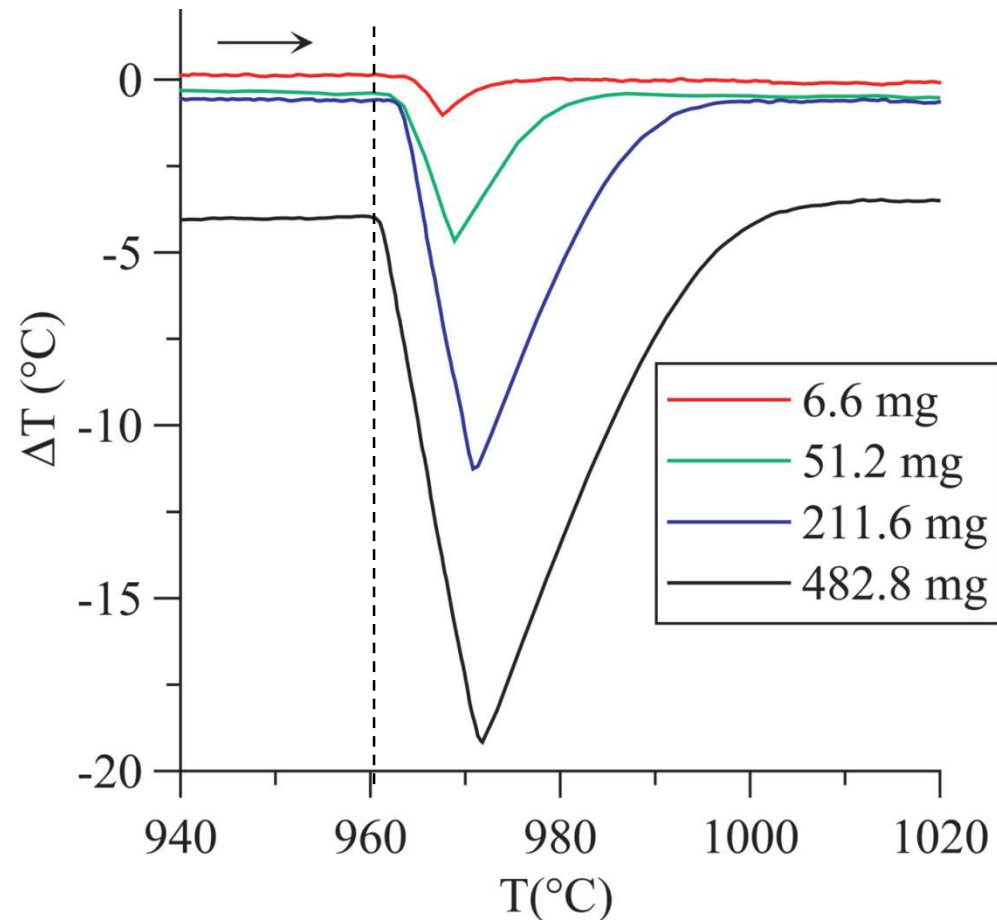
$$\begin{aligned}
 & R_{th}' \text{ ech-creuset} \\
 + & R_{th} \text{ creuset} \\
 + & R_{th} \text{ creuset - ThC}
 \end{aligned}$$



- Tailler une base plane
- Fondre une première fois l'échantillon
- Echantillon sous forme de poudre

$$R_{th}' \text{ ech-creuset} < R_{th} \text{ ech-creuset}$$

Influence de la masse d'échantillon



Augmenter la masse:

- Augmente l'amplitude du pic
- Augmente la largeur du pic
- Décale le sommet du pic vers les hautes températures

Donc:

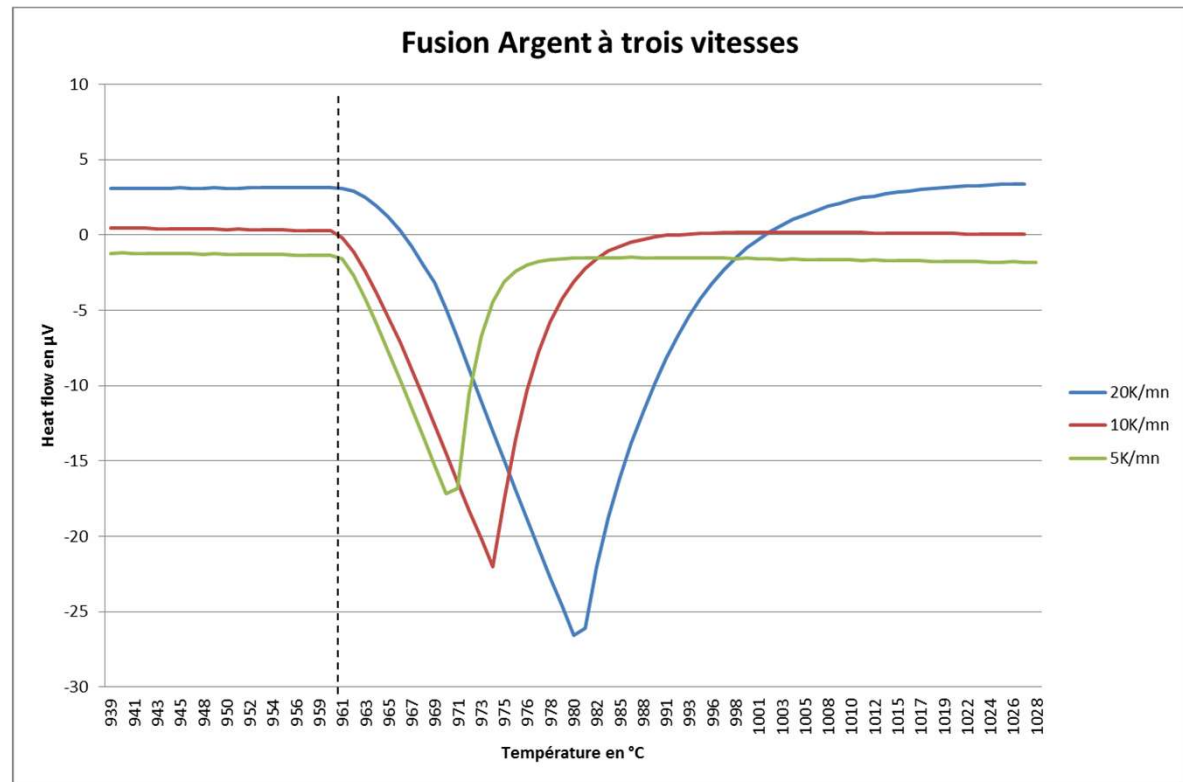
- Amplification des signaux
- mais diminution de la résolution (fusion de deux pics rapprochés)!

Source: W.J. Boettinger, DTA and Heat-flux measurements of Alloy Melting and Freezing, practice guide

Influence de la vitesse de chauffe

Augmenter la vitesse

- Augmente l'amplitude des pics
- Peut augmenter la largeur des pics
- Décale les sommets des pics (généralement vers les hautes températures)



Conséquences pratiques

Pour avoir plus de signal

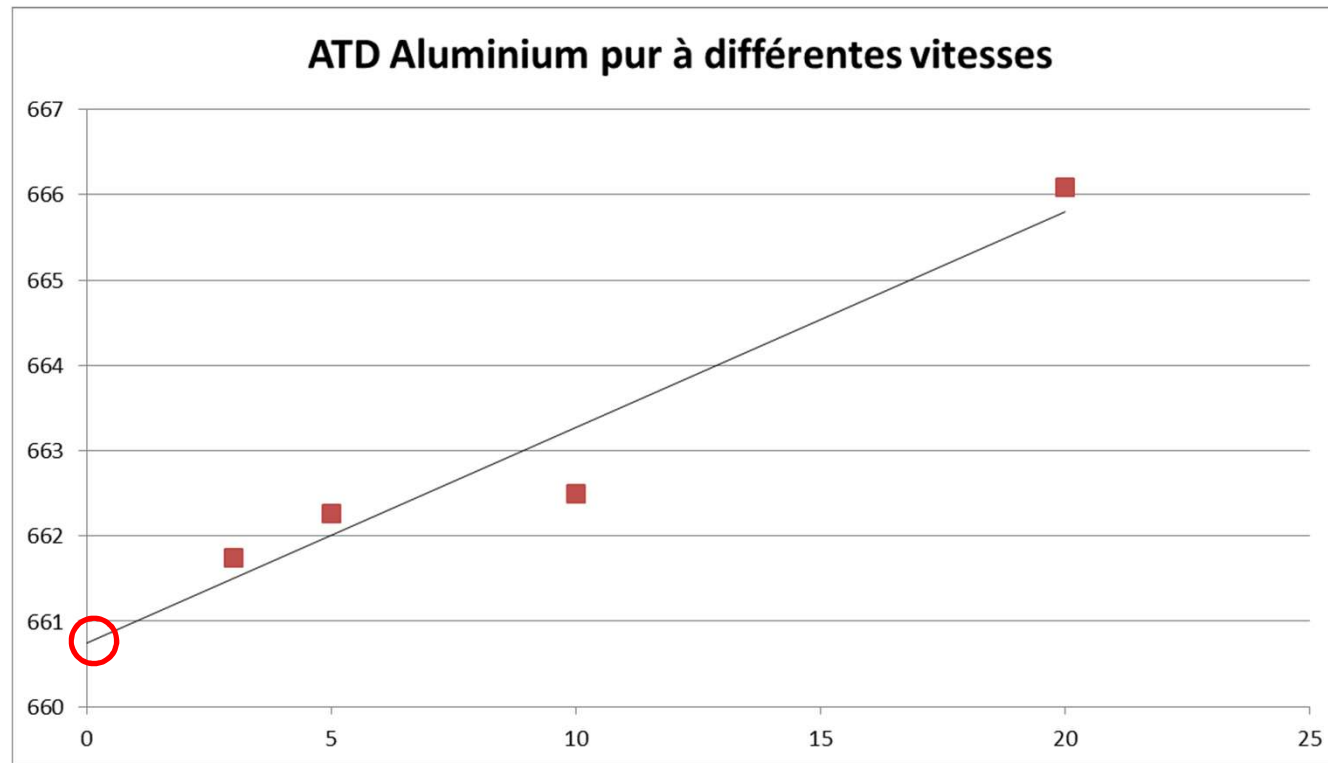
- Augmenter la masse d'échantillon
- Augmenter la vitesse de chauffe

Pour résoudre des pics rapprochés

- Diminuer la masse
- Diminuer la vitesse

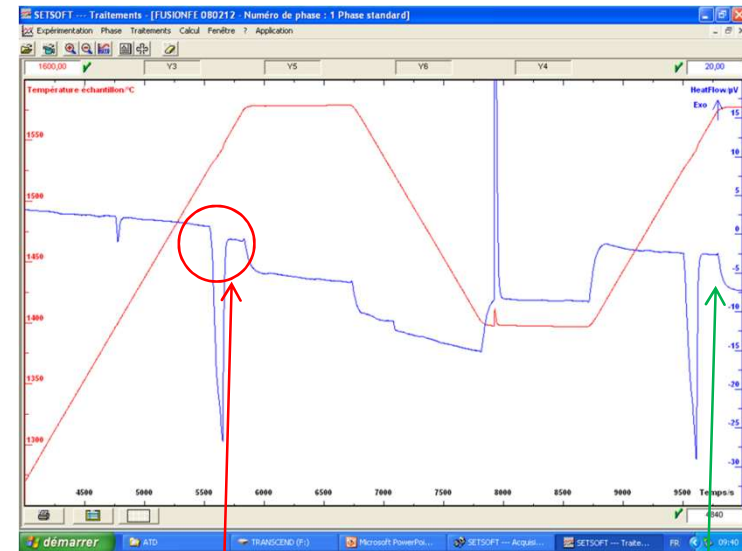
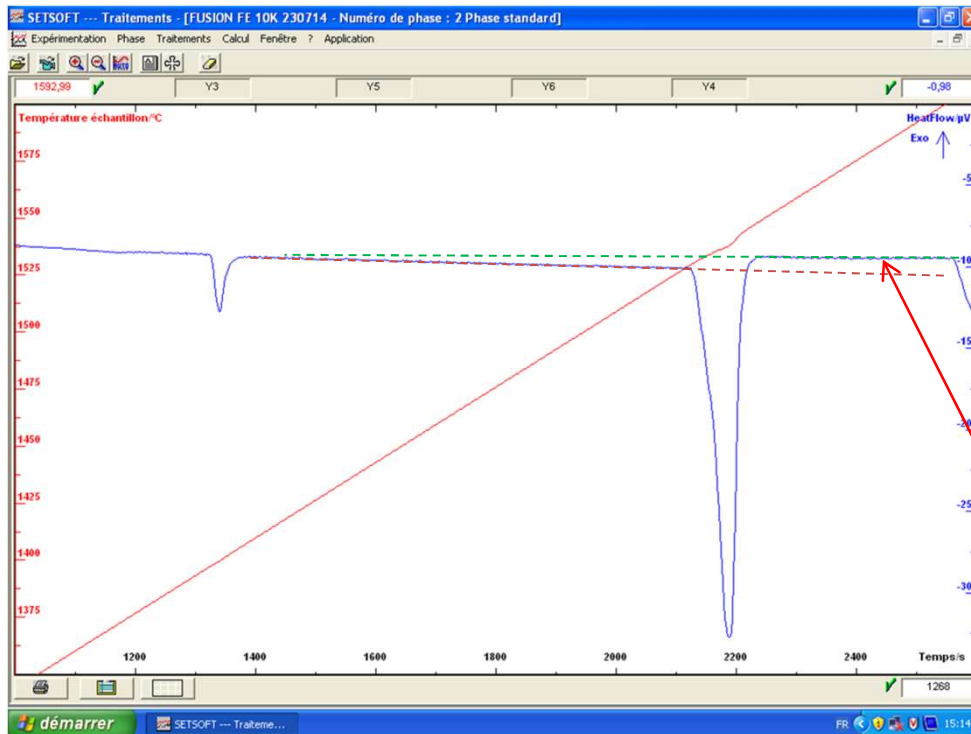
Conséquences pratiques

- Extrapolation à vitesse nulle, à partir d'au moins deux vitesses différentes



L'extrapolation de la courbe de régression permet de compenser l'effet vitesse.
(Ici température de fusion de l'Aluminium)

Observation de la fusion



Différence de CP solide/liquide
 Modification du contact échantillon – creuset

- Modification de la pente de la ligne de base
- Décalage de la ligne de base. N'apparaît plus sur la deuxième fusion

Oxydation

- Les échantillons déjà oxydés en surface (par ex aluminium), prisonniers de leur gangue d'oxyde, peuvent conserver leur forme initiale même à l'état fondu. De ce fait la fusion n'améliore pas le contact thermique avec le creuset. De même si l'échantillon est constitué de plusieurs morceaux (ou d'une poudre), ils peuvent ne pas se souder

A la chauffe ou au refroidissement?

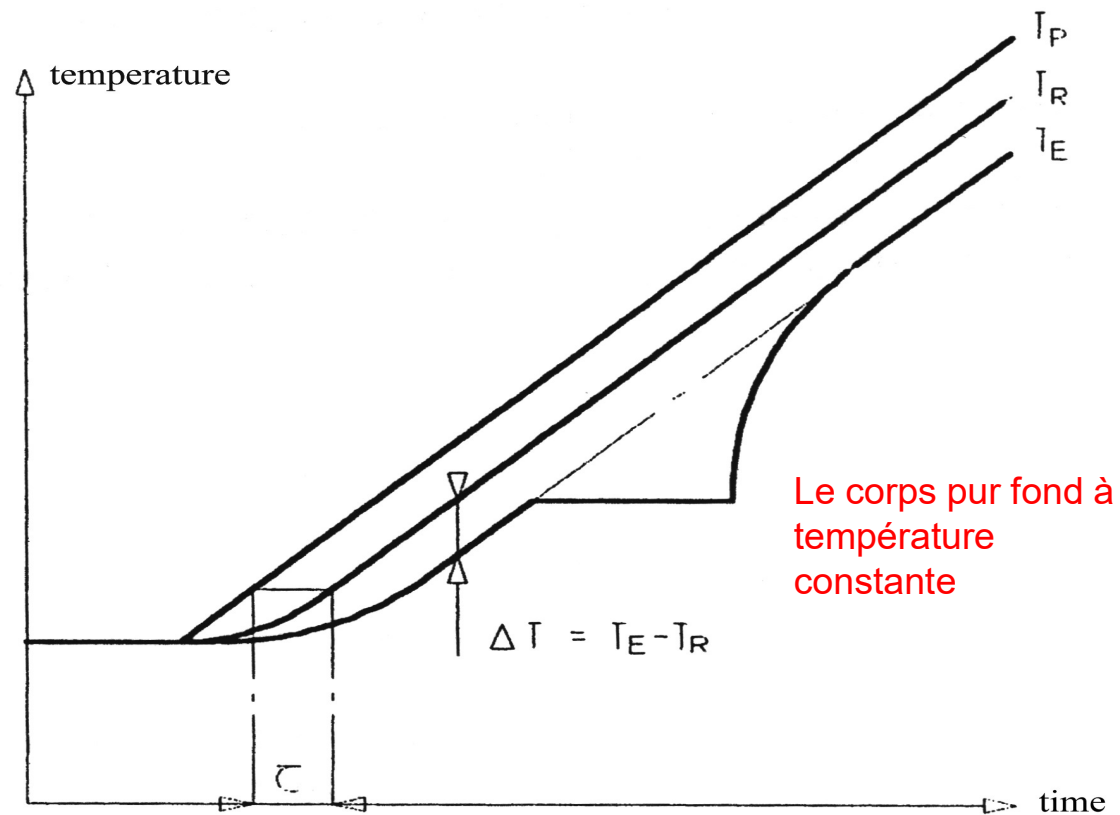
- Suivant ce que l'on cherche à observer on s'intéressera à la chauffe ou au refroidissement (éventuellement aux deux!) sachant que:
 - Seule la première chauffe donnera des informations sur l'échantillon dans son état initial (tel qu'il a été élaboré)
 - Au refroidissement du liquide les phénomènes de surfusion peuvent être importants et les liquidus mesurés être sous-estimés. De même des pics rapprochés (plusieurs phases différentes) peuvent se retrouver « fusionnés »
 - Si l'échantillon est oxydé en surface (à nouveau l'aluminium ...!) la germination peut être facilitée et dans ce cas la surfusion être très limitée, ce qui rend plus facile l'interprétation de la courbe de refroidissement

Cas du corps pur

Chauffe à vitesse constante

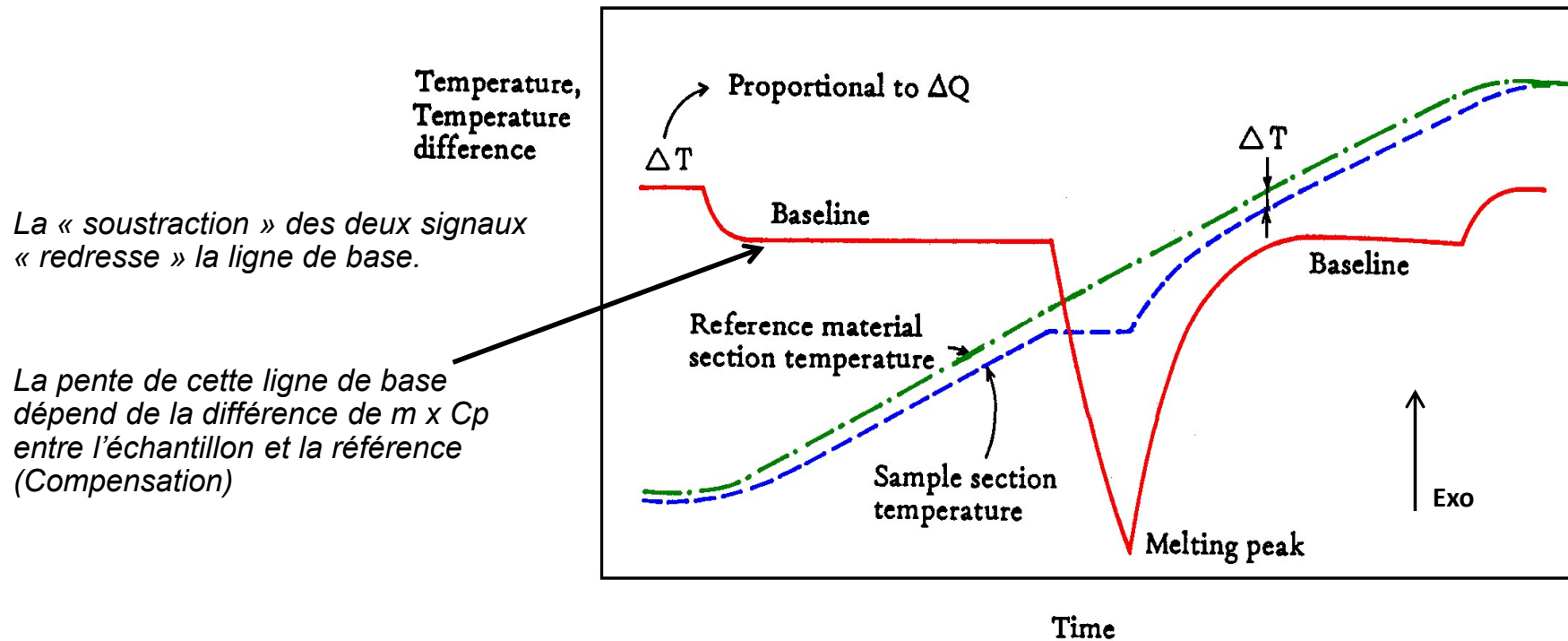
Allure des signaux de température

T_P : Température programmée,
température du four
 T_R : Température de la référence
 T_E : Température de l'échantillon



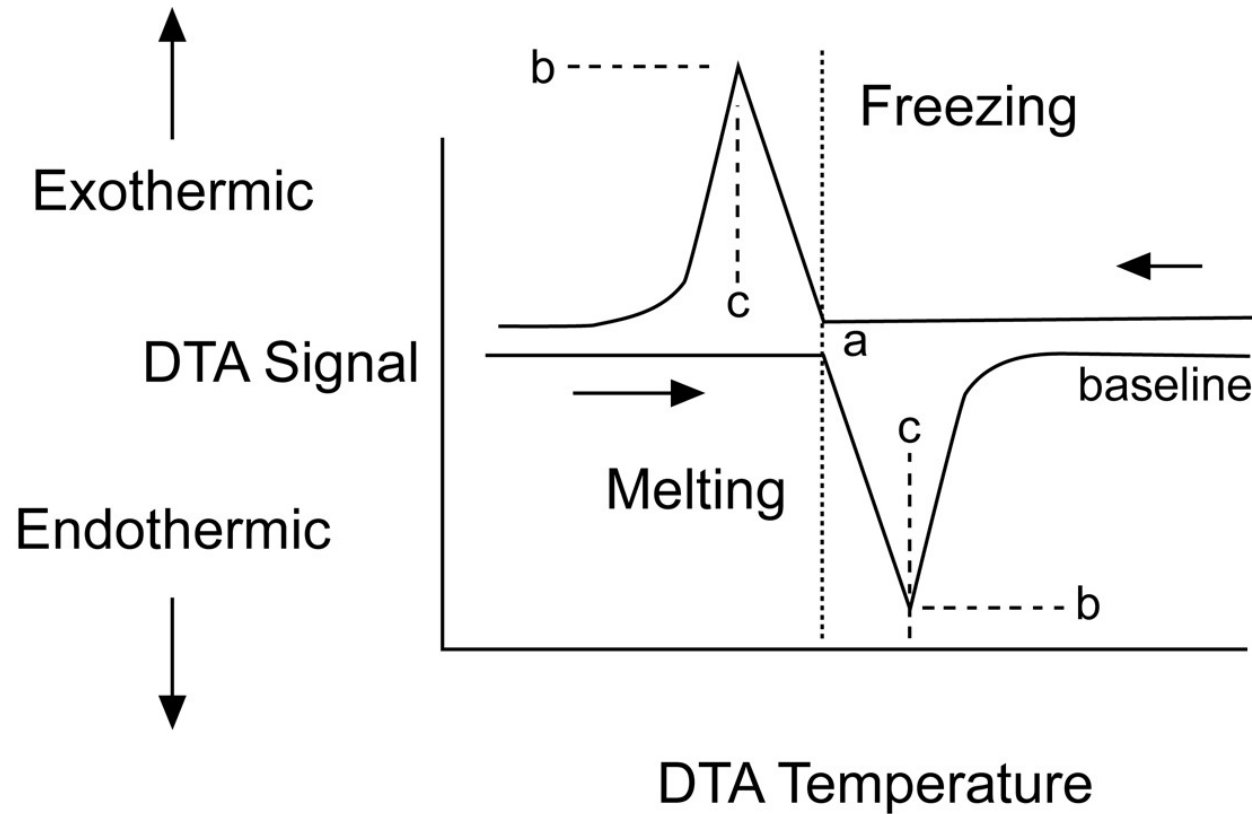
Signal Heat flow

$$\text{Signal ATD} = \Delta T = T^{\circ} \text{ échantillon} - T^{\circ} \text{ réf}$$



Cycle fusion – cristallisation

Cas du corps pur, sans surfusion



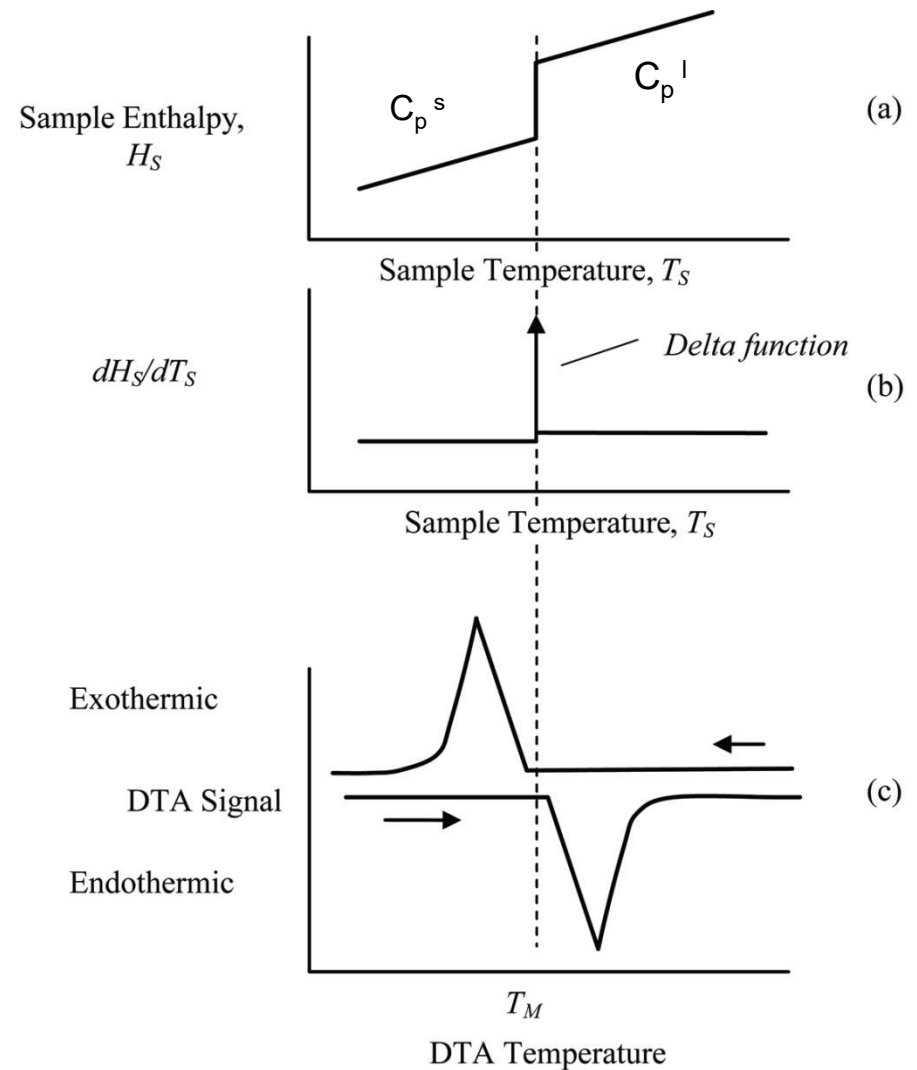
Cycle fusion – cristallisation

Le « saut » d'enthalpie à la température de fusion est la chaleur latente

Sous la température de fusion la pente de la courbe représente la capacité thermique du solide (C_p^s)

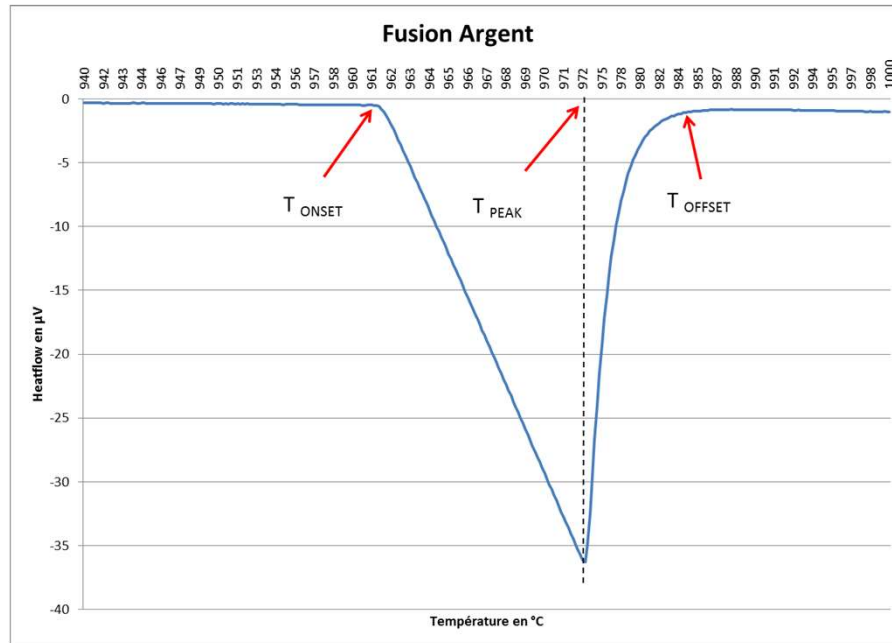
Au dessus de la température de fusion la pente de la courbe représente la capacité thermique du liquide (C_p^l)

La réponse de la machine à la fonction Delta est un pic quasi triangulaire. La pente, le sommet du pic et le temps de retour à la ligne de base sont liés aux caractéristiques de la machine (constante de temps ...) et aux conditions expérimentales.



Source: W.J. Boettinger, DTA and Heat-flux measurements of Alloy Melting and Freezing, practice guide

Fusion du corps pur



Un seul pic ...

dont la pente est fonction de l'intensité du flux thermique entre le four et l'échantillon. Si la pente change c'est que l'échange thermique avec le creuset a été modifié, par exemple du fait de la fonte de l'échantillon

Seul Tonset est significatif,

T_{peak} et T_{offset} varient avec la masse d'échantillon et les caractéristiques instrumentales (dont la constante de temps).

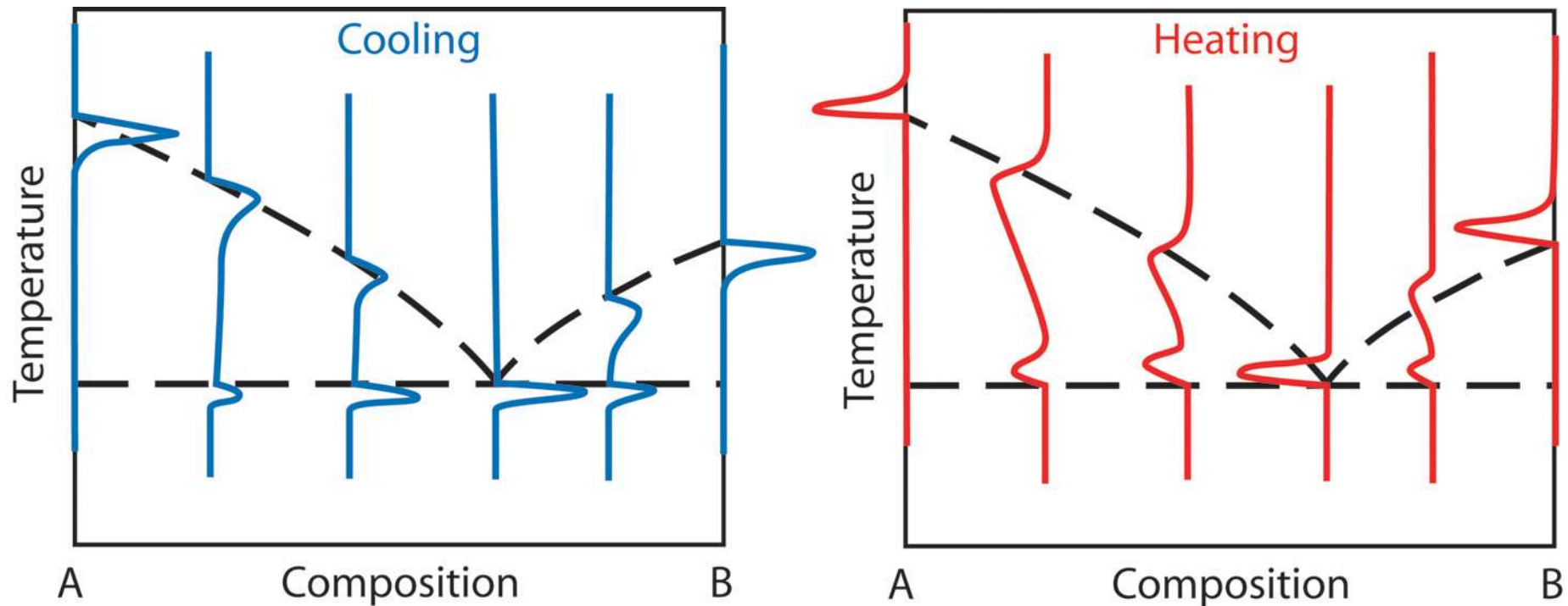
Les eutectiques ...

donnent le même type de pic

Cas d'un alliage binaire avec eutectique

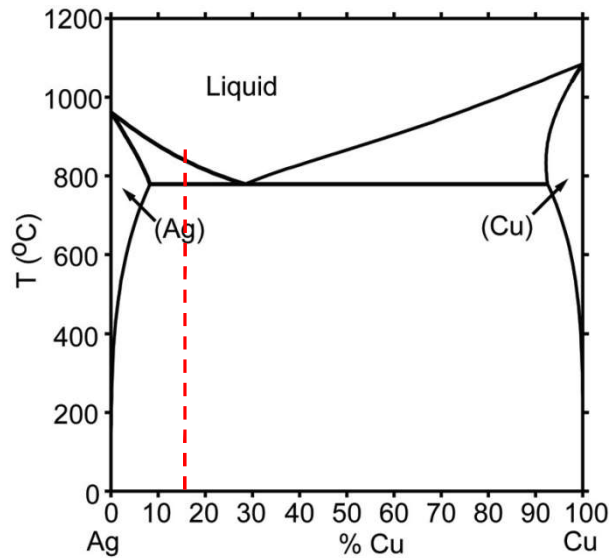
Systeme binaire avec eutectique

Allure générale

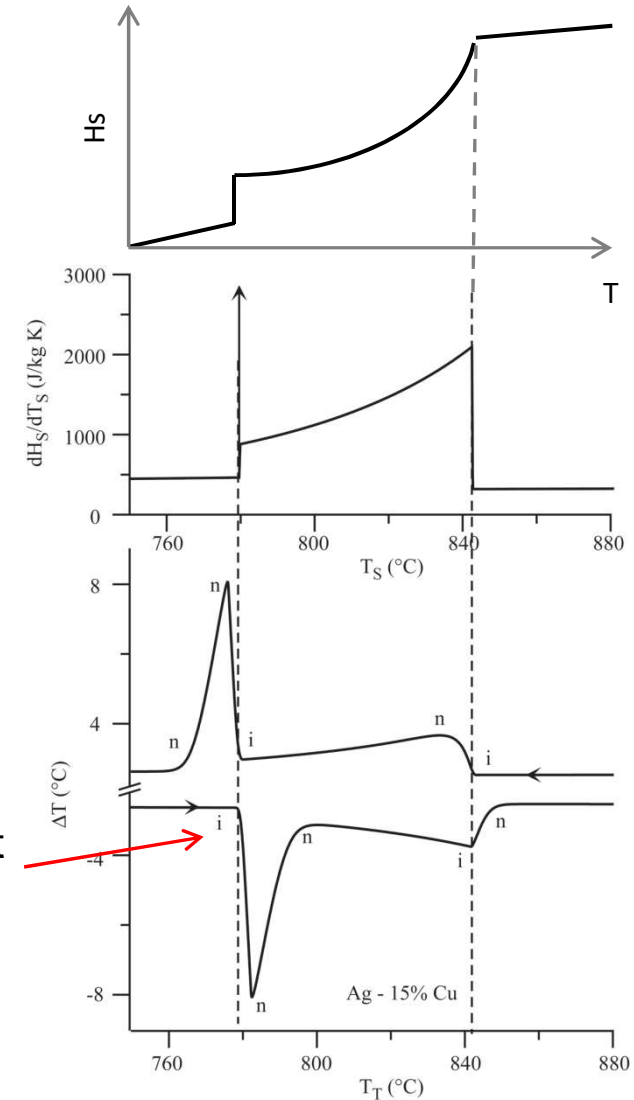


Cycle fusion – cristallisation

Exemple Ag 15Cu



Les points anguleux « i » correspondent au franchissement de la T° eutectique (779°C) et du liquidus (842°C)



Source: W.J. Boettinger, DTA and Heat-flux measurements of Alloy Melting and Freezing, practice guide

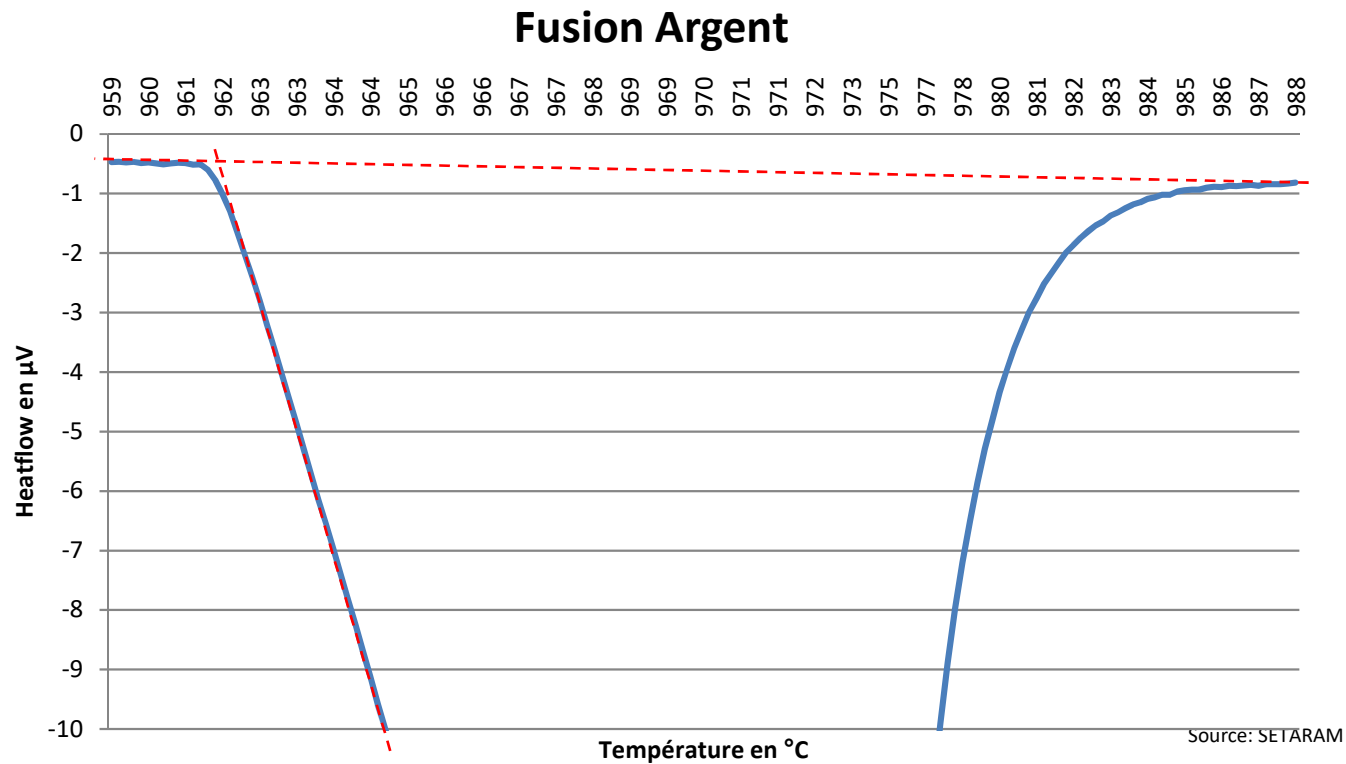
Systeme binaire avec eutectique

Mesure du Solidus

Systeme binaire avec eutectique

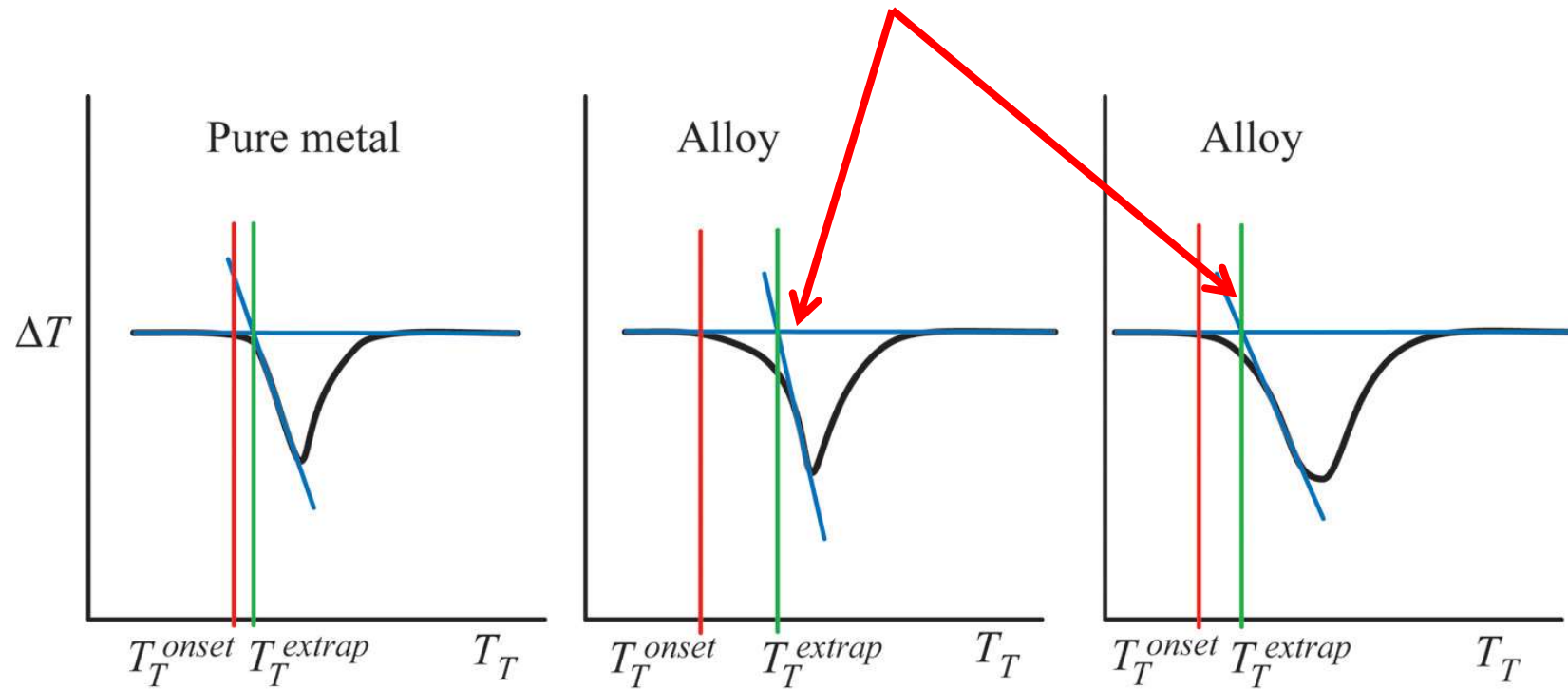
Mesure du Solidus

La définition de « T_{ONSET} » de l'ICTA est bien adaptée aux corps purs et eutectiques ...



T_{ONSET}

... mais elle introduit une erreur importante dans le cas des alliages

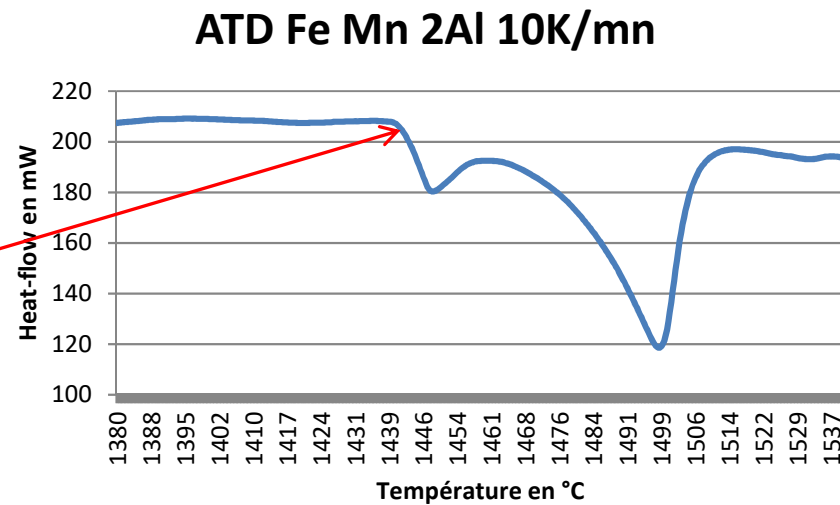


*W.J. Boettinger recommande de simplement repérer le point où la courbe quitte la ligne de base; il appelle ce point « **l'Incipient Melting Point** »*

Incipient Melting Point et Solidus

L'Incipient Melting Point (IMP) est une valeur obtenue expérimentalement et correspond au début de fusion de l'alliage.

Incipient Melting Point



Cette valeur ne correspond au Solidus que si l'alliage est à l'équilibre thermodynamique, et si le décalage lié à la vitesse de chauffe est compensé (plusieurs mesures)

Protocole selon W.J. Boettinger

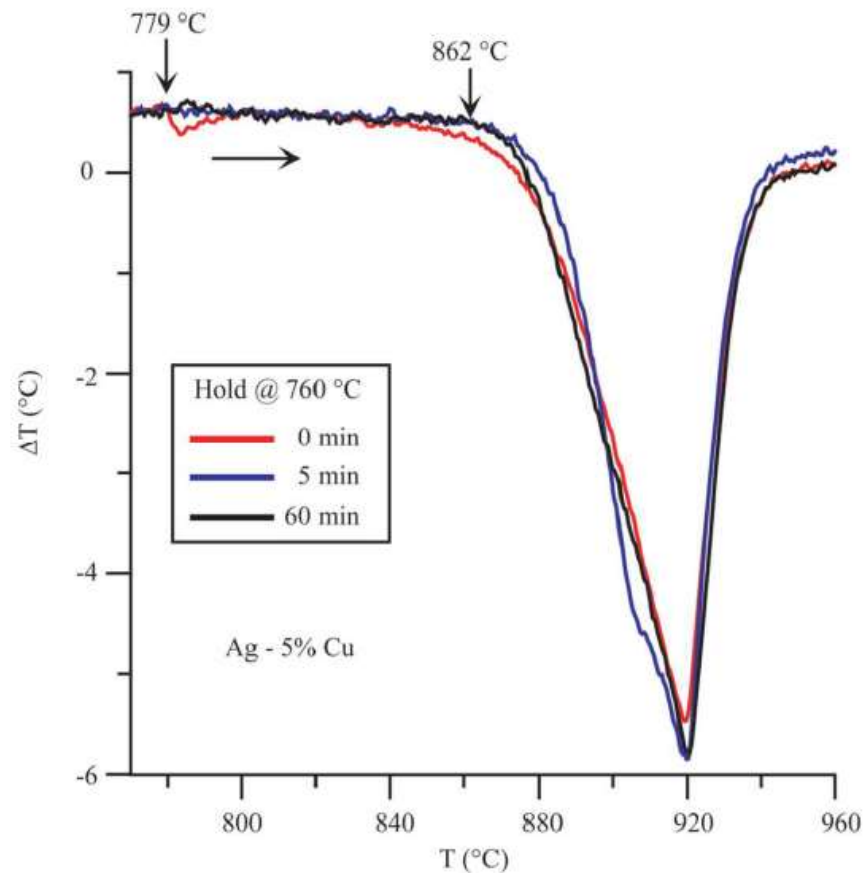
1. Première fusion :
 - Obtention d'un IMP minorant du solidus
 - Optimisation du contact avec le creuset
2. Refroidissement rapide ($>20\text{K/mn}$) → Obtention d'une microstructure fine (donc diffusion possible sur de courtes distances). *(Attention cette vitesse de refroidissement n'est pas réalisable sur toutes les machines, surtout en dessous de 1000°C)*
3. Nouvelle chauffe, comprenant un palier isotherme d'homogénéisation juste sous l'IMP mesuré lors de la première fusion, palier suivi d'une nouvelle fusion. Le nouvel IMP mesuré remplace alors le premier
4. Répétition des étapes 2, 3 et 4 en augmentant la durée du palier isotherme jusqu'à ce que l'IMP mesuré n'évolue plus.

Solution alternative

Effectuer une fusion à faible/très faible vitesse de chauffe (ex 2K/mn) pour favoriser l'homogénéisation de l'échantillon avant la fusion.

Incipient Melting Point et Solidus

Ex: Alliage Ag 5Cu chauffé à 15K/mn



Mesure sans palier isotherme:
« Incipient melting point » → 779°C

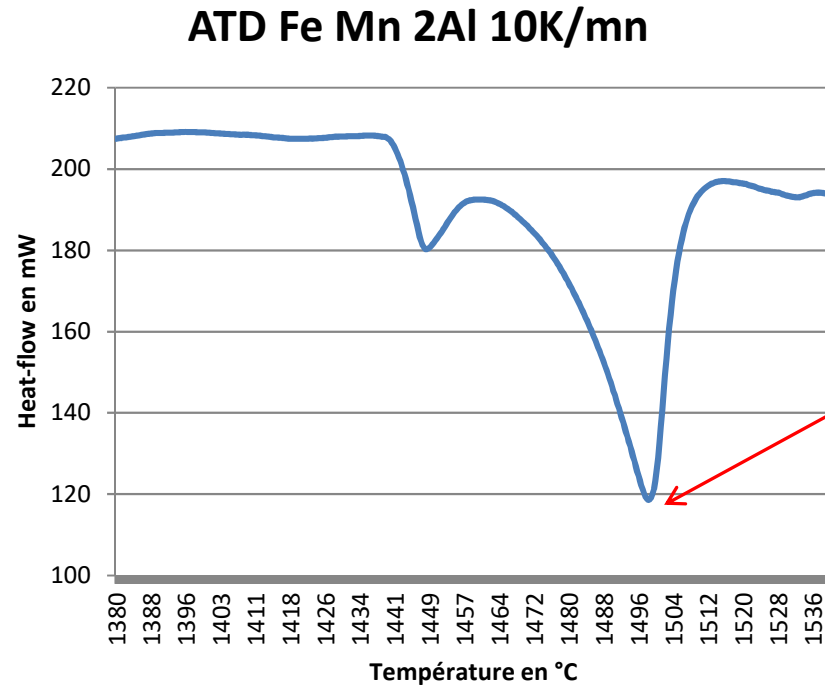
Mesure avec palier isotherme:
« Solidus » de cette composition → 862°C

Source: W.J. Boettinger, DTA and Heat-flux measurements of Alloy Melting and Freezing, practice guide

Systeme binaire avec eutectique

Mesure du Liquidus

Détermination du Liquidus



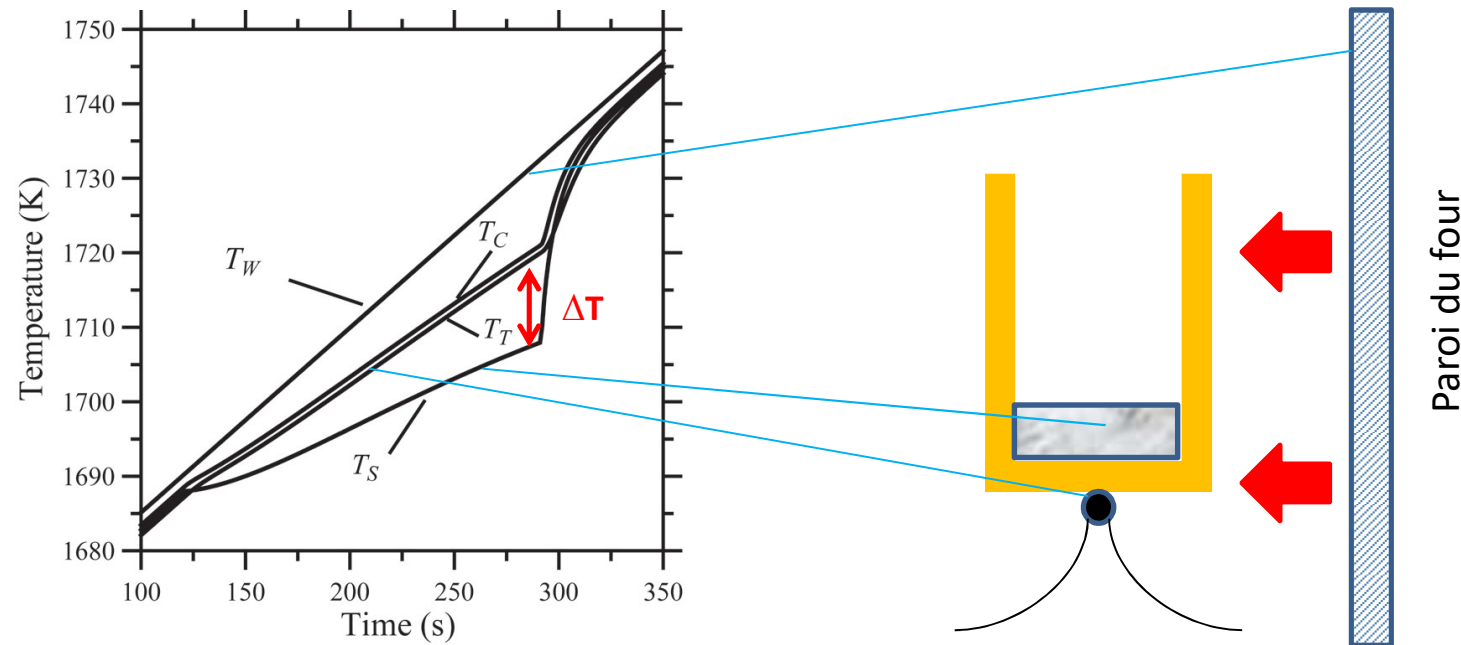
Conventionnellement c'est le pic de fin de fusion qui est utilisé pour déterminer le Liquidus.

Cependant cette façon de faire surestime la valeur du Liquidus

Détermination du Liquidus

Influence de la position du thermocouple

En effet le Thermocouple « échantillon » donne une valeur intermédiaire entre celle de la paroi du four et celle de l'échantillon, donc à la chauffe il surestime la température de l'échantillon lors de la fusion, et l'erreur est la plus importante en fin de transformation.



Source: W.J. Boettinger, DTA and Heat-flux measurements of Alloy Melting and Freezing, practice guide

Exemple: calcul sur la base d'un alliage Ni à 2% d'éléments d'alliage, $k=0,5$, $m=-10K/\%$.

Détermination du Liquidus

Influence de la position du thermocouple

Cette erreur systématique liée au fait que le thermocouple ne soit pas en contact direct avec l'échantillon peut être compensée par un étalonnage de la machine sur les plages de températures et de vitesses utilisées.

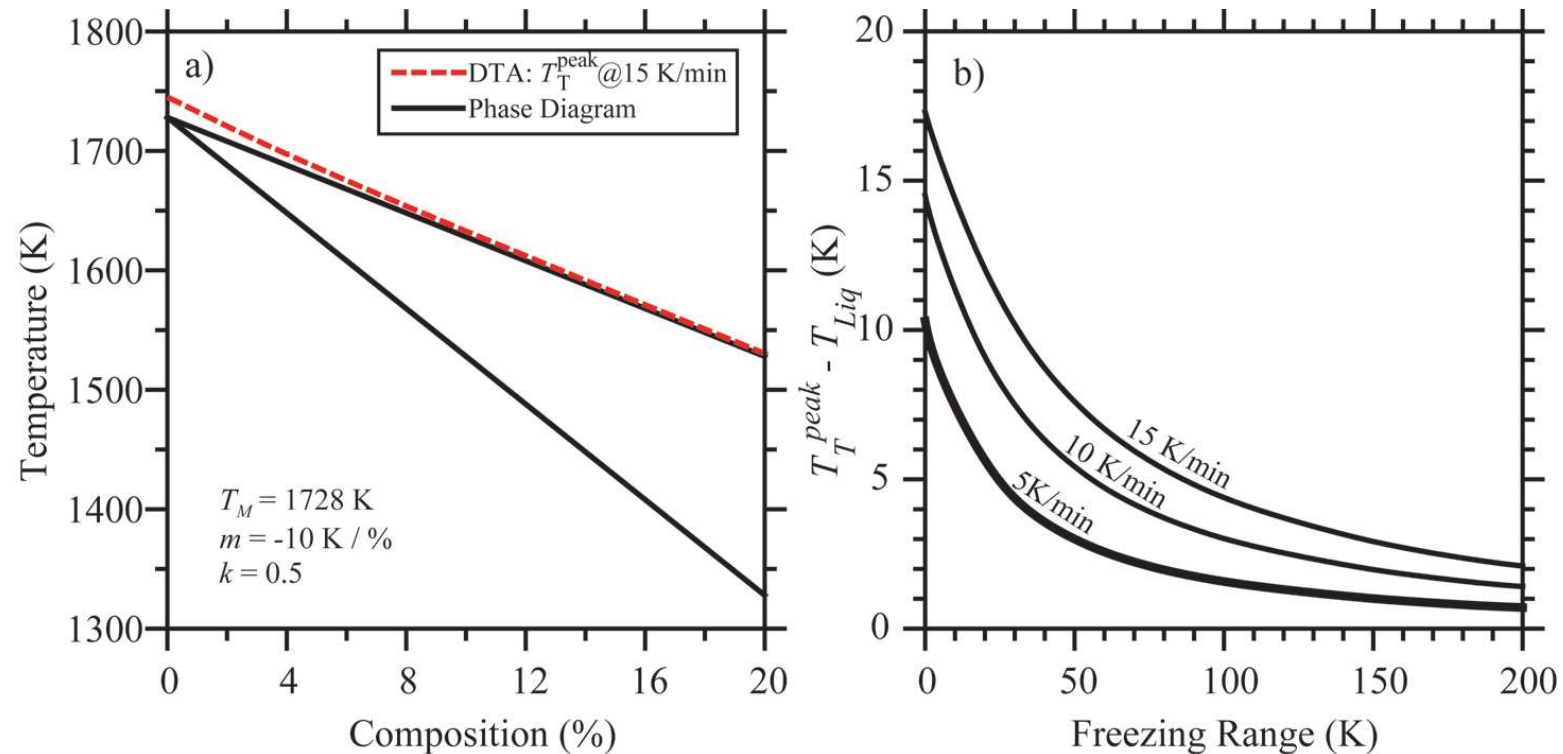
La méthode d'étalonnage généralement retenue est celle dite des « points fixes », basée sur la fusion de corps purs (points invariants)

Détermination du Liquidus

Influence de l'intervalle de solidification

La faible taille de l'intervalle de solidification est un facteur aggravant.

W.J. Boettinger montre que l'erreur est d'autant plus importante que l'alliage est faiblement allié et que la vitesse de chauffe est élevée.



Source: W.J. Boettinger, DTA end Heat-flux measurements of Alloy Melting an Freezing, practice guide

Détermination du Liquidus

Influence de l'intervalle de solidification

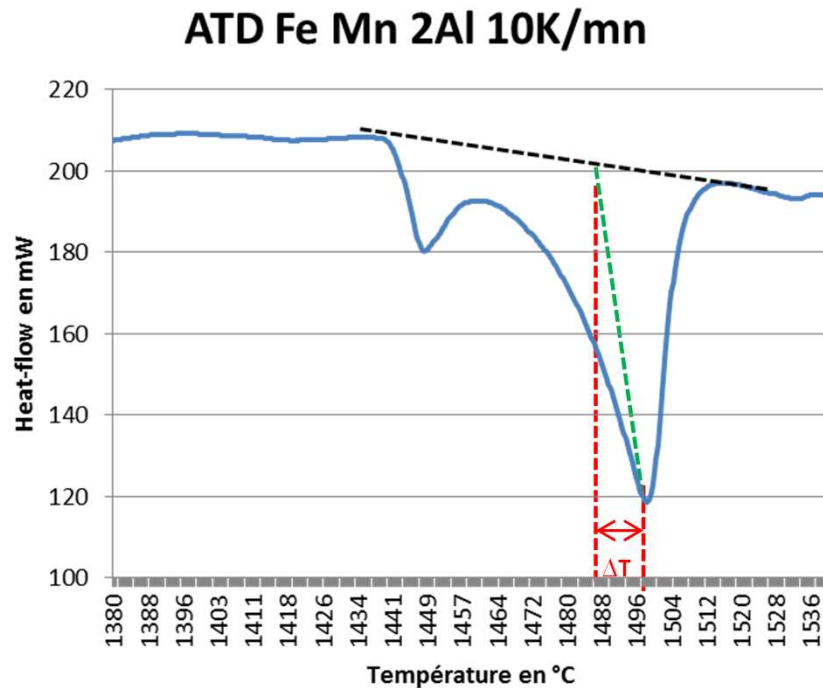
Le fait que les transferts thermiques entre le four et l'échantillon ne soient pas instantanés (flux thermique non-infini) aboutit dans le cas du corps pur à un pic d'une certaine largeur, fonction de la masse de l'échantillon, de la vitesse de chauffe et des caractéristiques thermiques de l'ensemble four – creuset - échantillon.

Le fait de considérer le sommet du pic comme le Solidus suppose que l'intervalle de solidification de l'alliage soit au moins égal à cette largeur « incompressible ». Si l'intervalle de solidification est en réalité plus étroit, alors cette façon de faire conduit à surestimer le liquidus, et l'erreur est d'autant plus importante que l'alliage est proche du corps pur, donc faiblement allié

En conclusion le fait de retenir comme Liquidus le sommet du pic conduit à un résultat satisfaisant si l'alliage est fortement allié et la vitesse de mesure relativement faible, mais surestime le liquidus si l'alliage est faiblement allié.

Détermination du Liquidus

Alliages faiblement alliés



J. Grenet / B. Legendre recommandent de corriger le pic du liquidus en utilisant la **penne de fusion du corps pur base de l'alliage** (dans cet exemple le fer) obtenu pour une masse équivalente d'échantillon à la même vitesse

Détermination du Liquidus

Tous alliages

Protocole expérimental par dichotomie et cyclage, selon W.J. Boettinger

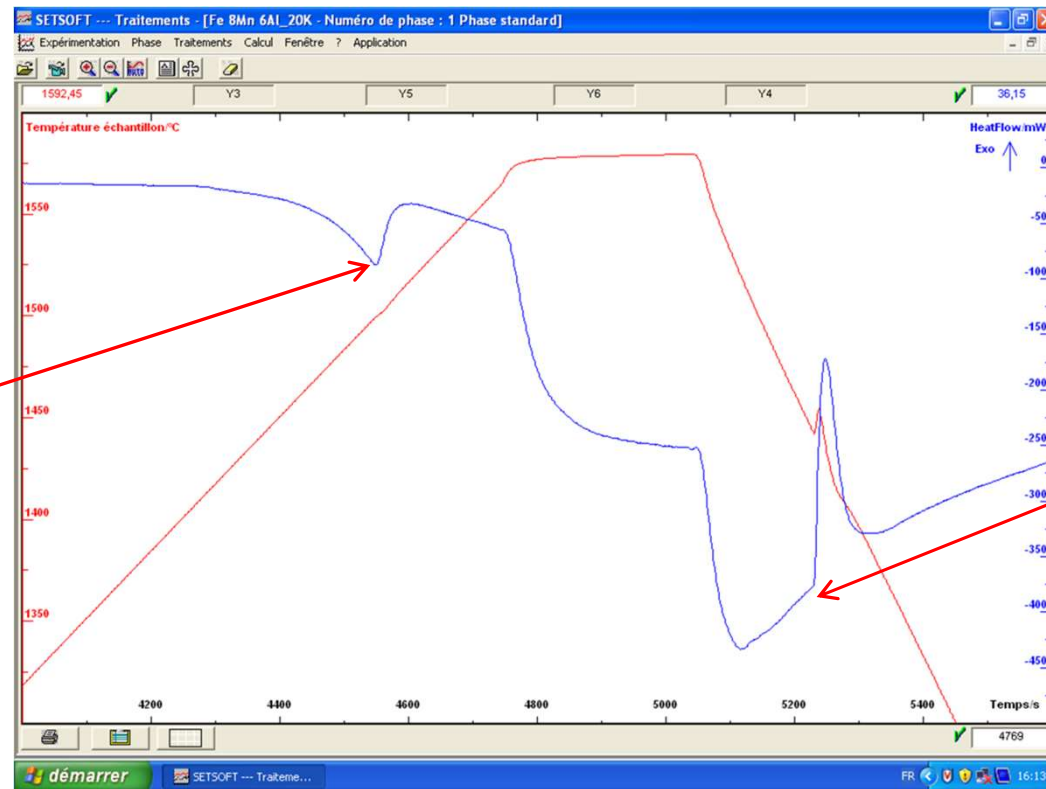
1. Détermination d'une valeur majorante du liquidus:
 - Par une expérience ATD standard, on retient le sommet du pic final
2. Détermination d'une valeur minorante du liquidus:
 - Par le début de solidification observé sur la courbe de refroidissement (erreur = surfusion), ou par le solidus si la valeur précédente est inférieure à celui-ci
3. Cycles
 - Chauffe à une température intermédiaire entre valeurs minorante et majorante
 - Palier isotherme 10mn
 - Reprise de la chauffe
 - Si observation d'un pic endothermique (reste de solide) cette température devient la valeur minorante
 - Si absence de pic endothermique cette température devient la valeur majorante
 - Refroidissement
 - Cycle suivant avec les nouvelles températures minorante / majorante

Détermination du Liquidus par « cyclage »

Exemple de l'alliage Fe 8Mn 6Al.

Fusion « standard »:

Valeur majorante
du Liquidus :
1500°C



Valeur minorante
du Liquidus :
1445°C

Détermination du Liquidus par « cyclage »

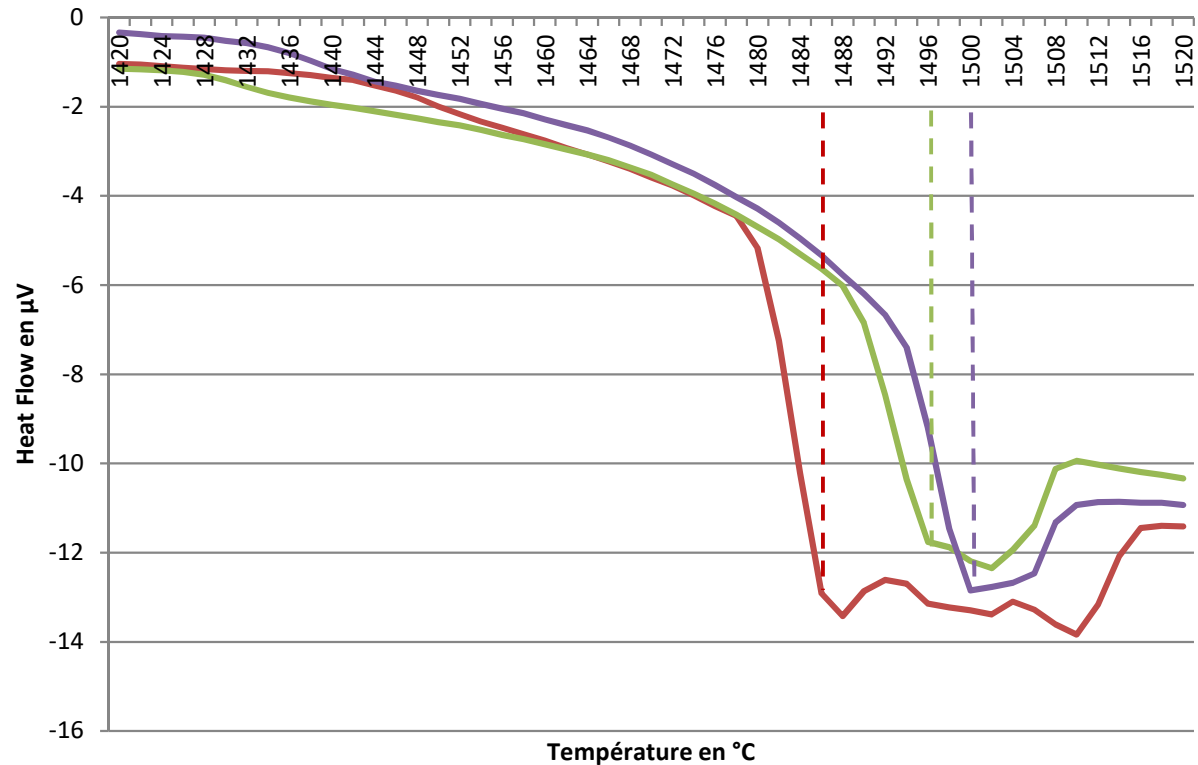
Détermination du liquidus par "cyclage" Fe8Mn6Al

Paliers de 10mn à:

1. 1486°C
2. 1496°C
3. 1500°C

On observe qu'après palier à 1500°C il n'y a plus d'apparition de pic endothermique à la reprise de la chauffe.

Le liquidus est donc compris entre 1496 et 1500°C



Détermination du Liquidus par « cyclage »

On peut déduire de ces manip que le Liquidus de l'alliage doit se situer entre 1496 et 1500°C

Réserve sur la méthode:

L'interprétation des courbes est assez délicate du fait du régime oscillatoire généré par chaque modification de la vitesse de chauffe

Merci pour votre attention

Sources

Bibliographie:

- DTA and Heat-flux measurements of alloy Melting and freezing (Practice guide) – *WJ Boettinger*
- Application of thermal analysis techniques to phase diagram determinations – *Robert D Shull*
- Introduction to thermal analysis – *Michael E Brown*
- Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) – Techniques de l'ingénieur - *Bernard Legendre, Jean Genet*
- Analyse calorimétrique différentielle – *Pierre Claudy*

Autres figures et résultats

- Issus des travaux de recherche effectués dans le Département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie de l'institut Jean Lamour