

METHODES D'ANALYSES ET CARACTERISATIONS

1

Chapitre. 1 : Méthodes d'analyse thermique

- Analyse Thermique Différentielle (ATD)
- Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage (ACD)
ou Differential Scanning Calorimetry (D.S.C.)
- Analyse Thermogravimétrique (ATG)

INTRODUCTION

Objectif:

- Aperçu des différentes méthodes d'analyse thermique
- Intérêt/limites de ces méthodes
- Des exemples d'application

INTRODUCTION

➤

➤

Les principales techniques utilisées sont les suivantes :

- Analyse thermique directe.
 - Analyse thermique différentielle.
 - Analyse calorimétrique différentielle à balayage(A.C.D.)
ou differential scanning calorimetry (D.S.C.)
- } Méthodes associées à une variation de masse
- Thermodilatométrie
 - Analyse thermomécanique TMA, DMA
- } Méthodes associées à un changement de dimension

➤ Les techniques d'analyse thermique sont utilisées :

- pour l'étude et la construction des diagrammes de phases.
- pour la caractérisation de substances chimiques, de réactions chimiques ou de matériaux.

Expl : fusion, déshydratation, polymérisation, oxydation etc...

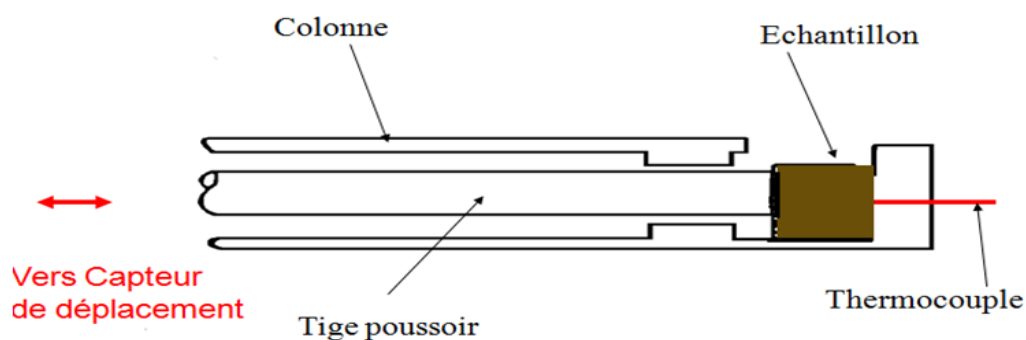
Autres techniques

- Diffraction de rayons X
- Conductimétrie.
- Mesures de densité.
- Magnétométrie.

Autres techniques : Thermodilatométrie

- L'analyse thermodilatométrique consiste à suivre, en continu, la variation de longueur d'une substance soumise à un échauffement ou à un refroidissement selon une loi déterminée.
- Les variations dimensionnelles sont transmises à un capteur de déplacement par l'intermédiaire d'une tige poussoir.

Schéma de principe d'un dilatomètre



Analyses thermiques : principes

- Plusieurs méthodes disponibles :

Propriété mesurée	Technique d'analyses	Abbréviation
	Analyse Thermogravimétrique	TG, ATG
	Analyse Thermique Différentielle	ATD
	Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage	DSC
	Analyse Thermomécanique	ATM

9

ANALYSES THERMIQUES : POINTS COMMUNS

Définition: Mesure d'une propriété physique ϕ en fonction de la Température T d'un flux de chaleur Q

Analyse Thermique Différentielle (DTA) :
Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC):
Dilatométrie :
Diffraction :
Thermogravimétrie (TGA)
 Emission de gaz
Conductimétrie
...

Contrôle des échanges de chaleurs → Calorimètres, Four/Cryostat
Mesure des températures (4K -2000K) → Thermomètres
Mesure des échanges de chaleur (indirect) → Thermomètres + Références C_p

Analyses thermiques : principes

- L'analyse thermique :
 - Toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée
- Dans la pratique :
 -
 -
 -
 -

Analyses thermiques : applications

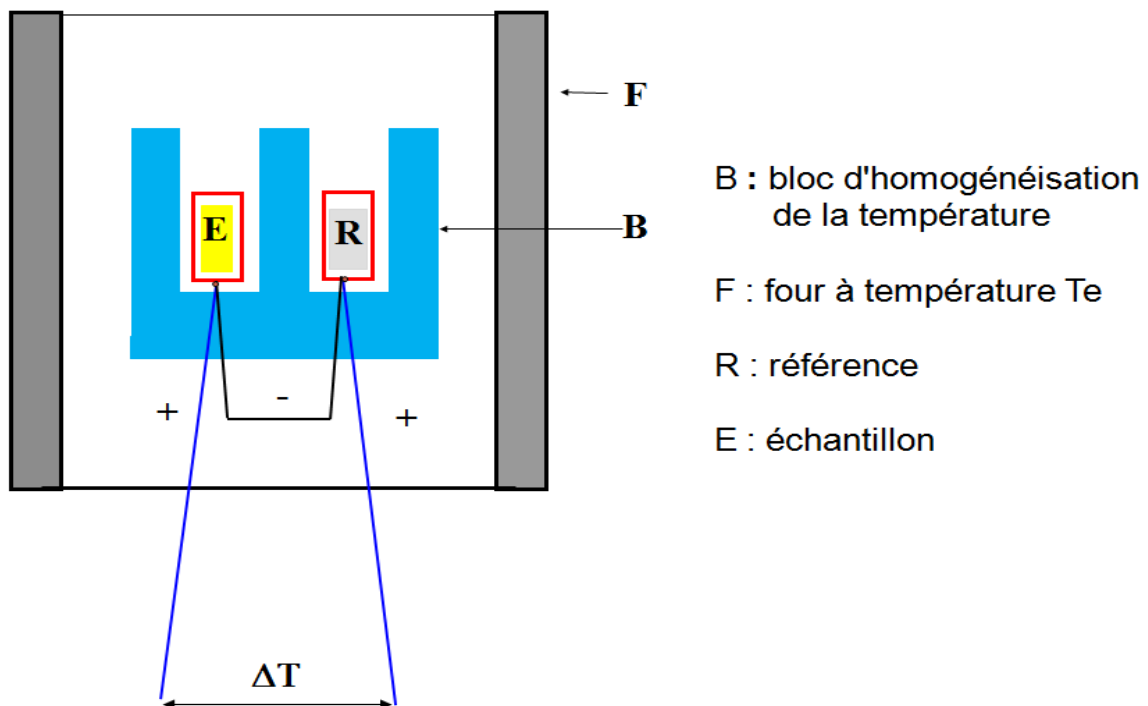
- Les méthodes d'analyses thermiques, combinées entre elles, peuvent fournir plusieurs informations sur les matériaux analysés :
 - Constantes thermiques d'un matériau (point de fusion, chaleur latente de fusion, chaleur spécifique, etc.)
 - Transitions de phase (solide/liquide et liquide/gaz)
 - Changements structuraux (transitions de phase)
 - Stabilité thermique
 - Propriétés d'adsorption

Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Définition et principe

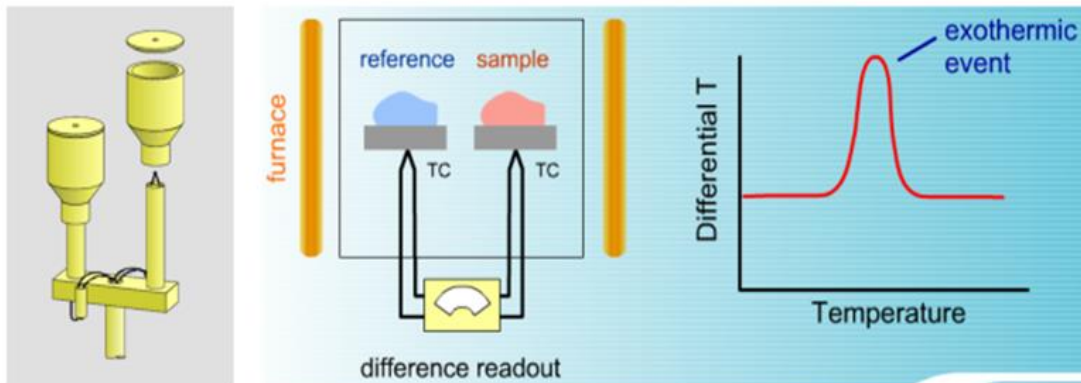
Technique dans laquelle la

est enregistrée en fonction du temps ou de la température,



Analyse thermique différentielle

- Mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction de la température :



Effets mesurés :

Réactions exothermiques/endothermiques, fusions, cristallisations, transitions structurales, transitions vitreuses, etc.

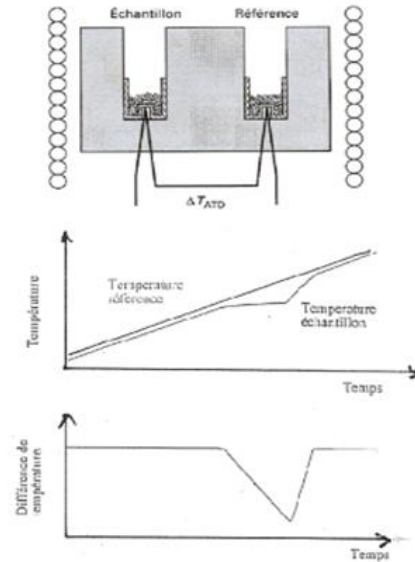
L'ATD est une technique antérieure à la DSC consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon et une substance de référence, tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement généralement linéaire.

La référence est « inerte » c'est à dire qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré.

- Pour avoir une bonne ligne de base, avant transformation, il faut que le dispositif soit symétrique par rapport à l'axe du four.
- La nature des creusets dépend de la T de travail.
- L'ATD permet de mettre en évidence des transformations endothermiques telles que la fusion, la déshydratation, les réactions de décomposition et des transformations exothermiques telles que la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation ...

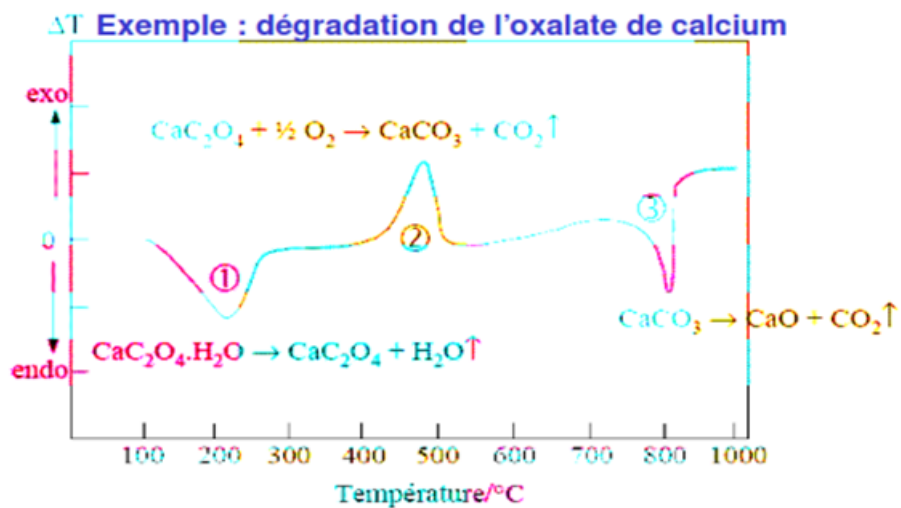
ATD / DSC Comment ça marche ?

Quels sont les paramètres opératoires ?



Exemple Analyse Thermique Différentielle

- On mesure:
- un ΔT négatif
 - et / ou
 - un ΔT positif



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

APPLICATIONS DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

- Transitions vitreuses (verres, polymères)
- Fusion/Cristallisation
- Polymorphisme/Allotropisme
- Réactions chimiques
 - stabilité oxydative (atmosphère contrôlée)*
 - stabilité thermique*

TAILLE DE L'ECHANTILLON : 10-200 mg
GAMME DE TEMPERATURES : → 2400°

Ecarts thermiques => phénomènes physiques et chimiques :

Réactions chimiques

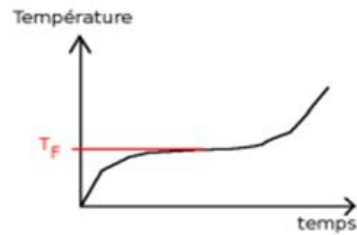
Transformations du 1er ordre

Transformations du 2nd ordre

Réactions chimiques

Phénomène	Variation d'enthalpie	
	endo-thermique	exo-thermique
Chimisorption		×
Désorption	×	
Désolvatation ou déshydratation	×	
Décomposition	×	×
Dégradation	×	
Dégradation avec oxydation		×
Oxydation par atmosphère		×
Réduction par atmosphère	×	
Oxydo-réduction	×	×
Réaction en milieu solide	×	×

Rappel: Définition de la capacité thermique



Thermogramme d'un corps changeant d'état (solide->liquide)

Ce changement d'état est caractérisé par un palier correspondant à la température de fusion (solide->liquide).

Si l'on provoque l'échauffement d'un système d'une température T à une température voisine $T+dT$, la variation d'énergie interne correspondante dU est liée à la chaleur échangée δQ par :

$$dU = \delta Q - p_e dV$$

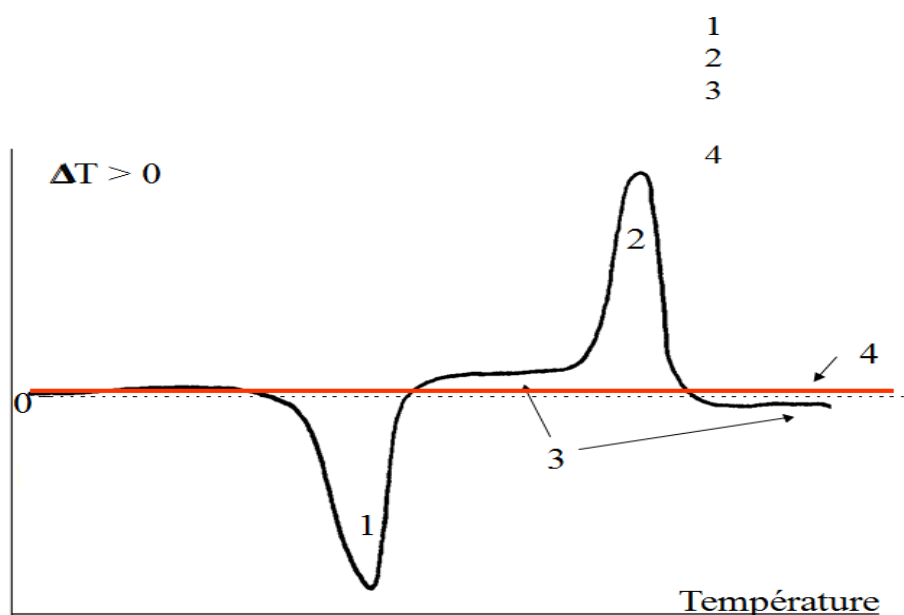
Dans le cas qui nous intéresse, l'étude de phases solide et/ou liquide, la capacité thermique prise en compte est généralement celle obtenue à pression constante. En introduisant la fonction enthalpie H on obtient :

$$(\partial H / \partial T)_p dT = \delta Q_p = C_p dT$$

Avec C_p : Capacité thermique à pression
Constante en J/K

Attention ne pas confondre capacité thermique massique (notée petit c) et capacité thermique.

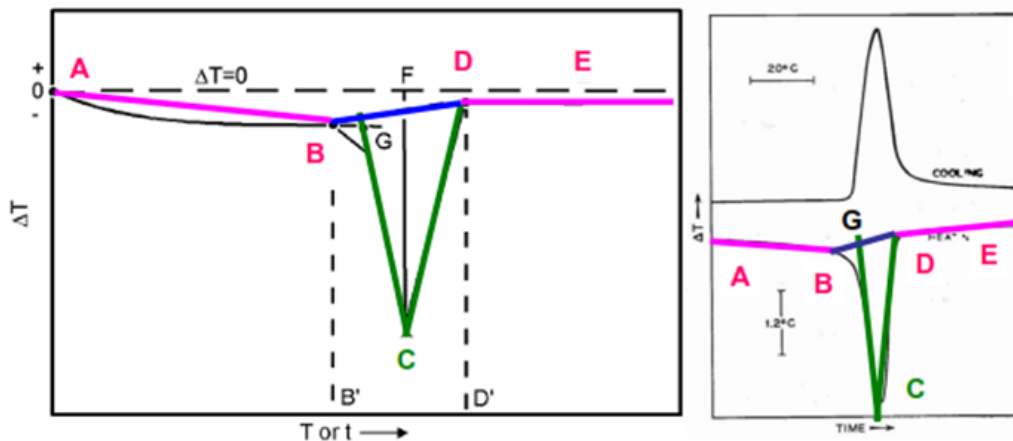
Courbe théorique type obtenu par ATD



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

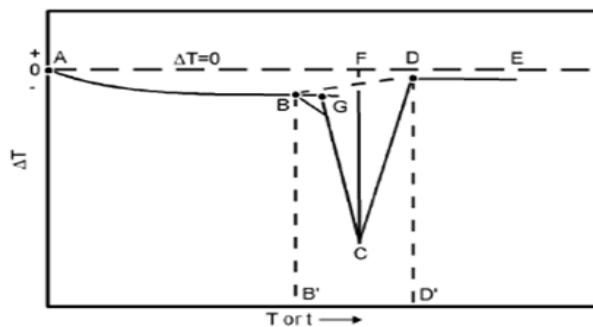
Convention :
Réaction endothermique
Réaction exothermique :

Convention :
T →



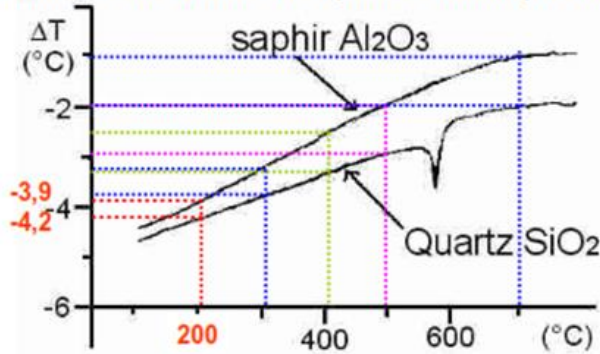
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

m : masse échantillon
h : enthalpie massique
g : facteur de forme (cte appareil)
K : conductivité thermique (éch.)
K' : Constante de l'appareil
dT/dt : Vitesse de chauffage
 ΔT_2 : Température différentielle (vide)
 ΔT_1 : Température différentielle (éch.)



ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Differential Thermal Analysis DTA)

EXEMPLE : Mesure de la capacité calorifique massique du quartz c_p^{Quartz}



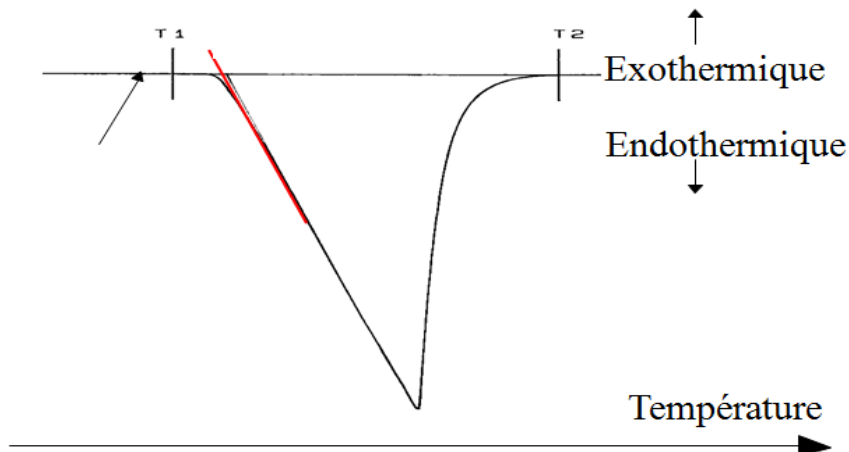
Standard Al_2O_3 :
 $m^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80,35 \text{ mg}$
 $c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T)$: calibrée

Echantillon Quartz :
 $m^{\text{Quartz}} = 59,70 \text{ mg}$

$$\text{Pour chaque température } T : c_p^{\text{Quartz}}(T) = c_p^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T) \frac{m^{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m^{\text{Quartz}}} \frac{\Delta T^{\text{Quartz}}(T)}{\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}(T)}$$

Température	ΔT^{Quartz}	$\Delta T^{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$cp^{\text{Al}_2\text{O}_3}$	cp^{Quartz}
200	- 4,2	- 3,9	0,47 (~cte)	
300	- 3,95	- 3,25	0,47 (~cte)	
400	- 3,30	- 2,50	0,47 (~cte)	
500	- 2,90	- 2,00	0,47 (~cte)	
700	- 2,00	- 1,00	0,47 (~cte)	

Interprétation qualitative d'une courbe d'ATD



➤ Détermination de la température "onset"

La température du phénomène considéré est la température "onset" T.

Interprétation quantitative d'une courbe d'ATD

- On admet en général que l'aire S d'un pic est directement proportionnelle à la grandeur Q de l'effet thermique lui ayant donné naissance :
- Le facteur de proportionnalité K dépend en pratique de la conductivité thermique de l'échantillon, de sa capacité calorifique, de la forme et du niveau de remplissage des creusets, des caractéristiques de l'appareillage, etc...

L'écart de température entre l'échantillon et le témoin sera d'autant plus important que:

-
-
-

Facteurs susceptibles de modifier sur les courbes, l'emplacement, l'importance et la forme des accidents thermiques.

➤ Facteurs relevant de l'appareil

- Dimensions, forme et nature des creusets, présence d'un couvercle.
- Forme et propriétés thermiques du bloc.
- Symétrie du montage de l'ensemble.
- Disposition des thermocouples, diamètre des fils des thermocouples.

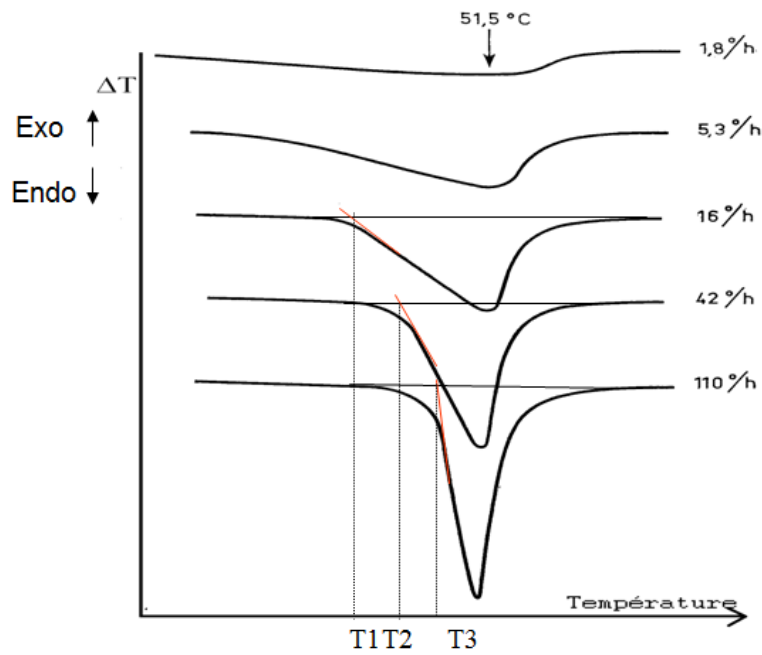
➤ Facteurs relevant de l'environnement

- Type d'atmosphère (statique ou renouvelé). Vide.
- Propriétés thermiques de l'atmosphère.
- Action chimique éventuelle du gaz.

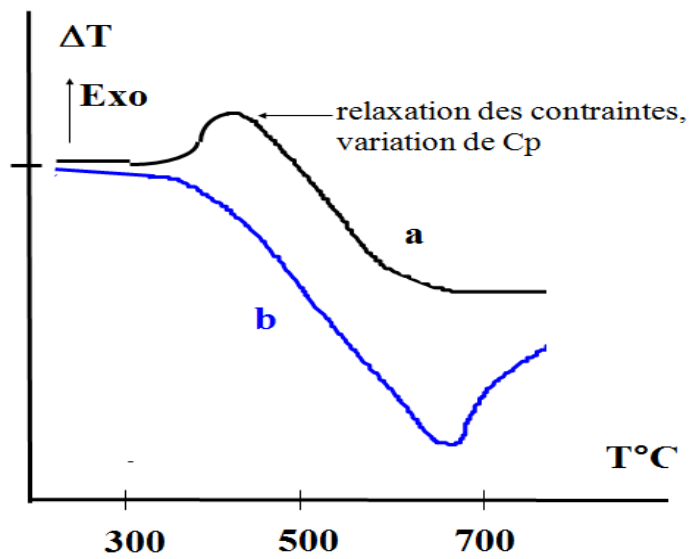
➤ Facteurs relevant de l'échantillon

-
-
-
-

Expl 1 : Facteur expérimental : vitesse de chauffage ou de refroidissement

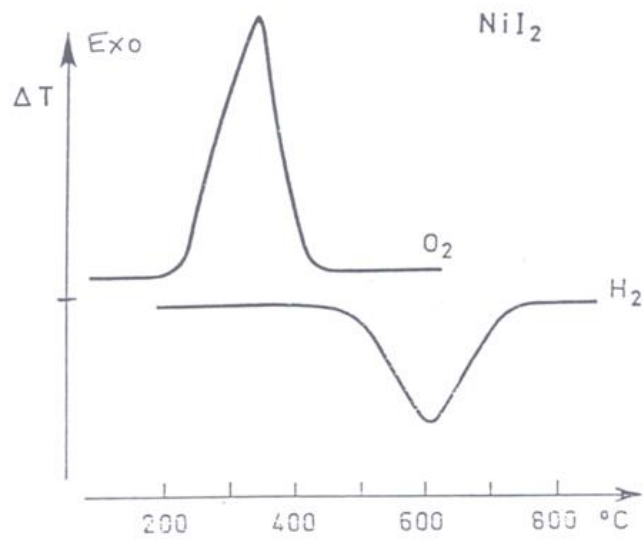


Expl 2 : facteur échantillon : histoire thermique du matériau



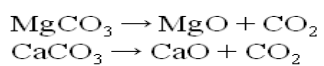
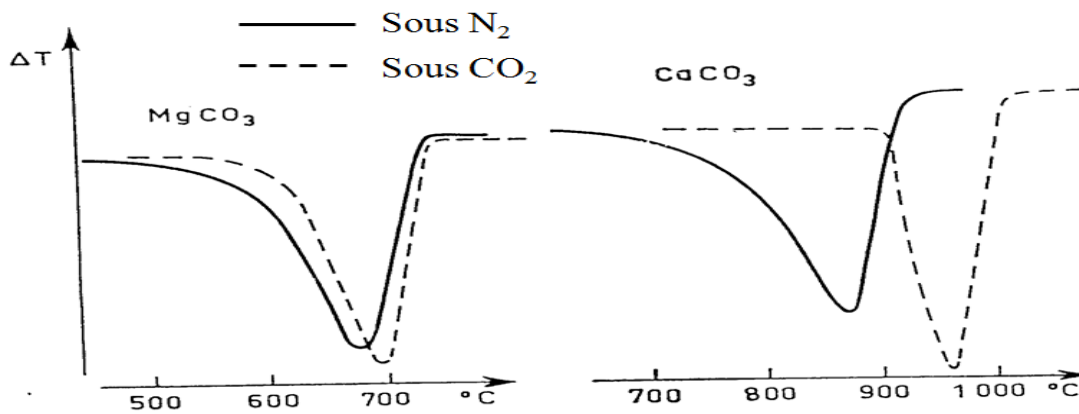
Thermogramme obtenu en ATD pour un matériau vitreux
a) Echantillon trempé b) Echantillon recuit

Expl 3 : facteur environnement : action chimique du gaz



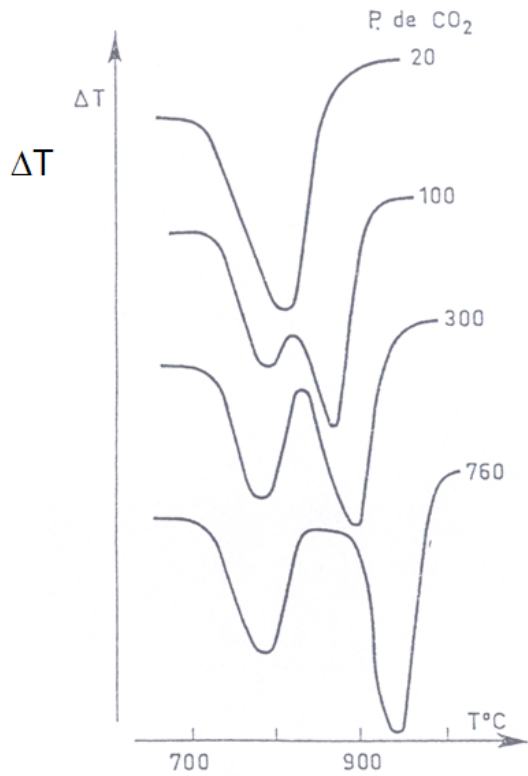
Tonset?
Réaction?

Expl 4 : facteur environnement : différentes atmosphères



CO_2 n'est pas inerte, il réagit avec l'oxyde formé

Expl 4 : facteur environnement : Influence de la pression partielle de CO_2 sur les courbes d'ATD de la dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



Tonset?

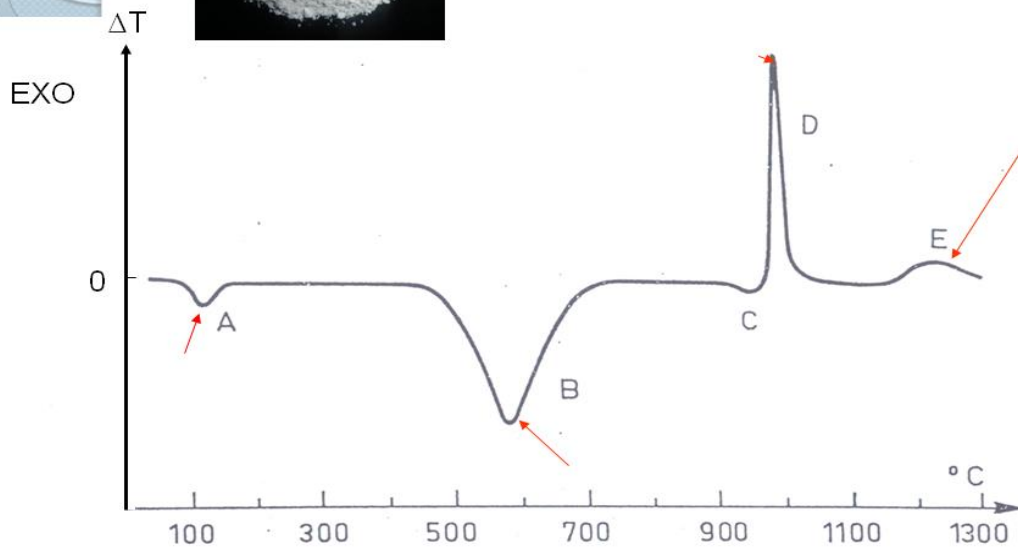
P_{CO_2} varie de 20 à 760 mmHg



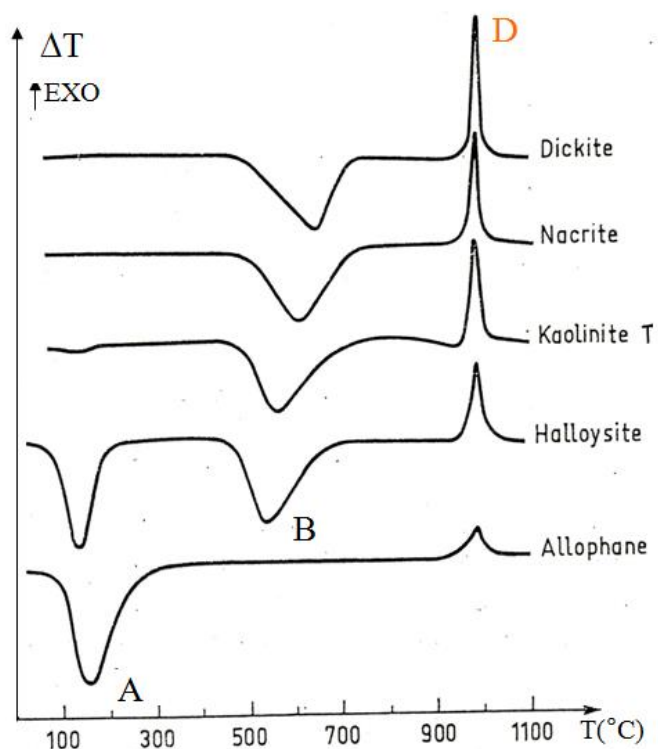
Expl 5 : Physionomie générale des courbes d'ATD des kaolins $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$



Amorphe

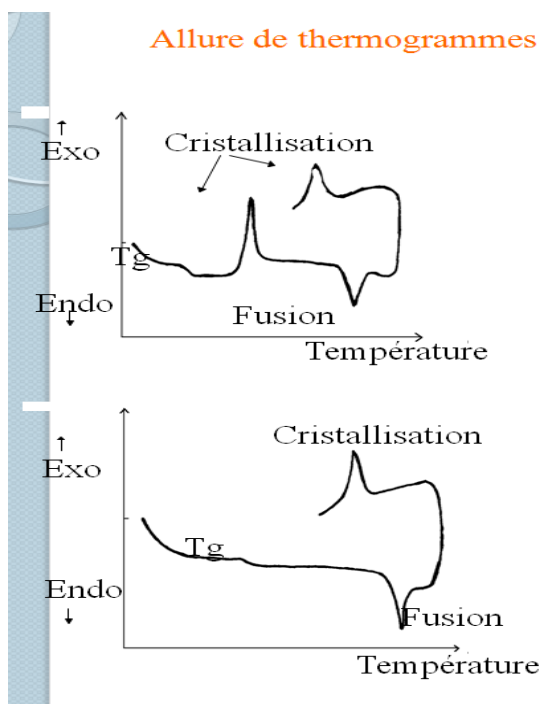


Courbes d'ATD de divers kaolins



Le pic exothermique D traduit l'état de cristallinité de la substance :

Allure de thermogrammes obtenus avec un matériau polymère



Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Calorimétrie =

On mesure directement des

Différentielle :

Balayage :

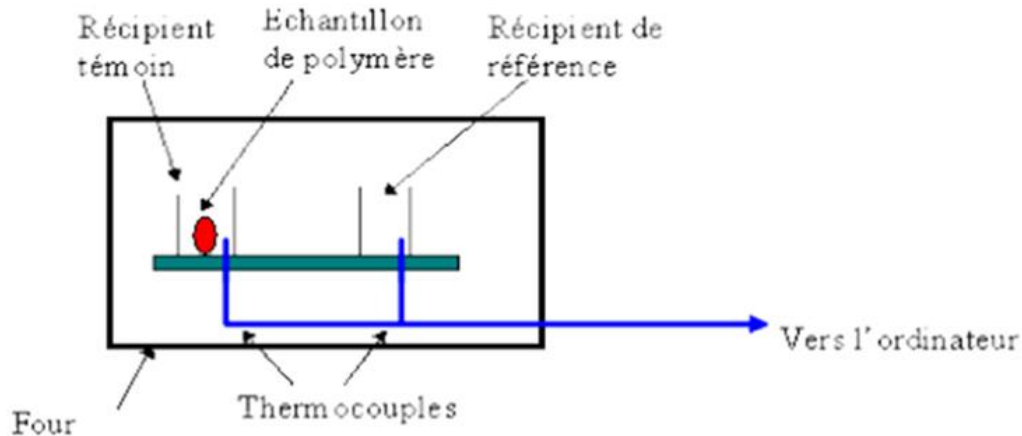
Définition et principe

Technique dans laquelle le

est enregistré en fonction du temps ou de la température,

alors que la température est elle-même programmée

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_{th} = f(t) \\ T = g(t) \end{array} \right\}$$



Principe de la mesure par DSC

Les thermocouples vont mesurer les températures au fond du creuset de référence et du creuset où est placé l'échantillon (c'est donc une mesure "différentielle"), et la température du four va varier au cours du temps (d'où le terme de balayage). Ces données seront ensuite transformées par le logiciel en une courbe de variation du flux de chaleur en fonction de la température de référence.

L'exploitation de ces résultats se fait par analyse de ces variations. Qualitativement, on peut observer des pics et des changements de ligne de base. On peut intégrer la surface sous les pics afin d'obtenir la quantité de chaleur nécessaire à la transformation représentée par ce pic (pour la masse de produit contenue dans le creuset), repérer la température à laquelle se produit la transformation, ou encore observer la différence de pente de la ligne de base avant et après transformation.

Les différentes transformations observables sont, par exemple, un changement de phase, une transition vitreuse (modification de la ductilité d'un matériau amorphe, transformation réversible), des cristallisations, des évaporations...

Appareillage :

- Deux types d'appareils existent sur le marché
 - l'un utilise le pour déterminer l'énergie du phénomène étudié (par exemple le D.S.C. PERKIN-ELMER),
 - l'autre basé sur la à l'aide de deux piles thermoélectriques du type TIAN-CALVET (D.S.C. SETARAM).
- Dans les deux cas l'allure des courbes est analogue à celles des courbes d' ATD. Les appareils sont très sensibles et permettent d'étudier de faibles quantités de matière (10 à 20 mg).
-

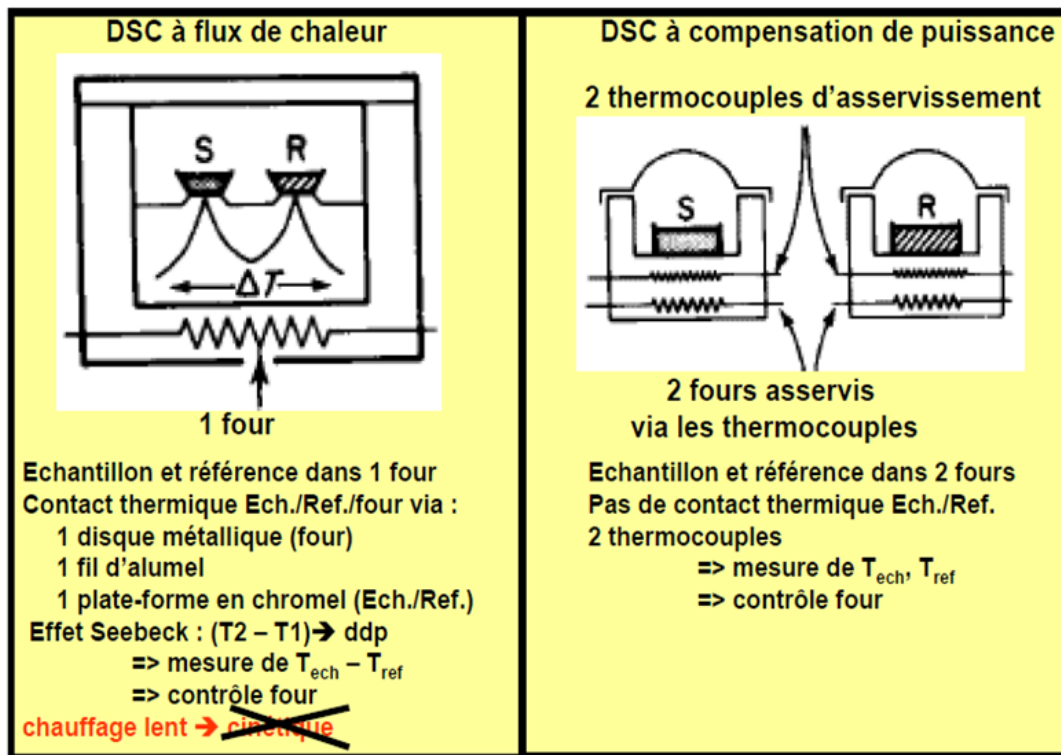
- Le D.S.C. PERKIN-ELMER se compose de deux fours en platine iridié de faibles masses placées dans un bloc en aluminium servant de volant thermique.
- La température de l'échantillon et celle de la référence sont maintenues égales et programmées par injection d'énergie électrique supplémentaire ; soit dans le four contenant l'échantillon si le phénomène est endothermique, soit dans celui de la référence si le phénomène est exothermique.
- Les températures sont mesurées à l'aide de thermomètres à résistance de platine (de -175 °C à 725 °C).
- La précision des mesures calorimétriques est d'environ 1%.

Appareil basé sur la mesure différentielle de l'effet thermique

- Dans ce cas les deux cellules identiques (mesure et référence) sont placées dans un même bloc programmé en température.
- La mesure différentielle du flux thermique est réalisée par deux capteurs thermiques plans montés en opposition. Les détecteurs sont constitués par des thermocouples.
- La limite de détection est de 15 μW en isotherme et de 30 μW en programmation dynamique.
- Le domaine de mesure standard s'étend de la température ambiante à 600°C et avec un dispositif subambiant de -140 °C à +600 °C ; la précision calorimétrique est d'environ 1%.

CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

2 FAMILLES DE DSC



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

APPLICATIONS DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

- Transitions vitreuses (verres, polymères)
- Fusion/Cristallisation (%*cristallinité*(polymères))
- Polymorphisme/Allotropisme
- Réactions chimiques
 - cinétique*
 - stabilité oxydative (atmosphère contrôlée)*
 - stabilité thermique*

TAILLE DE L'ECHANTILLON :	1 μg - 30mg	<< échantillon(DTA)
GAMME DE TEMPERATURES :	\rightarrow800°	<< température(DTA)

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

comment ça marche ?

Principe étalonnage

- Avec un constituant extra pur , par exemple :

Échantillon d'indium : T fusion = 156,6°C $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45 \text{ J/g}$

Eau extra pur : T fusion = 0°C $\Delta H_{\text{fusion}} = 333,0 \text{ J/g}$

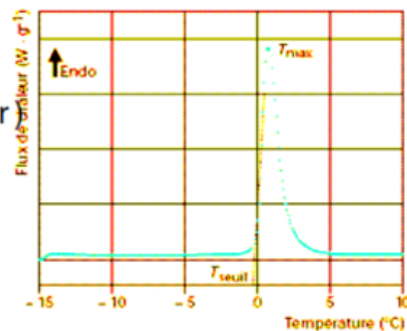
On distingue en général :

Tseuil = T changement de phase (corps pur)

Tmax

Tfin

$$K (\text{J/unité aire}) = \frac{m \cdot \Delta H}{\text{Aire du pic}}$$



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

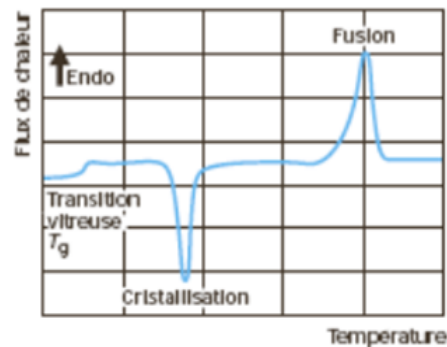
A quoi ça sert ?

Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ..)

Principe

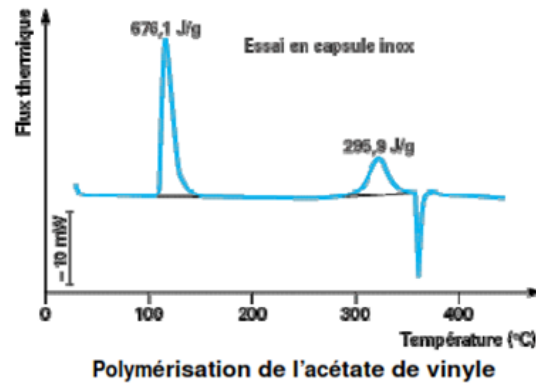
- A pression constante, la chaleur de transformation est égale à la variation d'enthalpie

→ calculée à partir de l'aire du pic



→ Besoin d'un étalonnage préalable

- Après étalonnage :
$$\Delta H = \frac{\text{Aire du pic}}{m \cdot K} \text{ (J/unité aire)}$$



Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

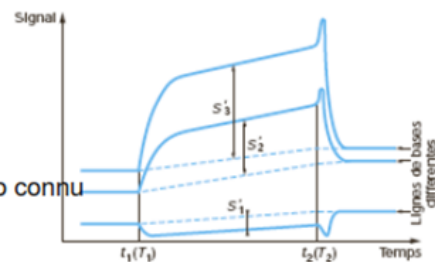
A quoi ça sert ?

Détermination de la capacité thermique: $m \cdot C_p$

Principe (exemple)

- On impose le même profil de température (palier T1 – rampe T1 → T2 – palier T2) lors de 3 expériences :

- 2 creusets vides
- 1 creuset vide et
1 creuset avec échantillon (masse m) avec C_p connu
- 1 creuset vide et
1 creuset avec échantillon (masse m') avec C_p' inconnu



Measurement of Heat Capacity by DSC

Heat Capacity (C_p) is the amount of heat needed to raise the temperature of the sample by 1 K.

Example:

Given C_p (sapphire) = 0.997 J/(K \cdot g) at 445K and 20K/min, the DSC data as shown. Calculate C_p for PE.

$$H_p(\text{sapphire}) = 0.997 \times 133.6 \times 10^{-3} = 0.1332 \text{ J/K}$$

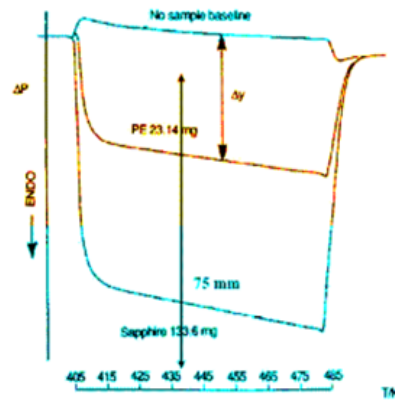
$$\Delta y(\text{sapphire}) = 75.0 \text{ mm}$$

$$\Delta H = 0.1332/75 = 1.776 \times 10^{-3} \text{ J/(K}\cdot\text{mm)}$$

for PE: $\Delta y = 34 \text{ mm}$

$$H_p(\text{PE}) = 1.776 \times 10^{-3} \times 34 = 0.0604 \text{ J/K}$$

$$C_p(\text{PE}) = 0.0604/23.14 \times 10^{-3} = 2.609 \text{ J/(K}\cdot\text{g)}$$



DSC curves for heat capacity measurement on molten polyethylene (PE).

Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

A quoi ça sert ?

Détermination température caractéristique

Identification de matériaux : thermogramme \leftrightarrow base de données

Identification de la pureté d'un matériau :

par exemple $T_{\text{fusion}} = f(\text{pureté})$

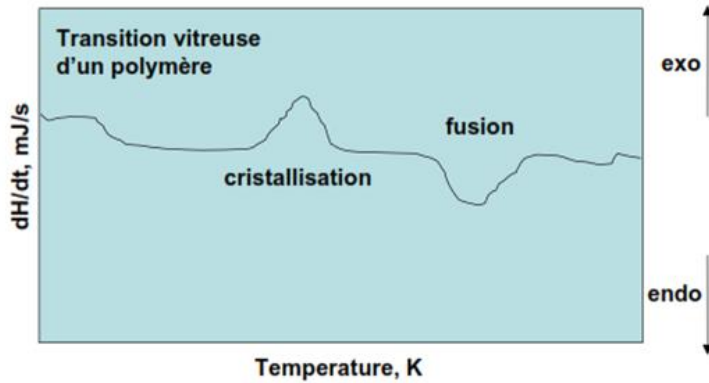
Application cinétique de transformation :

A partir du signal du flux au cours du temps, on peut remonter à une cinétique de transformation en testant des modèles cinétiques

CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Mesure du flux de chaleur $\delta Q/dt$ à apporter pour égaliser les températures de l'échantillon et de la référence lors d'un programme en température de la référence $T_{ref}(t)$ contrôlé.

Thermogramme $\delta Q/dt = f(\text{temps } t)$ ou $\Delta Q = f(T_{ref})$



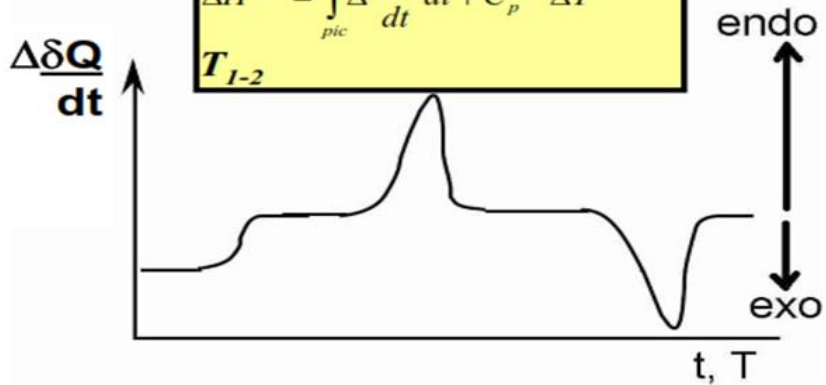
CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Grandeur paramétrée : Rampe en température \rightarrow vitesse de chauffe $v = \left(\frac{\delta T}{dt}\right)$

Grandeur mesurée : $\Delta \frac{\delta Q}{dt} = \left(\frac{\delta Q}{dt}\right)_{ech} - \left(\frac{\delta Q}{dt}\right)_{ref}$

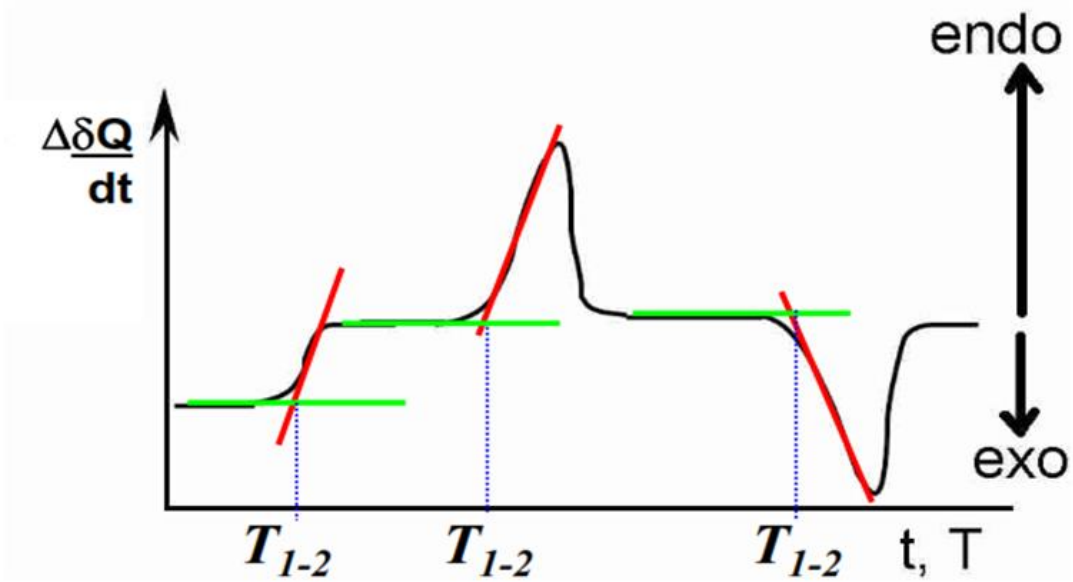
Grandeurs recherchées :

$$C_p^{ech} = \frac{\delta Q^{ech}}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dt}\right) \left(\frac{\delta T}{dt}\right) - C_p^{ref}$$

$$\Delta H^{ech} = \int_{pic} \Delta \frac{\delta Q}{dt} dt + C_p^{ref} \Delta T$$


CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

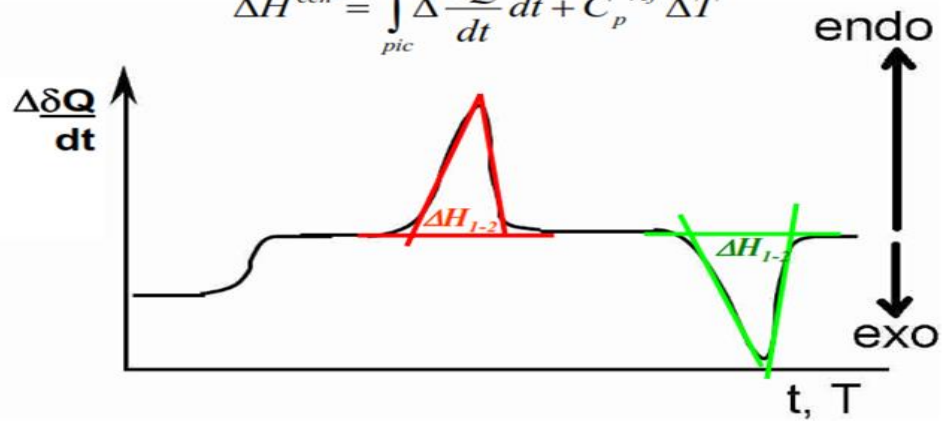
Température d' «onset» T_{1-2}



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Enthalpie (Chaleur latente) de changement d'état

$$\Delta H^{ech} = \int_{pic} \Delta \frac{\delta Q}{dt} dt + C_p^{ref} \Delta T$$



Applications : détermination des chaleurs spécifiques Cp

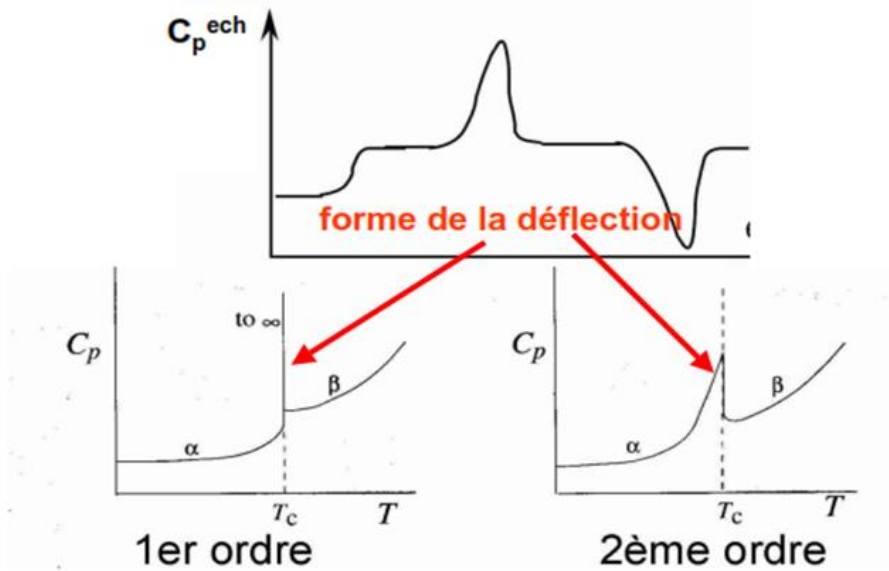
Rappel :

On appelle *chaleur spécifique* d'un corps, la quantité de chaleur, exprimée en joules, qu'il faut fournir à un gramme de ce corps pour élever sa température de 1°K. La chaleur spécifique est aussi appelée *chaleur massique* (J.Kg⁻¹K⁻¹).

- L'équation $dH/dt = m C_p dT/dt$ peut être utilisée pour obtenir les valeurs de C_p directement, mais des erreurs de lecture sur le flux de chaleur et sur l'exactitude des vitesses de chauffage diminuent la précision.
 - Pour minimiser ces erreurs, la mesure est répétée avec une masse connue de **saphir** (dont la chaleur spécifique est bien établie).
 - Deux mesures seulement du signal enregistré S et S' à la même température sont nécessaires pour obtenir le rapport des C_p :
-
- Précision 0,3%

CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Capacité calorifique C_p
$$C_p^{ech} = \frac{\delta Q^{ech}}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) - C_p^{ref}$$

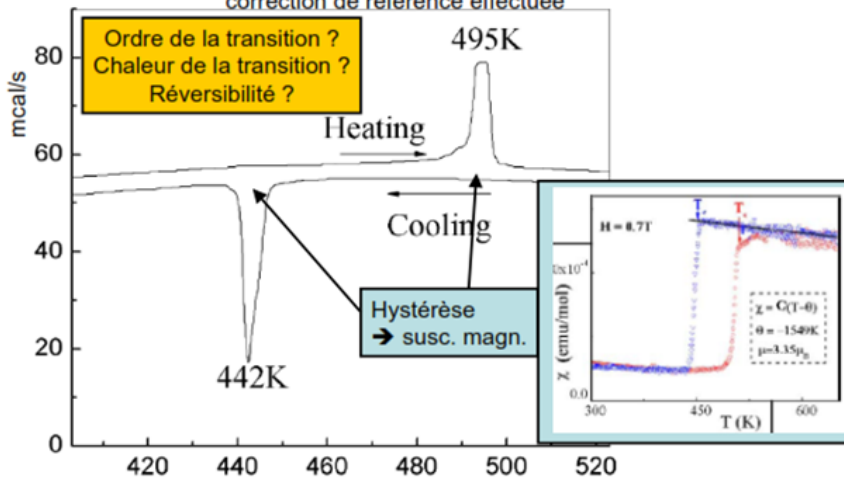


CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Transition de phase magnétique de LiVO_2

(W. Tian et al. / Materials Research Bulletin 39 (2004) 1319-1328)

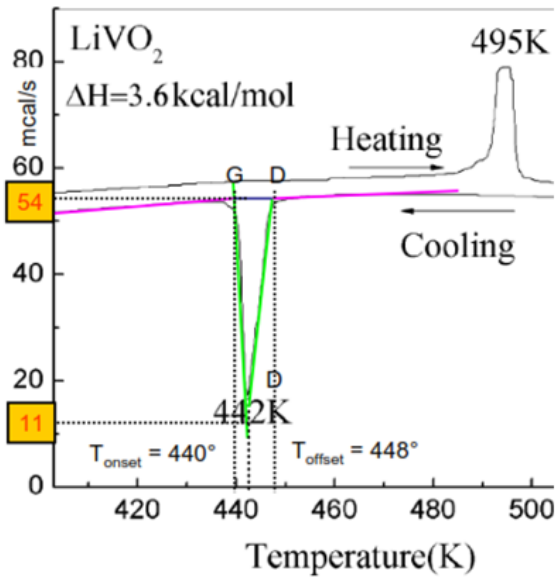
masse échantillon : $m^{ech} = 25\text{mg}$ - Chauffage : $dT/dt = 10 \text{ }^\circ\text{C/mn}$
correction de référence effectuée



CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (Differential Scan Calorimetry DSC)

Transition de phase magnétique de LiVO_2

(W. Tian et al. / Materials Research Bulletin 39 (2004) 1319–1328)

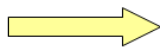


Exemple : Caractérisation de la paraffine RT27 par DSC

Quelques rappels sur les protocoles utilisés:



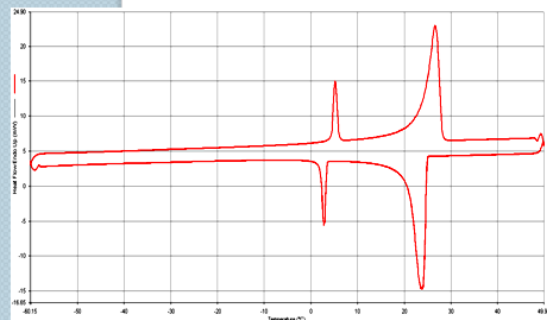
quelques mg
0.1 à 200°C/min



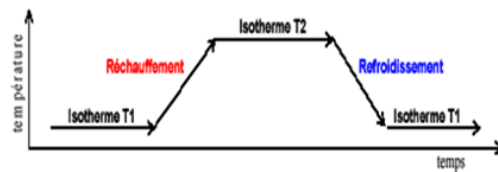
Etude systématique afin de déterminer:

T_f , Δh_f , T_c , Δh_c , ΔT ,

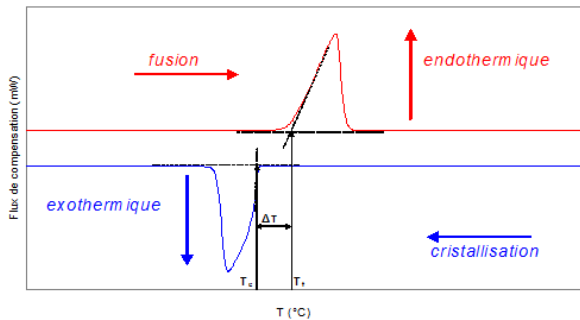
stabilité au cours des cycles



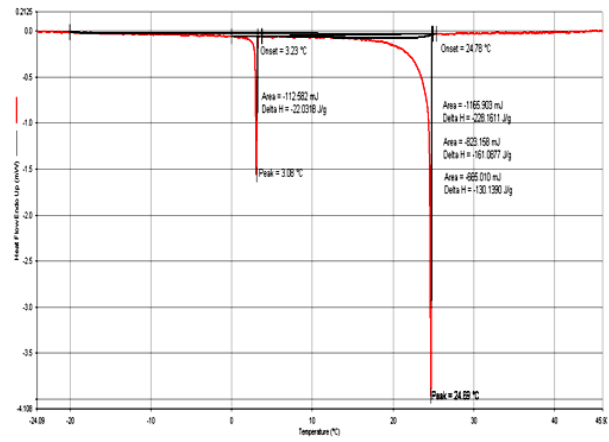
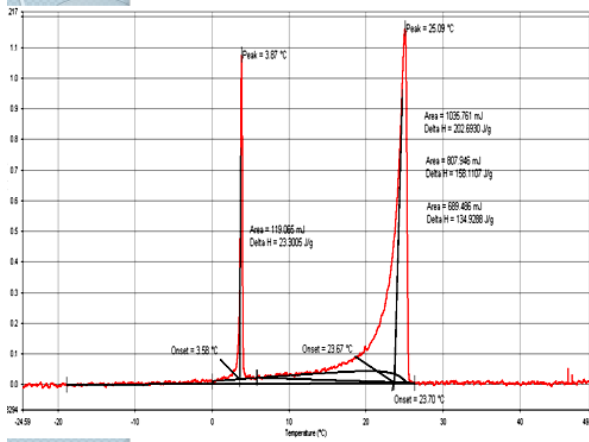
Protocoles standards



Thermogramme = Flux compensé vs T



Caractérisation de la paraffine RT27 par DSC

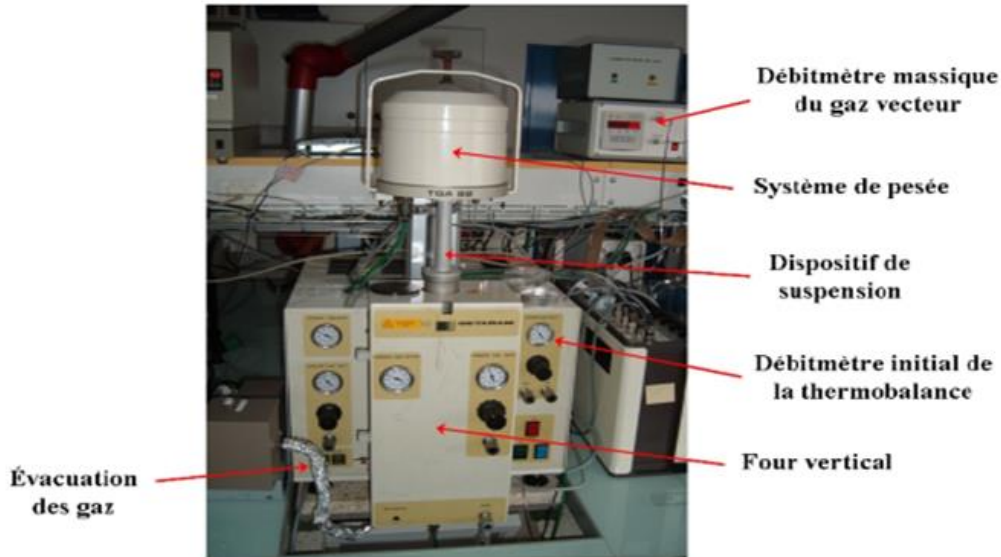


	Masse de l'échantillon (mg)	ONSET (°C)		Enthalpies (J/g)	
		fusion	crystallisation	fusion	crystallisation
Mesures DSC	15.11	23.67	24.78	134.93	130.13
Université de Lleida	15.61	27.49	26.20	138.60	136.40
RUBITTERM®	-	27		184	

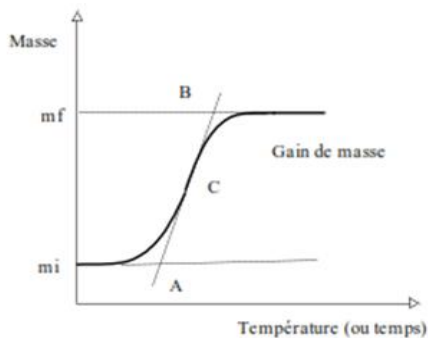
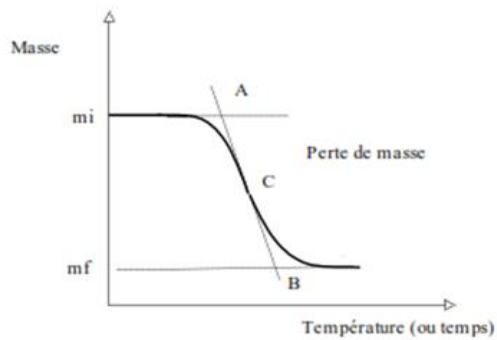
Méthodes associées à une variation de masse:
Analyse Thermogravimétrie (ATG)

Analyse Thermogravimétrique

Qu'est ce que c'est ?



Thermobalance Setaram™ 92-16.18



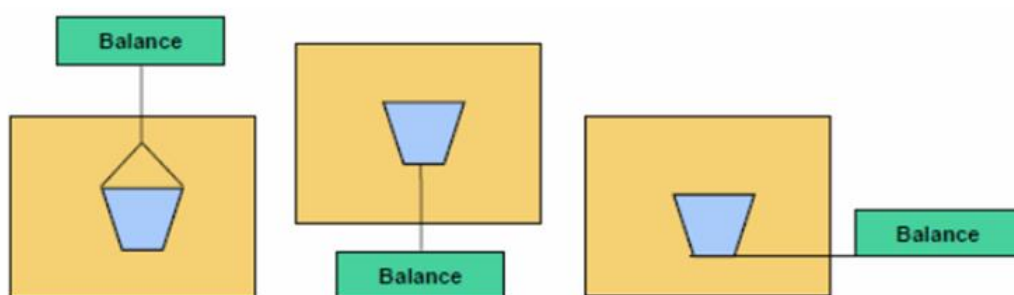
✓ Perte de masse :
déshydratation,
décomposition,
désorption
réduction ...

✓ Gain de masse :
adsorption,
carbonatation
oxydation ...

Différents modèles de thermobalance

➤ Différents modèles de thermobalance sont disponibles :

- ❖ balance à plateau supérieur
- ❖ balance à plateau inférieur
- ❖ balance horizontale



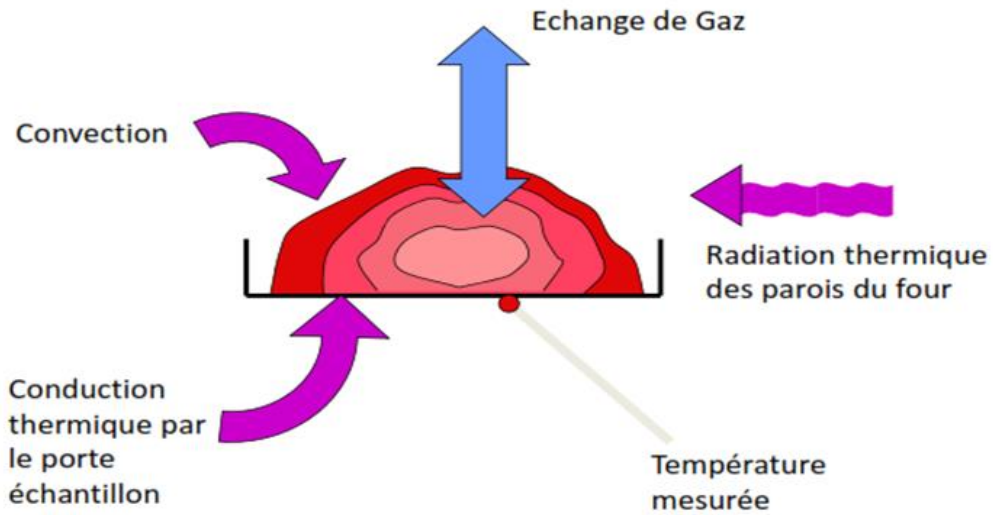
Exemples de creusets

- Différents creusets selon les applications et la gamme de température
- Différents matériaux: silice, alumine, platine, tungstène, graphite
- Différentes tailles et formes



Analyse thermogravimétrique

- Effets cinétiques lors du chauffage :



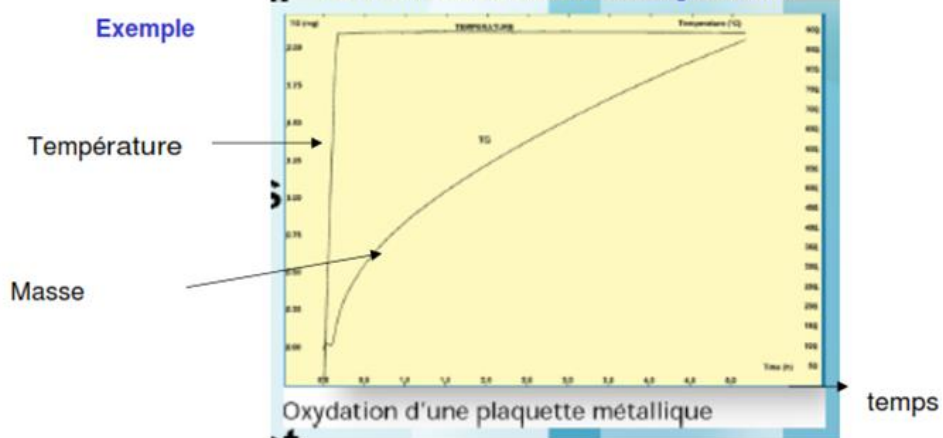
Analyse Thermogravimétrique

On mesure :

- une perte de masse →
- et/ ou
- un gain de masse →

Comment ça marche ?

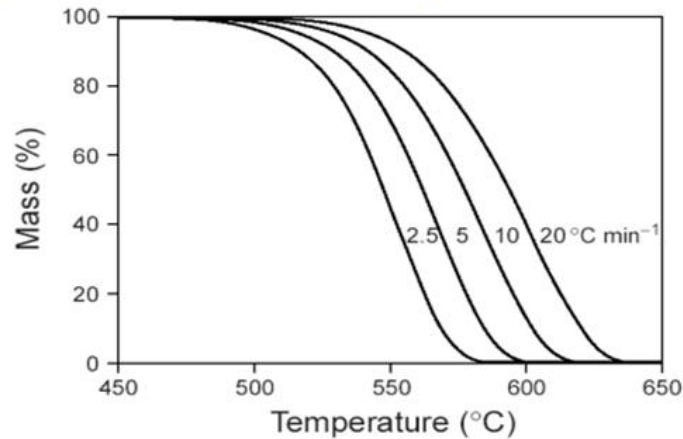
Obtention d'un thermogramme



Analyse thermogravimétrique

- Le résultat de l'analyse peut varier selon le type du four (géométrie, matériaux, etc.) et les conditions d'analyse (masse de l'échantillon, taille des particules, vitesse de chauffage, etc.):

Exemple :
10 mg de PTFE,
chauffé sous N₂
à 2.5, 5, 10 et
20 °C/min



Pour avoir des résultats reproductibles,
il faut standardiser les procédures d'analyse !

Analyse thermogravimétrique

- Autres sources d'erreur :
 - On observe souvent une dérive de la masse (normalement une prise de masse) avec la température. Cet effet est dû à plusieurs facteurs :
 - Diminution de la densité du gaz (poussée d'Archimède)
 - La densité des gaz diminue quand la température augmente :

» Air :	25°C	1.29 mg/ml
»	225°C	0.62 mg/ml
»	425°C	0.41 mg/ml
 - Effets de convection/ turbulence (débit de gaz)
 - Chauffage de la balance (normalement isolée)
 - Autres effets (vibrations, champs magnétiques, etc.)
 - Effectuer une mesure à blanc avant la mesure de l'échantillon (si balance à double fléau non disponible)

Principe - appareillage

- Principe :

L'A.T.G s'emploie le plus souvent dans l'étude des phénomènes tels que :

- -
- -
- -
- -
- -

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Définition et principe

Technique dans laquelle la
est enregistrée en fonction du temps ou de la température,
alors que la température est elle-même programmée

$$\left. \begin{array}{l} \Delta m = f(t) \\ T = g(t) \end{array} \right\}$$

La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse

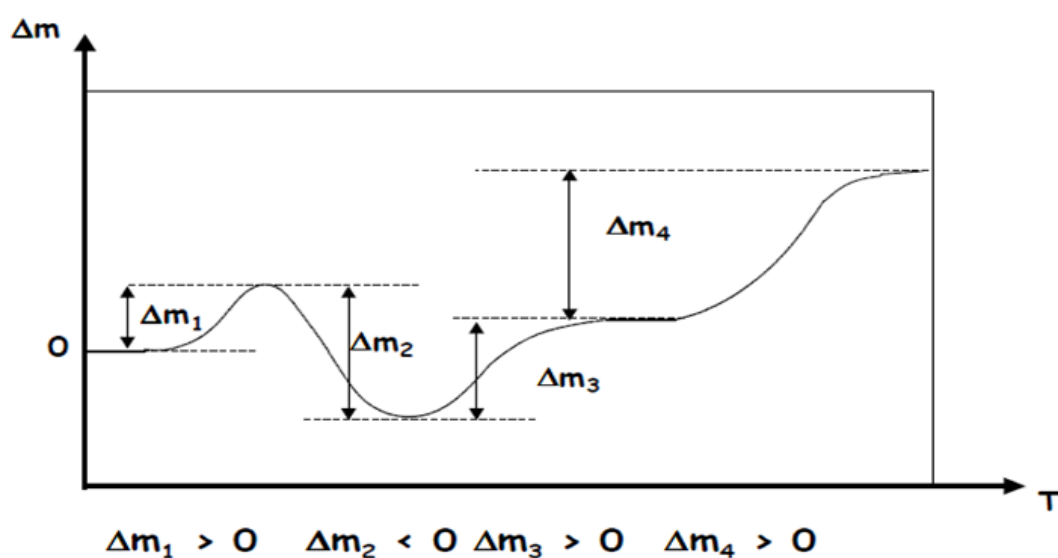
$\Delta m < 0$:

désorption, évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques

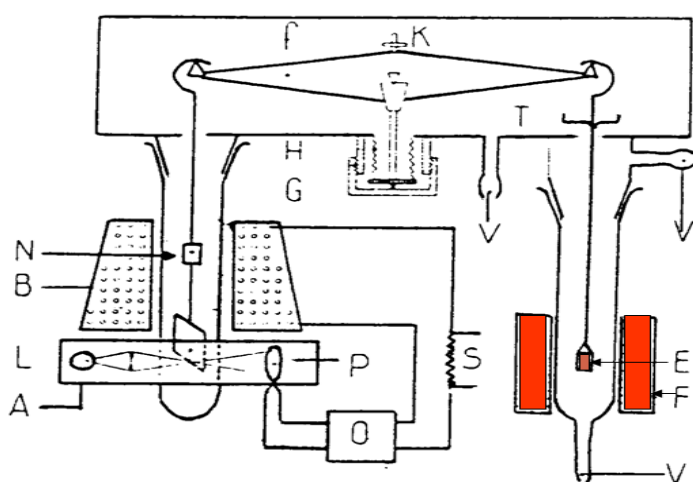
$\Delta m > 0$:

adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, fluoration, ...), certaines réactions chimiques

* Courbe ATG



Appareillage



- E échantillon
- F four
- B bobine
- N noyau de fer
- L lampe
- P cellule photoélectrique
- S sortie acquisition de données
- V prise de vide

Le contrôle de la température de l'enceinte utilise des thermocouples et l'équilibre de la balance est assurée en permanence par un dispositif de rattrapage automatique (asservissement électronique sur les appareils modernes).

Pour cela, on utilise des électroaimants (B) : on enregistre le courant nécessaire pour maintenir l'équilibre. Pour détecter une rupture d'équilibre, on peut utiliser un système optique : on fixe une plaque percée sur le fléau, on place une lampe d'un côté (L) et deux capteurs photoélectriques de l'autre (P). Si le fléau penche d'un côté, la lumière qui passe dans le trou excite le détecteur, et le régulateur augmente donc l'intensité du courant afin que le détecteur ne soit plus éclairé.

Analyse Thermogravimétrique

Comment ça marche ?

Quels sont les paramètres opératoires ?

- Profil de température imposée : vitesse de chauffe β
 - $\beta = 0$: expérience isotherme (jusqu'à 1000 - 1200°C)
 - $\beta = \text{cte}$: expérience dynamique (de 1°C.min⁻¹ à 50°C.min⁻¹)

•

•

•

•

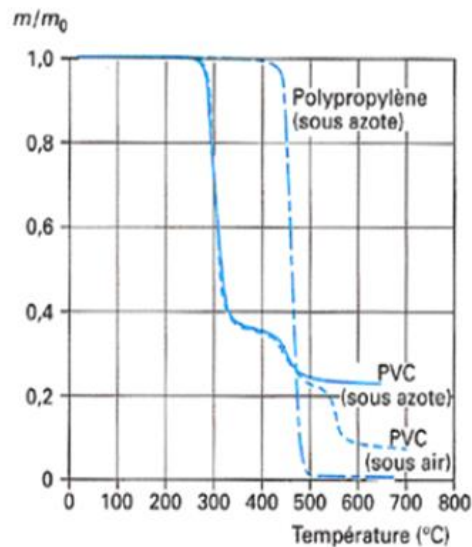
•

Exploitation des Thermogrammes

1. Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux Détermination de la stabilité des matériaux

Des valeurs particulières de températures peuvent être repérées:

- la température à partir de laquelle une perte de masse est observée
- la température correspondant à la pente maximale

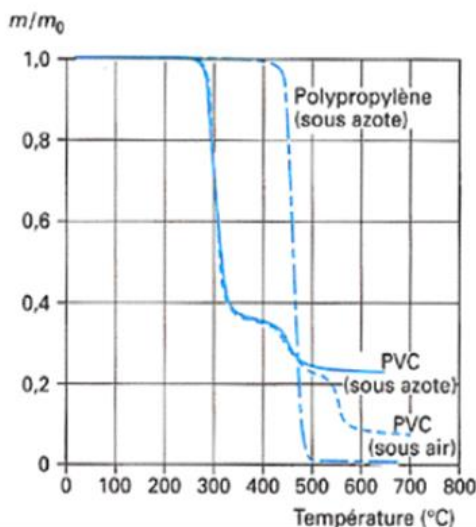


Exemple

Thermogrammes du PVC sous air et sous azote et du polypropylène sous azote

1. Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux Détermination de la stabilité des matériaux (suite)

- La partie finale de la courbe permet de déterminer si la dégradation thermique est totale ou si elle conduit à la formation d'un résidu solide
- La comparaison des thermogrammes obtenus sous azote et sous air met en évidence l'influence exercée par l'oxygène

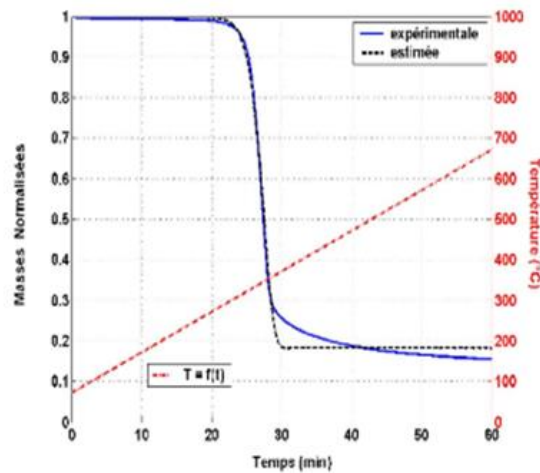


Exemple (suite)

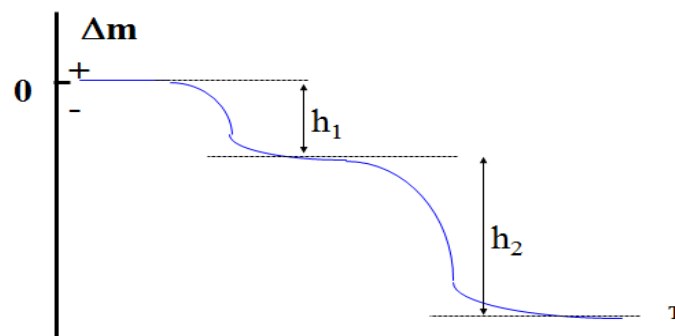
Thermogrammes du PVC sous air et sous azote et du polypropylène sous azote

2. Modélisation des cinétiques :

Une exploitation quantitative des thermogrammes conduit à la détermination de paramètres cinétiques caractéristiques des réactions de dégradation thermique:



Allure théorique de courbe obtenue par ATG

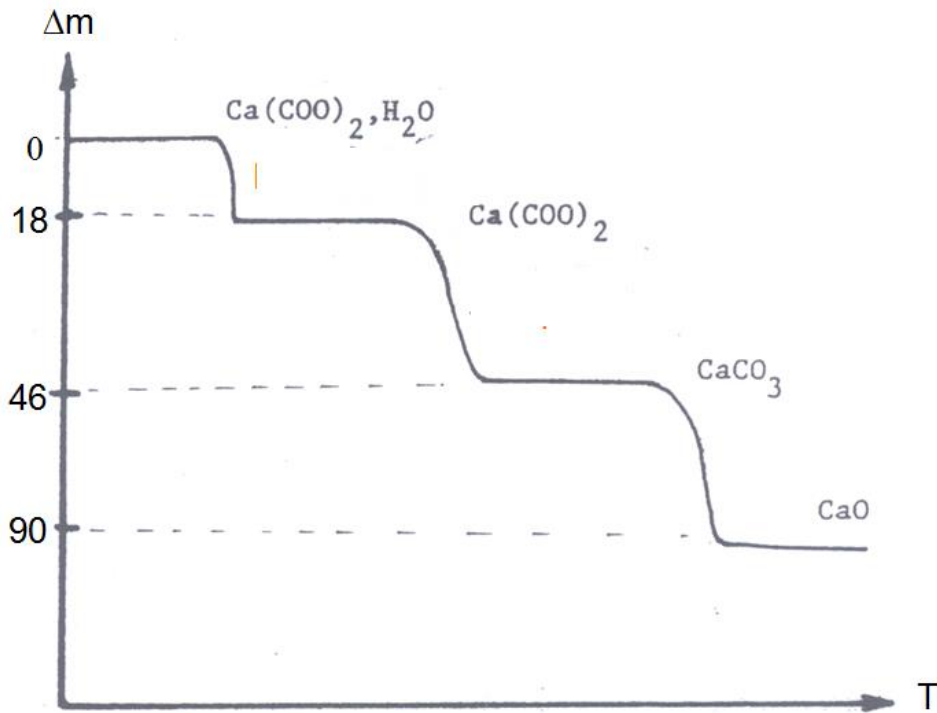


La thermogravimétrie est une méthode quantitative.

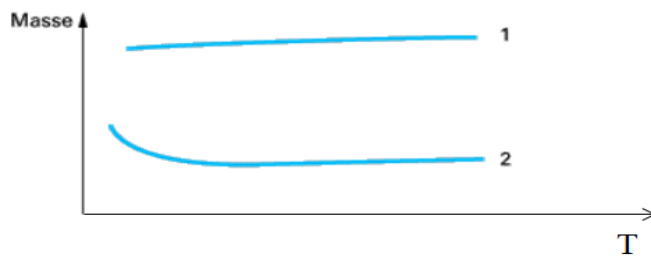
Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de masse d'environ 10^{-6} g.

Précision de 0,5 à 0,1 % selon la thermobalance employée.

Courbe expérimentale d'ATG obtenue avec l'oxalate de calcium hydraté

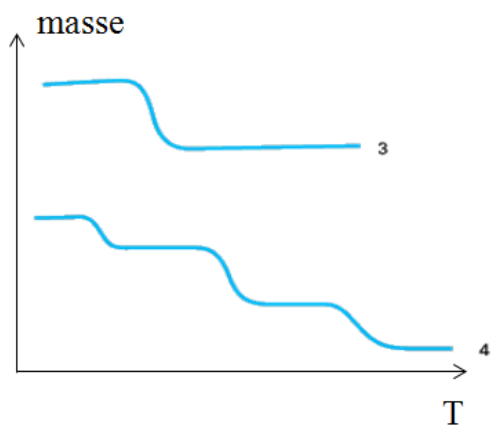


Familles de courbes TG qui peuvent être observées



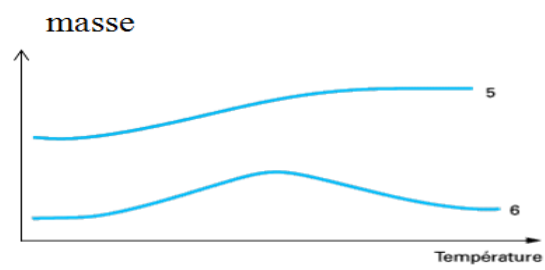
▪ Courbe 1 :

▪ Courbe 2 :



courbe 3 :

courbe 4 :



courbe 5 :

courbe 6 :

Principaux facteurs affectant les courbes obtenues par ATG

- La forme des courbes thermogravimétriques dépend comme en ATD, de la composition chimique de la substance étudiée, et aussi d'un grand nombre d'autres facteurs (appareil, environnement) comme dans le cas de l'ATD ou de la DSC.

- Facteurs de perturbation supplémentaires:
 -
 -
 -
 -
 -
 -

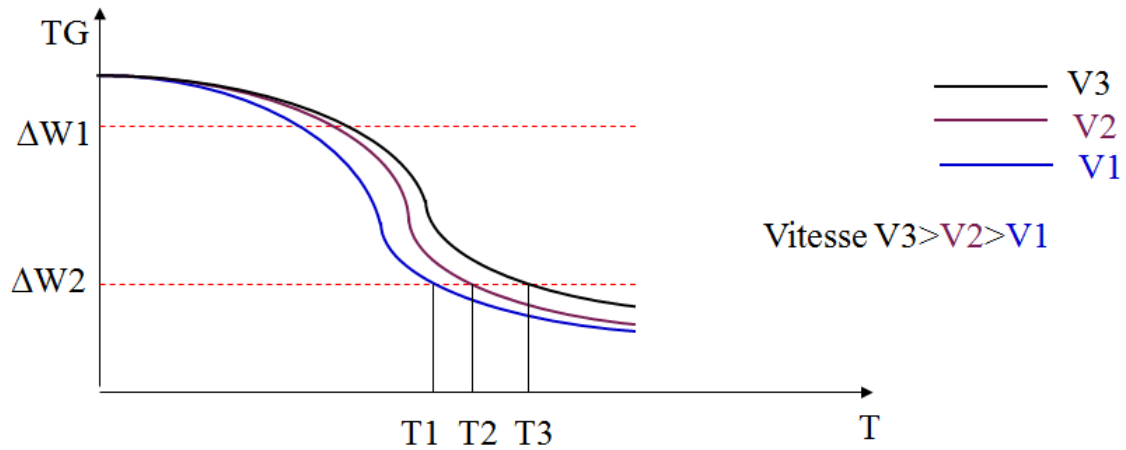
Interprétation cinétique d'une courbe ATG

- Equation de vitesse de décomposition :
 - A: facteur de fréquence
 - Ea : énergie d'activation
 - n: ordre de la réaction
 - W : masse de l'échantillon

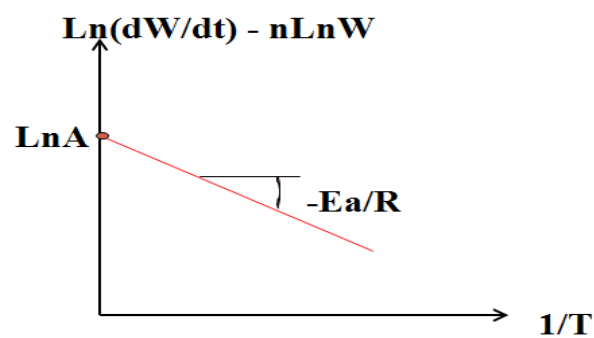
- En prenant le Ln de l'équation (I) on obtient :

- En réalisant deux enregistrements à vitesse de chauffage constante, sur un échantillon de masse différente on obtient :

En réalisant différentes mesures à des vitesses de chauffage différentes, on obtient différentes vitesses de perte de masse et plusieurs valeurs de la température pour une perte de masse donnée.

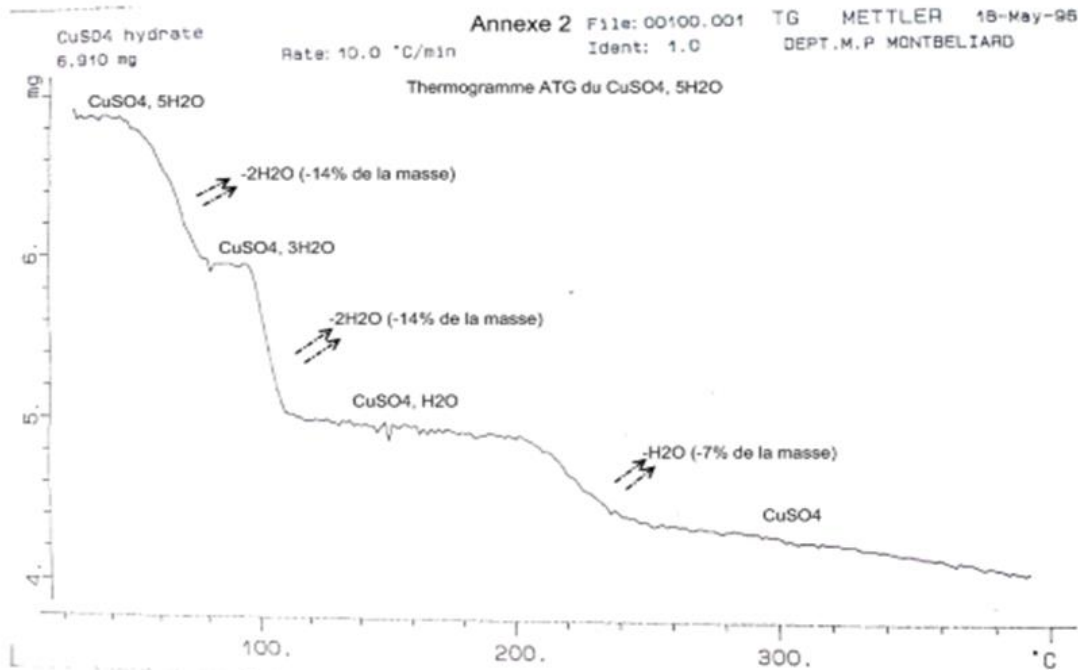


➤ Pour déterminer A et E_a , il suffit de tracer $\ln(dW/dt) - n\ln W$ en fonction de $1/T$



L'utilisation de ces méthodes est délicate et n'est valable que pour des vitesses de chauffage raisonnables, afin de négliger les phénomènes de diffusion thermiques.

Etude de la déshydratation du sulfate de cuivre penta hydraté



Le thermogramme d'analyse thermogravimétrique du CuSO₄, 5H₂O

On voit sur cette représentation de la molécule de sulfate de cuivre penta hydraté que les molécules d'eau ne sont pas toutes liées au sulfate de cuivre de la même manière. On observe trois types de liaisons différents (covalentes, ioniques ou de van der Waals).

On peut donc supposer qu'il y aura au moins trois transformations différentes visibles sur le thermogramme (il est possible que d'autres transformations que l'évaporation de l'eau aient lieu).

D'après les masses molaires des constituants, on peut prédire les amplitudes des variations de masse à chaque transformation.

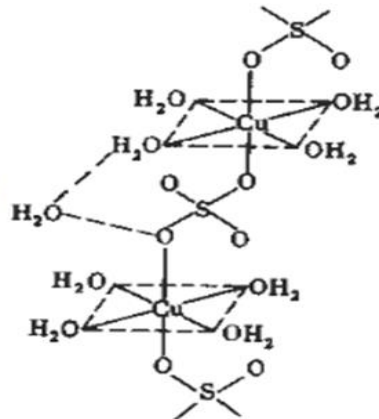
$$M(\text{CuSO}_4) = 250 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

Premier palier : perte des deux molécules d'eau les moins liées (Cu-O) \Rightarrow 14% de la masse initiale de l'échantillon s'est évaporée. On a relevé une variation de masse de 14% lors de la première déshydratation, ce qui correspond au modèle théorique.

Second palier : perte des deux molécule d'eau suivantes (Cu-O et H-O) \Rightarrow 28,8% de la masse initiale de l'échantillon s'est évaporée. On a relevé une variation de masse de 28,9% sur le thermogramme, ici encore, le résultat est fidèle à la théorie.

Troisième palier : perte de la dernière molécule d'eau \Rightarrow 36,6% de la masse initiale de l'échantillon s'est évaporée. On a relevé une perte de masse totale à la fin des trois déshydratations de 34,4%, ce qui correspond au taux d'hydratation du sulfate de cuivre analysé. Le produit commercial présente donc un défaut d'hydratation de 7% par rapport au modèle théorique.



Limite de l'analyse thermogravimétrique

→

→

→

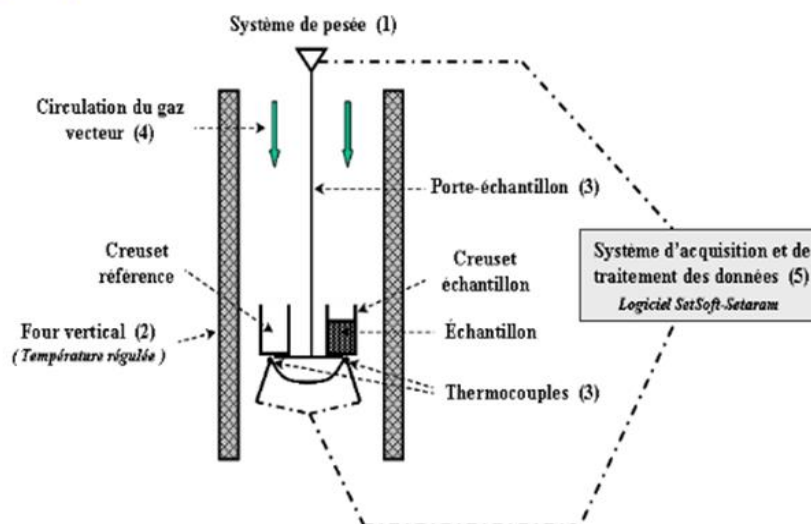
Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

Principe - Appareillage

- L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse d'un phénomène par **différentes techniques expérimentales**. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des **informations complémentaires** avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.
- Les appareils permettent d'obtenir simultanément, les courbes d'ATD, TG, ainsi que les courbes dérivées DTG. Ces dernières donnent le flux de matière mis en jeu : dm/dt
- Ces techniques permettent notamment de déterminer les chemins réactionnels, les enthalpies et les vitesses de réaction, d'adsorption/désorption, de changement d'état, etc...

Exemple de Couplages

Schéma de principe : ATG/ ATD ou ATG/ DSC



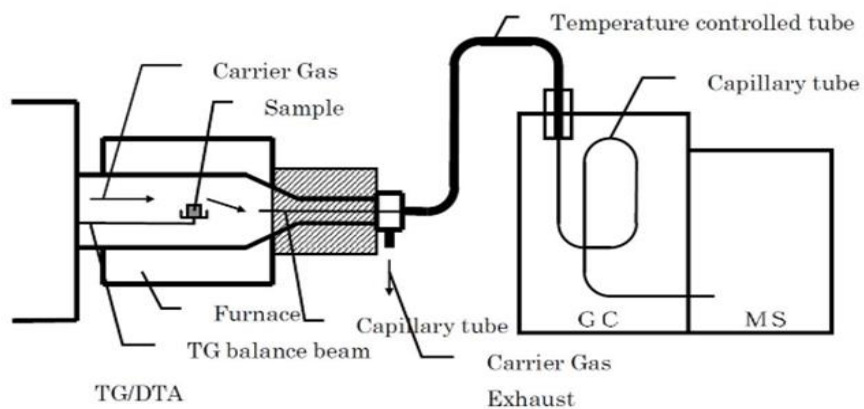
Dispositif d'analyse thermique ATD-ATG couplées

Couplages de l'analyse thermique

- On peut coupler l'analyse thermique avec d'autres techniques permettant l'analyse des gaz produits lors du chauffage (EGA, Evolved Gas Analysis) :

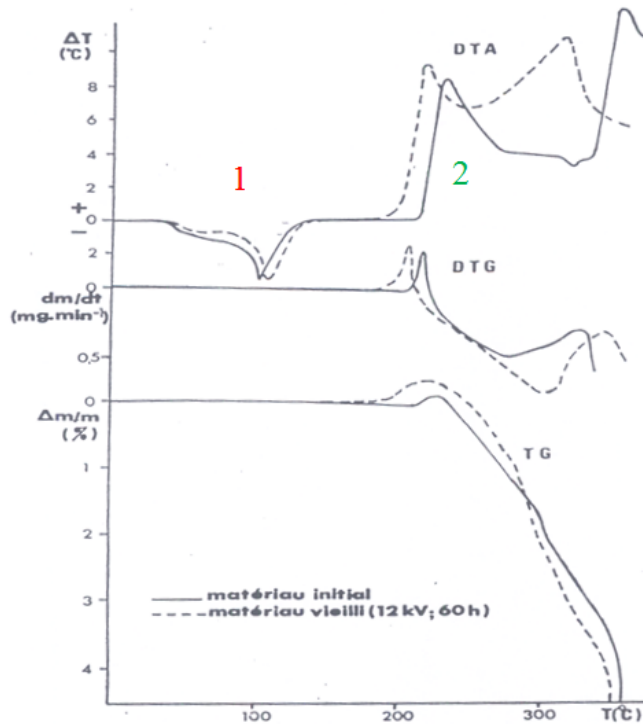
Couplage TG-MS

- Analyse des gaz par spectrométrie de masse :

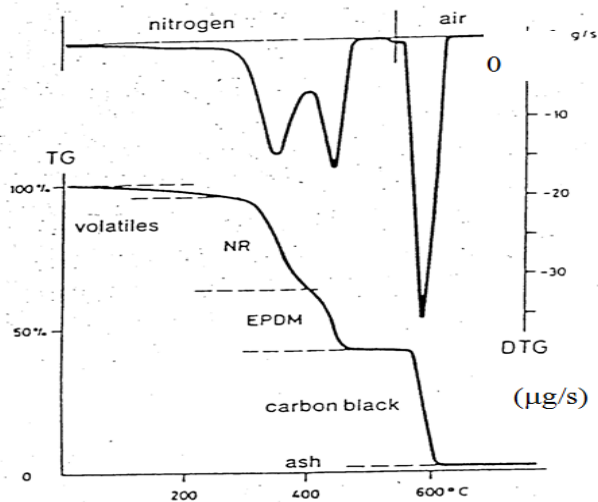


Etudes de courbes ATD-ATG

Expl 1 : ATD-ATG d'un polyéthylène contenant un additif de mise en oeuvre



Expl 2 : Courbes TG et DTG d'un mélange de caoutchouc



Conditions :

Vitesse de chauffage 30°C/min.

Azote de 25 à 550°C; 200 mL/min

Air de 550 à 800°C ; 200 mL/min.

Pertes de masse:

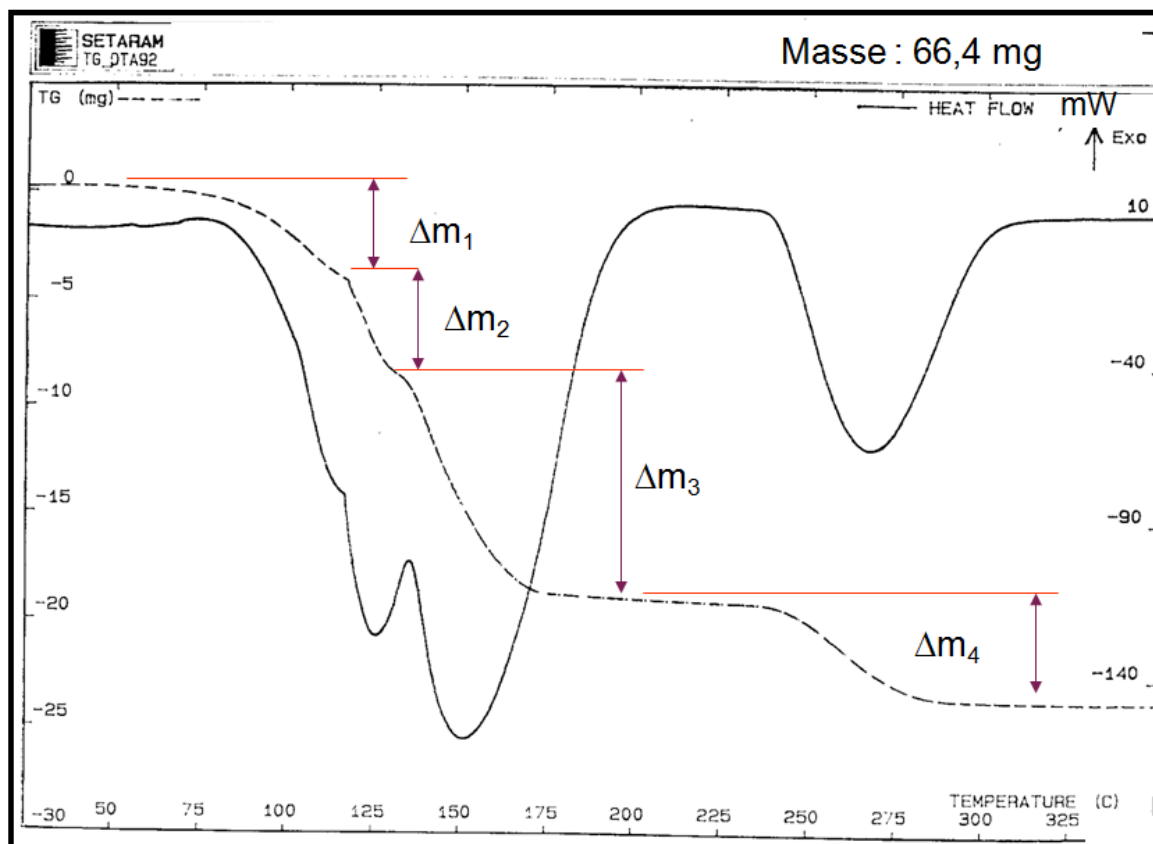
Composés volatils 3,1%

Caoutchouc naturel 32,7%

Terpolymère (EPDM) 21,6%

Suie et cendres 2,2%

Expl 3 : Courbes ATD-ATG obtenues pour un échantillon de $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



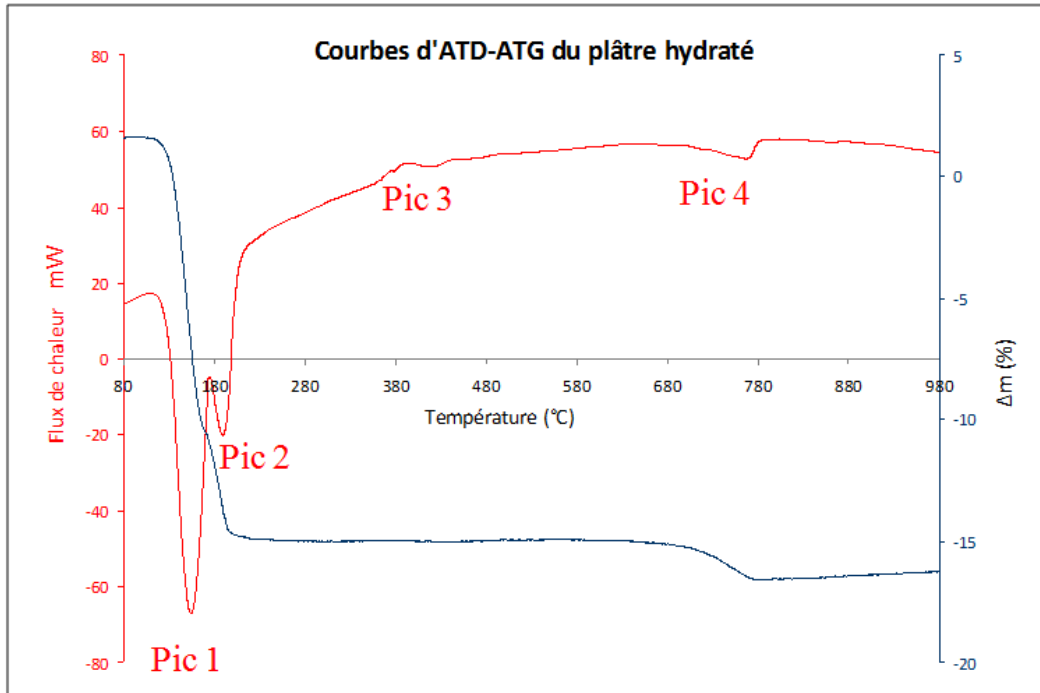
Calcul de x : $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Expl 4 : Etude d'un plâtre industriel

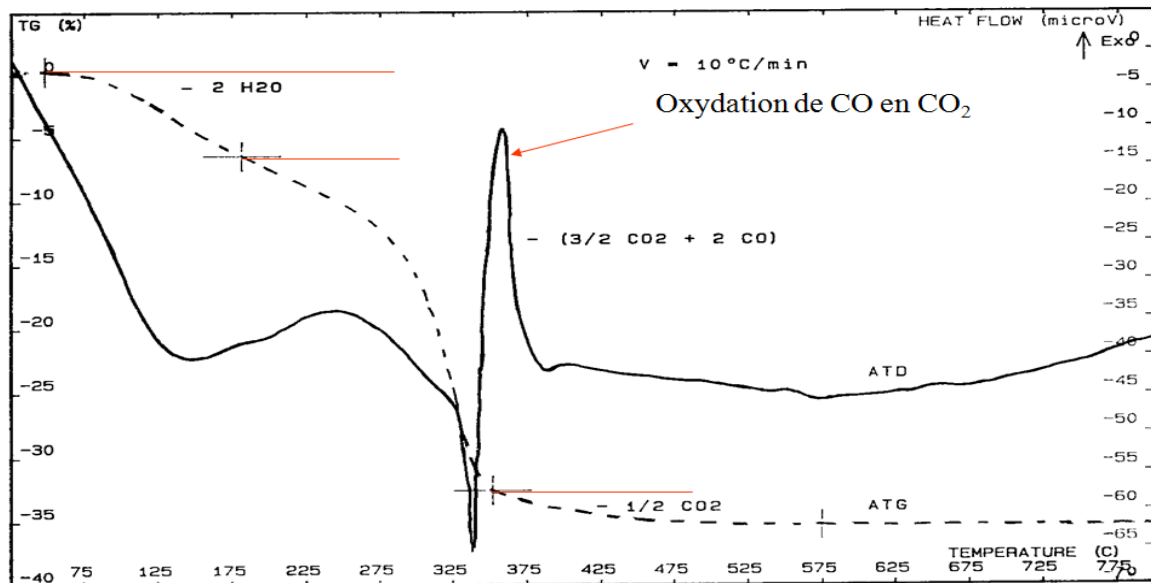
Plâtre hydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Déshydratation en 2 étapes : $-3/2$ moles d'eau puis $-1/2$ mole d'eau

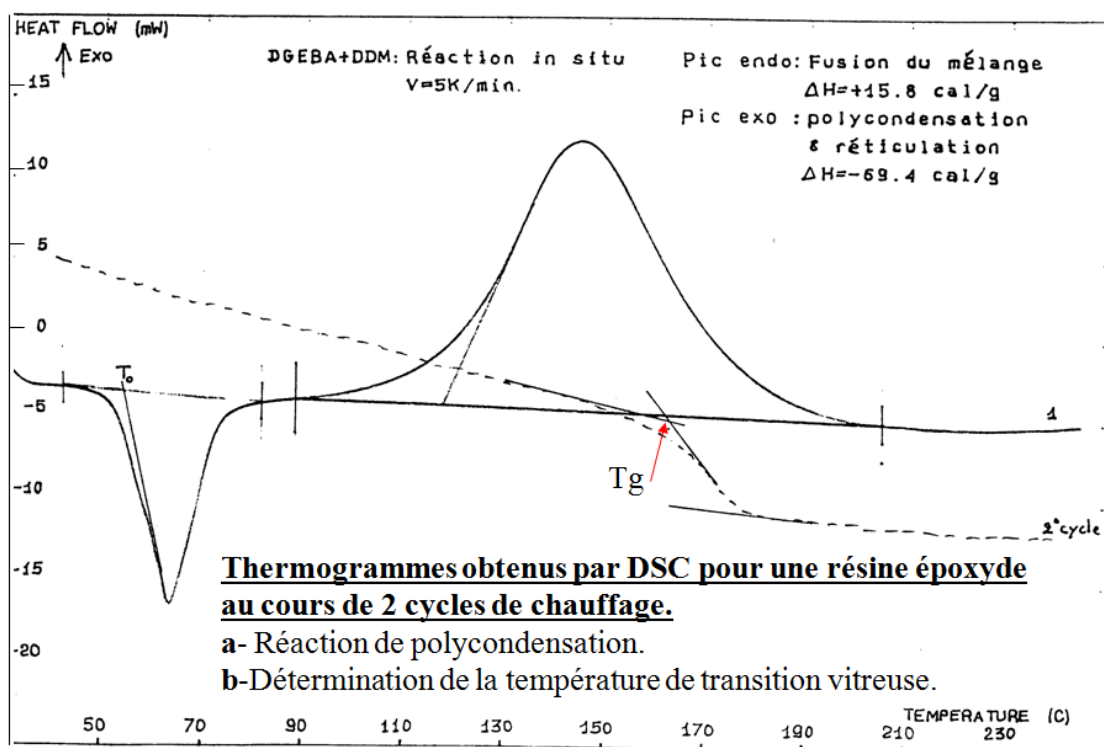
Impuretés : CaCO_3 , CaSO_4



Thermolyse par ATD-ATG du complexe $\text{Pb}[\text{Hf}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous air



Chaleur de réaction.



Polycondensation

Fusion des polymères semicristallins

- Dans le cas des polymères semi-cristallins, le pic endothermique obtenu au cours de la fusion est très large.

Ceci est dû :

d'une part à la **mauvaise conductibilité thermique du matériau**

d'autre part à la **distribution des lamelles cristallines** ; les lamelles les plus fines fondent à plus basse température.