

Caractérisation de matériaux par analyses Thermiques

Naturels

Matériaux

Synthétiques

Caractérisation

Composition

Fluorescence des rayons X

Spectroscopie d'absorption atomique

Analyse chimique

Analyses Thermiques

ATG

ATD

DSC

Dilatométrie

DIFFERENTES

**Méthodes
spectroscopiques**

DRX

RMN

Autres ...

Analyse Physique

MEB

MET

EDX

Autres ...

Méthodes d'analyses thermiques

L'appellation « **analyse thermique** »

= un ensemble de techniques qui mesurent la dépendance avec T° des paramètres pour n'importe quelle **propriété physique** d'une substance.

L'**analyse thermique** signifie l'analyse d'un **changement de la propriété d'un échantillon**, changement lié à une variation imposée de la température.

La $T^\circ\text{C}$ varie linéairement avec le temps

Grandeurs physiques mesurées :

Une des variables d'état de l'échantillon : T , m , V , ... utilisée pour déterminer :

** une caractéristique : **ΔH , C_p , $\Delta \ell$, ...**

** un changement d'une caractéristique (**composition, structure, cristallisation, ...**)

Quand les matériaux sont soumis à un chauffage, ils subissent un certain nombre de changements d'état (*composition structure, propriétés,...*)

→ Les résultats dépendent :

- des conditions opératoires : (*vitesse de chauffage, atmosphère, pression,...*)
- des caractéristiques de l'échantillon : (*masse, volume, mise en forme ...*)

L'analyse thermique → Effet de la température sur la matière

Propriété mesurée	Technique utilisée
Masse Δm	ATG (TGA) <i>Analyse ThermoGravimétrique</i> <i>Déshydratation, décomposition, pyrolyse,...</i>
Chaleur ΔH	ATD (DTA) et DSC <i>Analyse Thermique Différentielle</i> <i>Calorimétrie Différentielle à Balayage</i> <i>Fusion, cristallisation, transition de phases, oxydation, chaleur spécifique, ...</i>
Longueur $\Delta \ell$	Dilatométrie <i>Analyse Dilatométrique</i> <i>Dilatation, expansion, transition de phase,...</i>

Vue la complexité des substances analysées (polymères, substances de l'industrie alimentaire, etc.) et de leur transformation plusieurs technique sont souvent simultanément. Par exple, le couplage entre **ATG** et **ATD** ou bien **ATG** et **DSC**.

L'interprétation des mesures obtenues par ces méthodes thermiques est facilitée par ce couplage, les analyses étant effectuées simultanément à partir d'un même échantillon.

Mais aussi d'autres **analyses complémentaires** sont souvent envisagées (**diffraction X**, **Fluorescence X**, **MEB**, **MET**,

L'analyse thermique peut être simple ou différentielle selon que :

- la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée **directement**  **ATG**

- ou **différentielle** par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence  **ATD**

C'est une méthode destructrice pour l'échantillon

car

- * un broyage fin du matériau, est indispensable.
- * Puis il est, en général, décomposé par l'action de la T



Ces techniques sont utilisées pour plusieurs études telles que :

- *contrôle de la pureté d'un composé, de sa composition, de sa stabilité, du taux d'humidité, de son polymorphisme, des constantes thermochimiques.....etc..*
- *analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.*

Méthodes thermiques

Technique	Abréviation	Propriété
Analyse thermique différentielle	ATG	Variation de la masse
Analyse thermogravimétrique	ATD	Flux thermique
Calorimétrie différentielle à balayage	CDS	chaleur
Analyse thermomécanique	ATM	Changement de dimensions (volume longueur)

METHODES D'ANALYSE THERMIQUES

- Analyse Thermique Différentielle (ATD)
- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Introduction

L'analyse thermique désigne toute **technique de mesures** où le **changement d'une propriété d'un échantillon** est **liée à une variation de température imposée**.

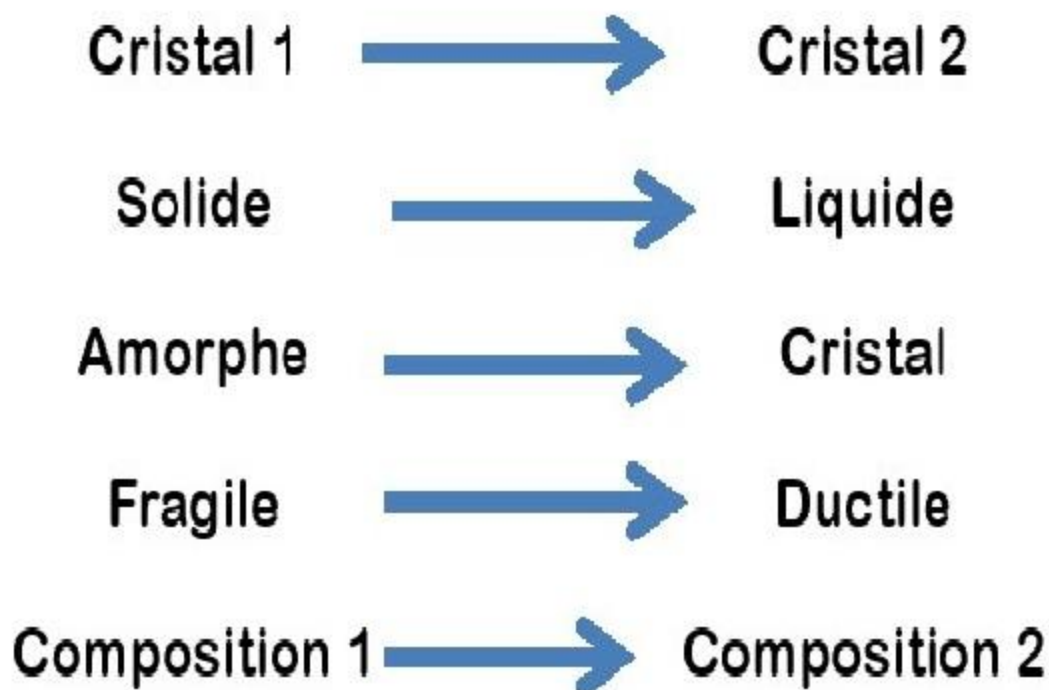
Il s'agit de l'étude de l'évolution des propriétés des systèmes physico-chimiques en fonction de la température. Cette évolution met en jeu de l'énergie thermique.

Les effets observés sont en général caractéristiques de la substance étudiée et en relation directe avec son état thermodynamique.

L'analyse thermique

l'étude des changements d'état d'une substance en fonction de la température

Quand les matériaux subissent une chauffe, ils subissent un certain nombre de changements:



Propriété mesurée

Technique

Différence de Température

Analyse Thermique
Différentielle (ATD)

Masse

Analyse ThermoGravimétrique
(ATG)

Dimension

Analyse ThermoMécanique
(ATM)

Chaleur

Analyse calorimétrique
Différentielle à Balayage (DSC)

Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Principe, Appareillage

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon et une référence, tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou refroidissement généralement linéaire.

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

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique ($\Delta T < 0$ et $\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta T > 0$ et $\Delta H < 0$) selon la nature de la transformation considéré.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) (differential thermal analysis (DTA))

L'ATD a été imaginée par
Roberts-Austen en 1899

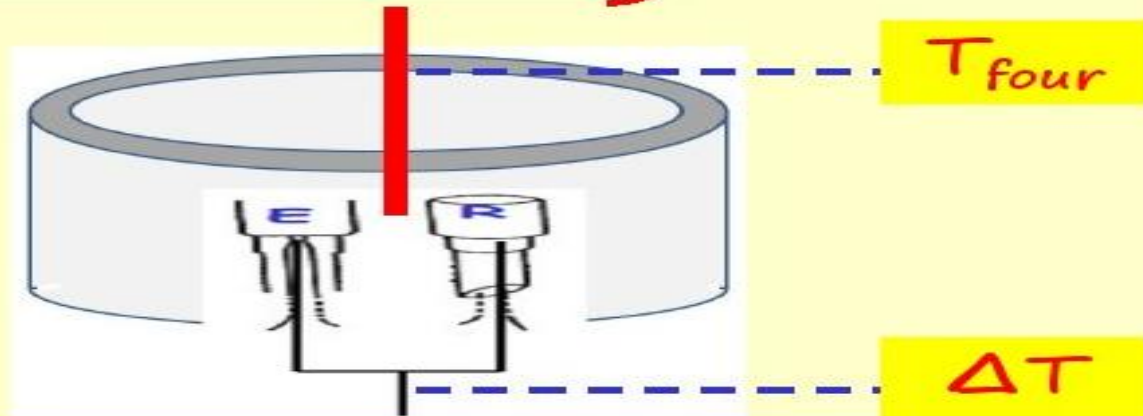
Son principe consiste

- * à chauffer dans une **four** : $T^{\circ}\text{C}$ programmée et atmosphère contrôlée

- * un **échantillon actif E**

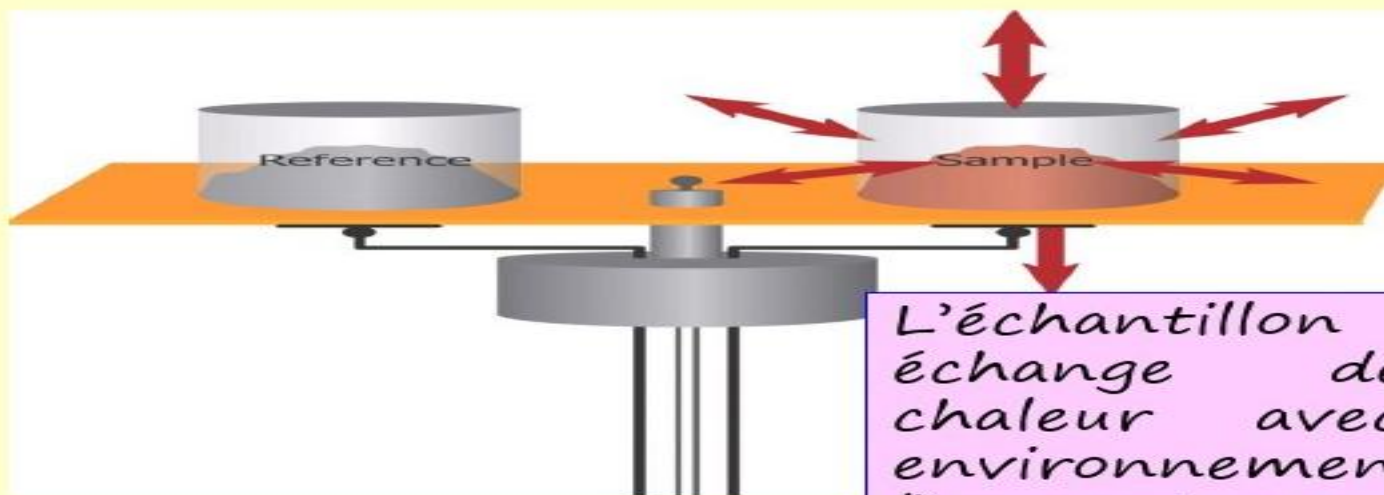
- * et un **échantillon témoin R**
(inerte thermiquement et chimiquement),
Alumine **$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** (en général)

disposés
symétriquement
dans le four



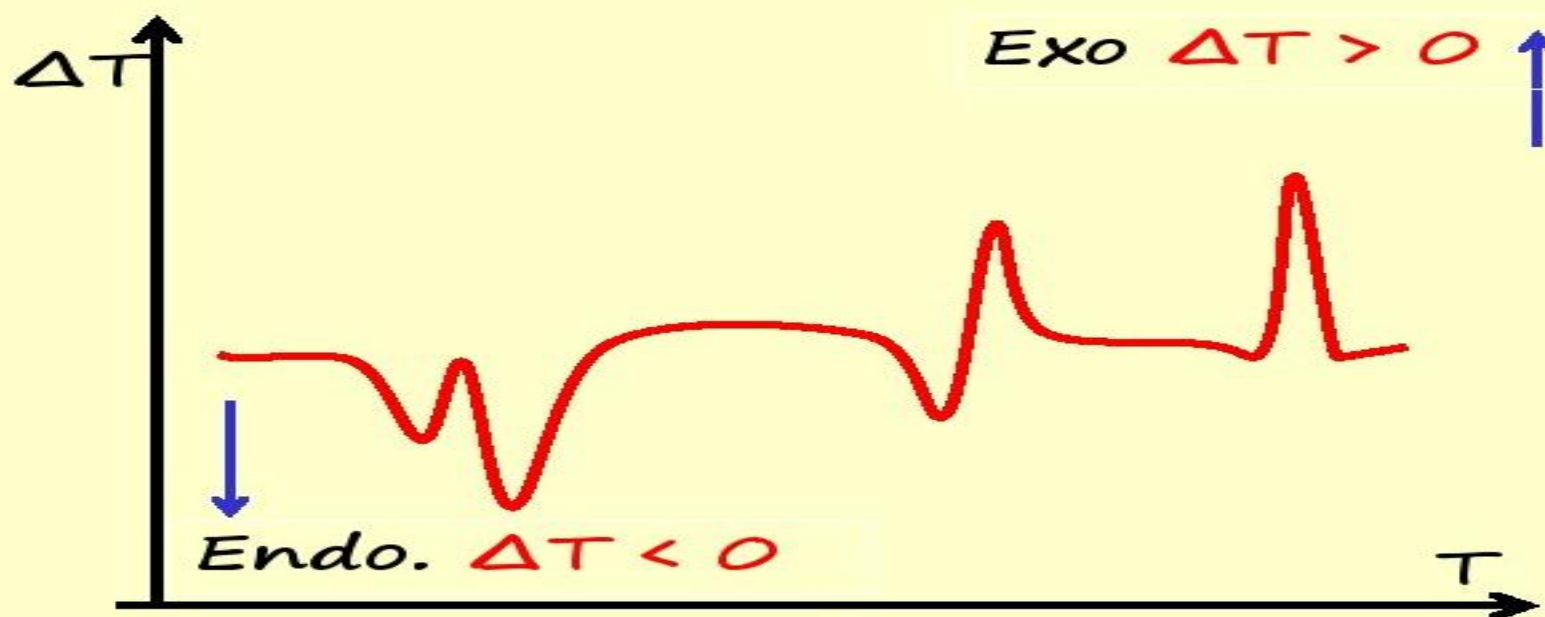
Et on mesure :

$$(\Delta T) = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{témoin}} = f(T_{\text{four}})$$



L'échantillon échange de la chaleur avec son environnement que l'on peut quantifier

Courbe type obtenue par ATD



L'analyse thermique différentielle

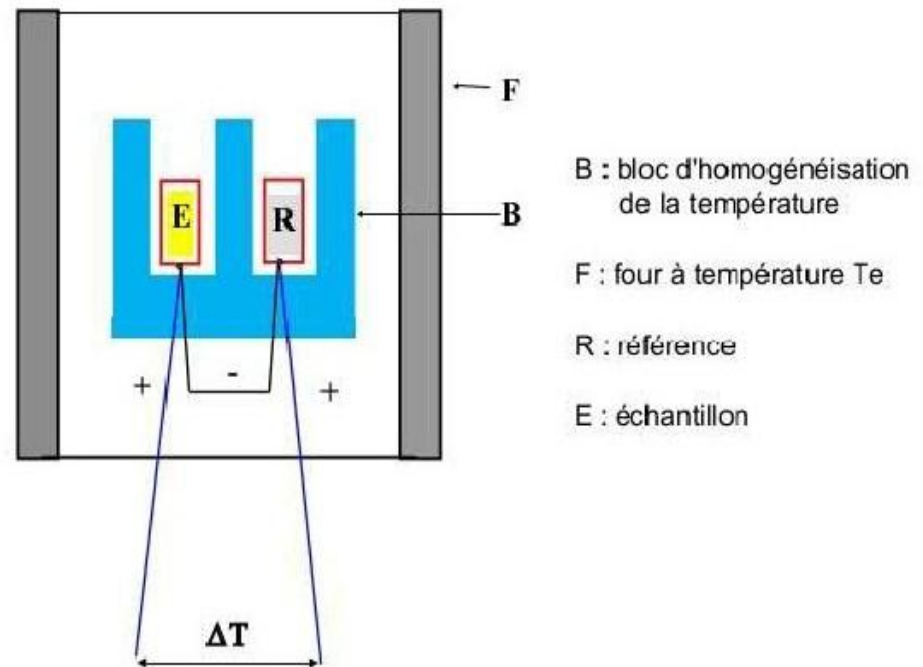
L'analyse thermique différentielle (ATD): permet de suivre la variation de température d'un échantillon par rapport à un corps témoin inerte de référence.

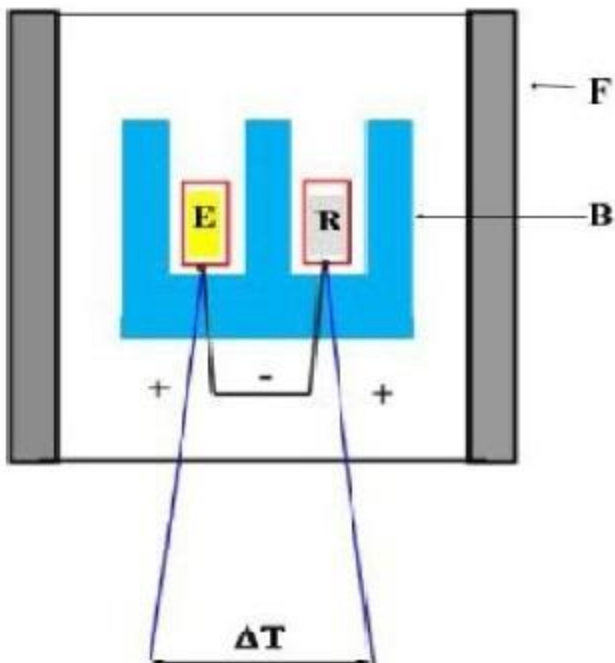
La référence est inerte (c'est-à-dire ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considérée).

Principe de la méthode

1- L'échantillon et la référence sont soumis à la montée de la température .

2- Quant l'échantillon subit un changement de phase sa réponse en température va varier par rapport à la référence.



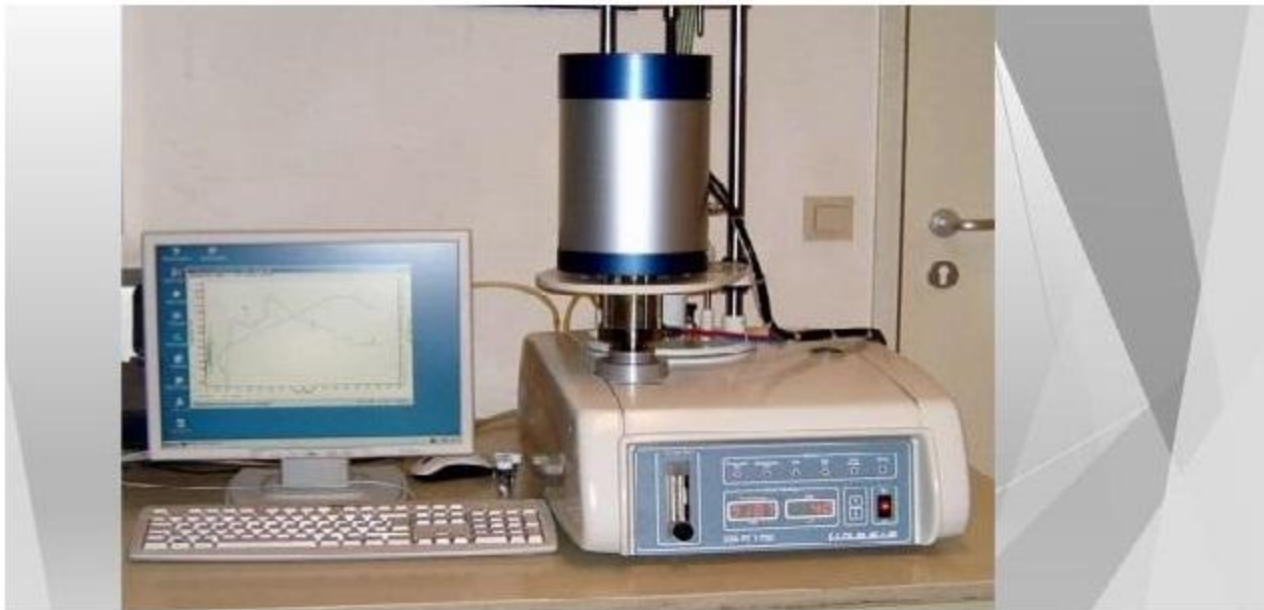


B : bloc d'homogénéisation
de la température

F : four à température T_e

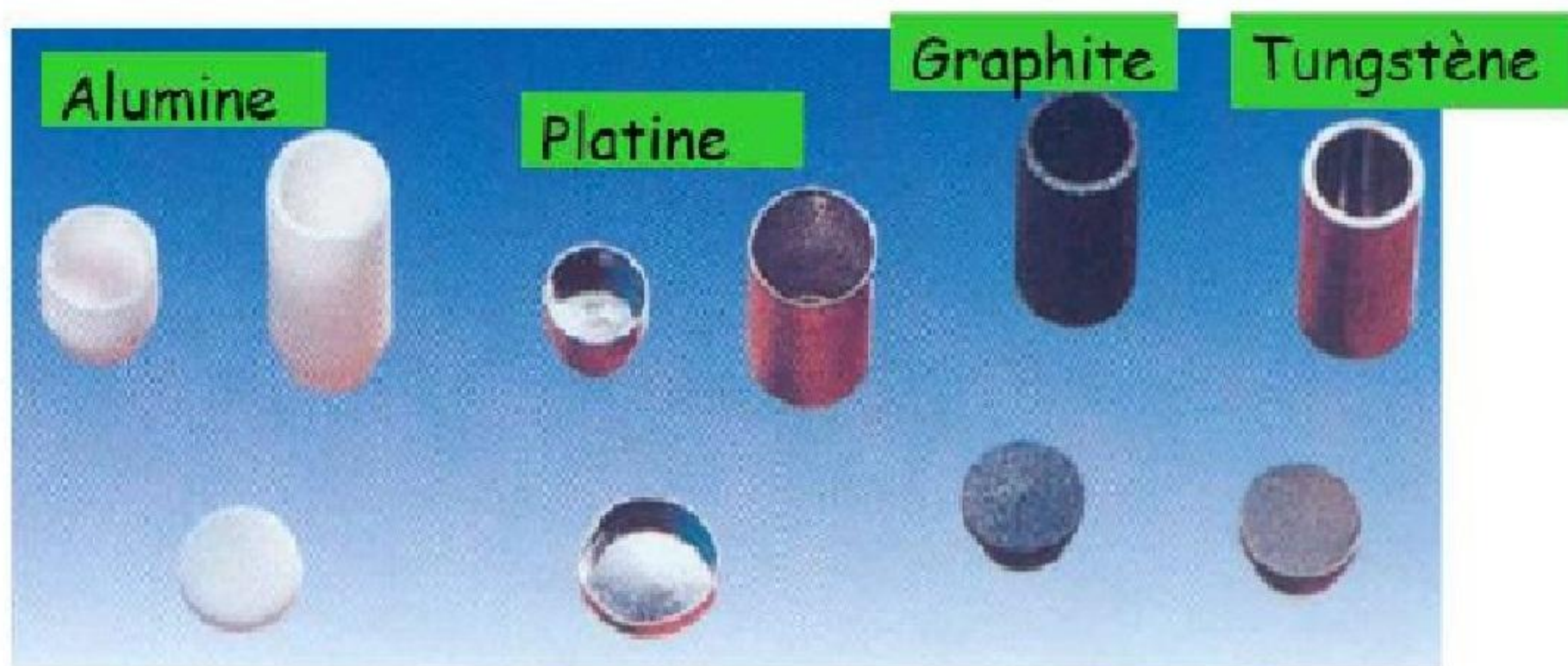
R : référence

E : échantillon



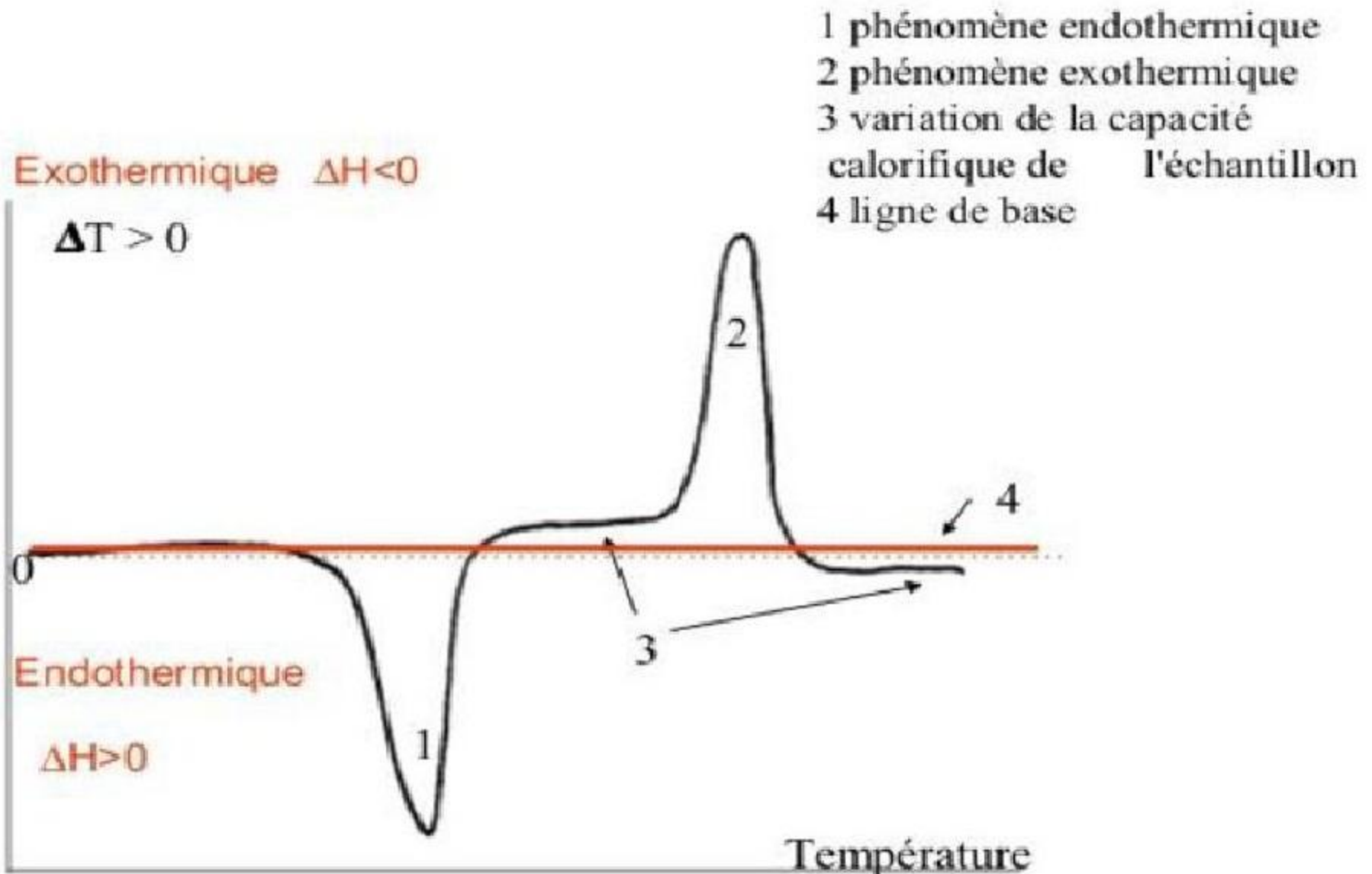
Exemples de creusets ATD

Creuset ouvert de volume variable
(20 à 100 μl)



Le creuset doit être bon conducteur de la chaleur

Courbe théorique type obtenu par ATD



Principe de la méthode

Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

Exothermiques pour la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation

Endothermiques pour la fusion, la déshydratation, les réactions de décomposition



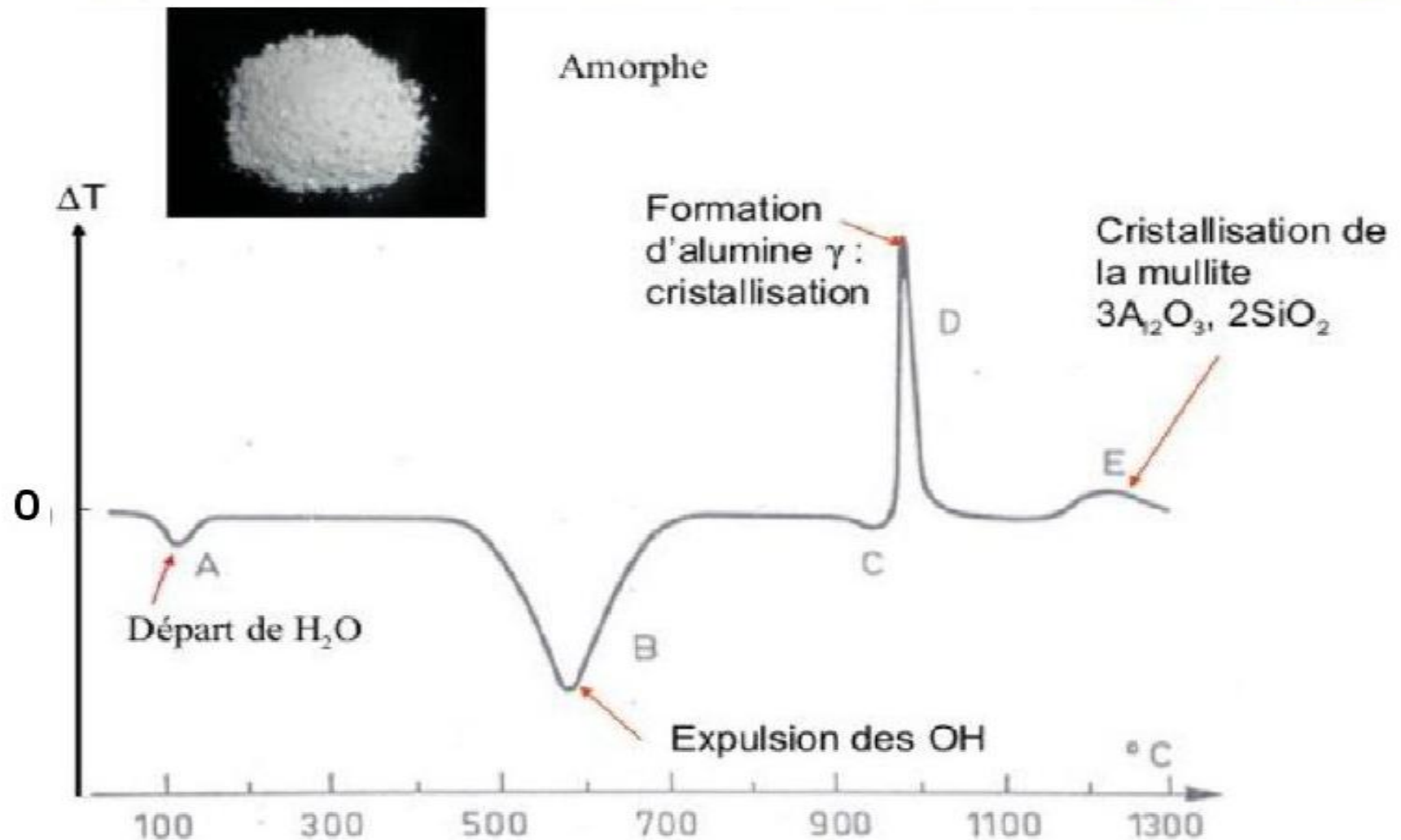
Quelques applications de la technique ATD

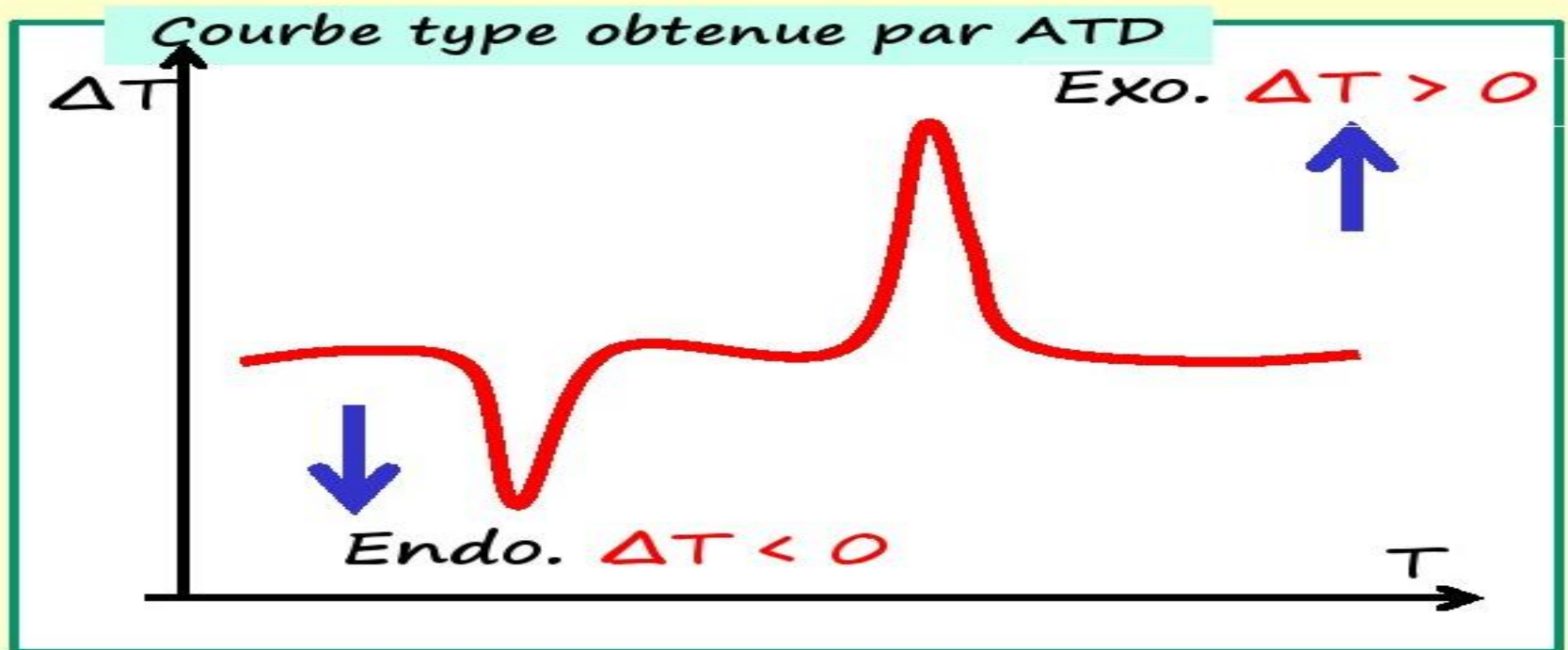
- ☐ Fusion et cristallisation
- ☐ Transitions de phase (transition vitreuse, ordre -désordre,...)
- ☐ Diagramme de phase
- ☐ Déshydratation et déhydroxylation
- ☐ Décomposition
- ☐ Oxydation, réduction

Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Exemple

Physionomie des courbes d'ATD des kaolins $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_3]$





On distingue **5 principales classes de transformations** impliquant des changements énergétiques et apparaissant sur les courbes d'ATD :

- décompositions (généralement endo),
- réactions avec un gaz actif (**endo. ou exo.**) suivant le cas **d'une oxydation** ou **d'une réduction**,
- réactions à l'état solide,
- Polymorphisme / Allotropisme ,
- fusion / solidification
- transition vitreuse, ...etc

Les courbes **ATD** sont influencées par les mêmes facteurs qui influencent les courbes **ATG** :

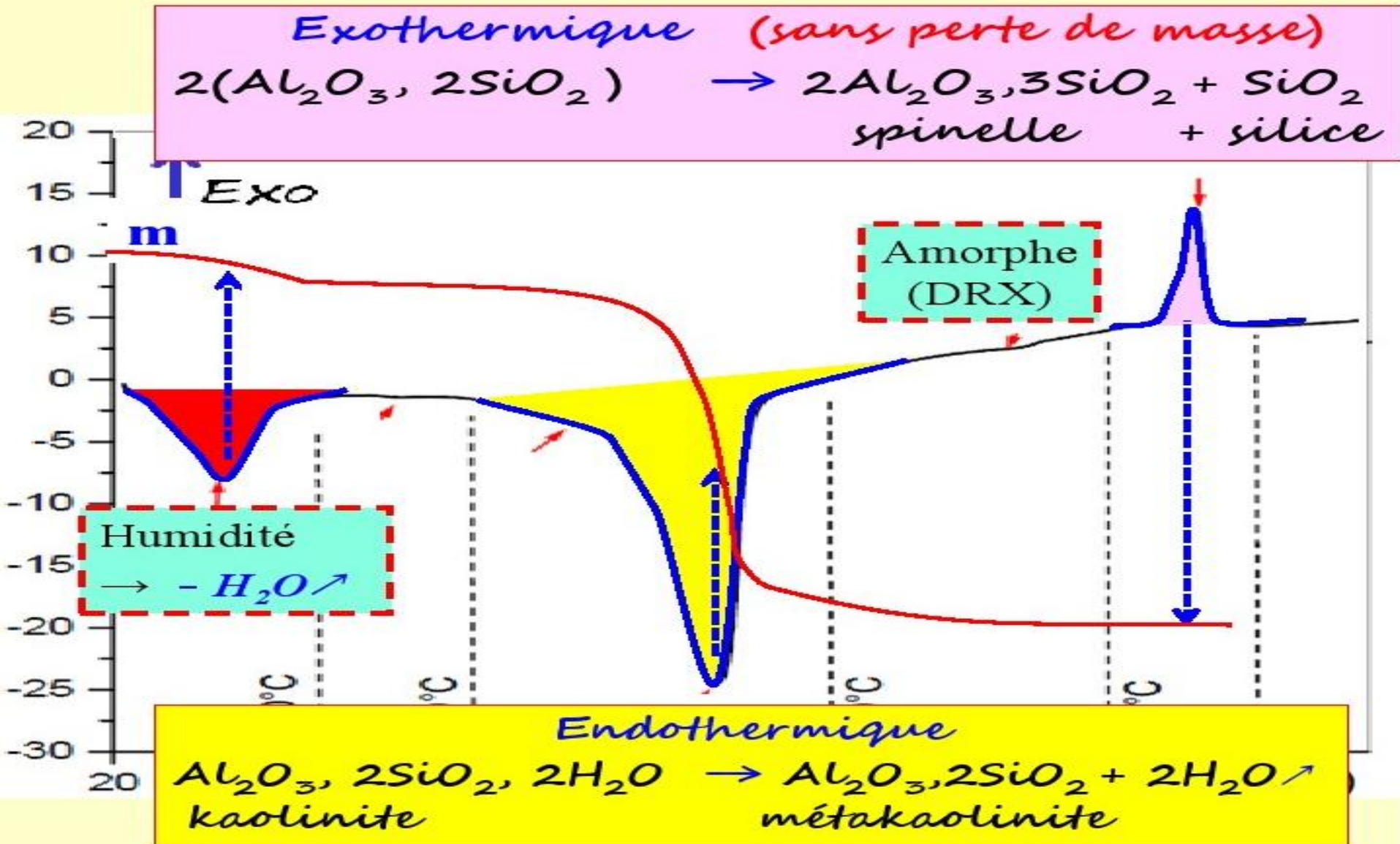
- Atmosphère (gaz et débit),
- Vitesse de chauffage
- Aspect de l'échantillon (massif ou pulvérulent)
-etc

Pour comparer des courbes ATD, il est conseillé de se placer dans les mêmes conditions expérimentales :

- matériau du creuset (nacelle),
- vitesse de montée en température,
- débit et nature gazeux
- masse de l'échantillon, granulométrie, ...etc

Les essais d'ATD sont très souvent pratiqués simultanément avec l'ATG

ATD de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
ou $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$

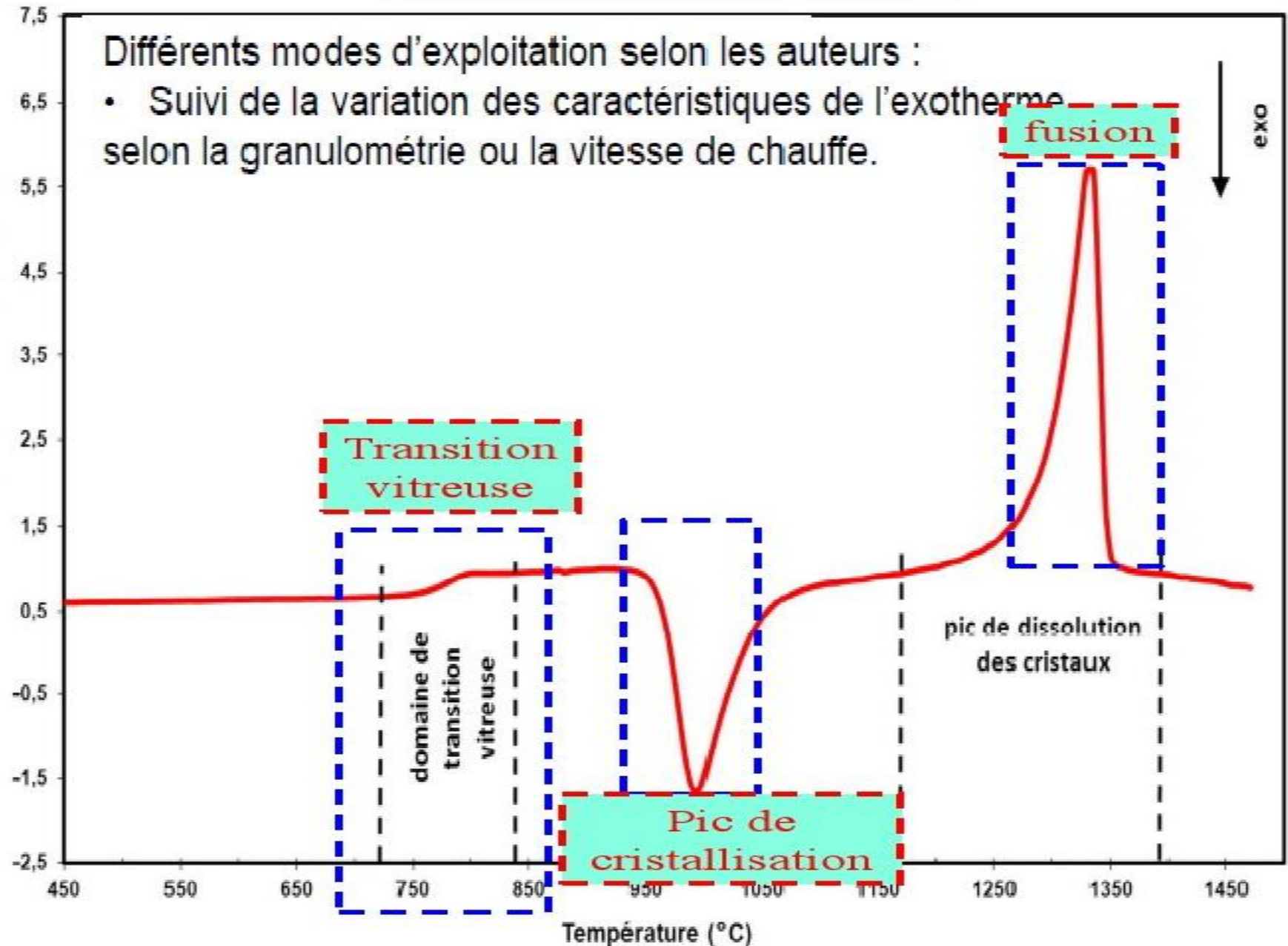


ATD d'un verre

Différents modes d'exploitation selon les auteurs :

- Suivi de la variation des caractéristiques de l'exotherme selon la granulométrie ou la vitesse de chauffe.

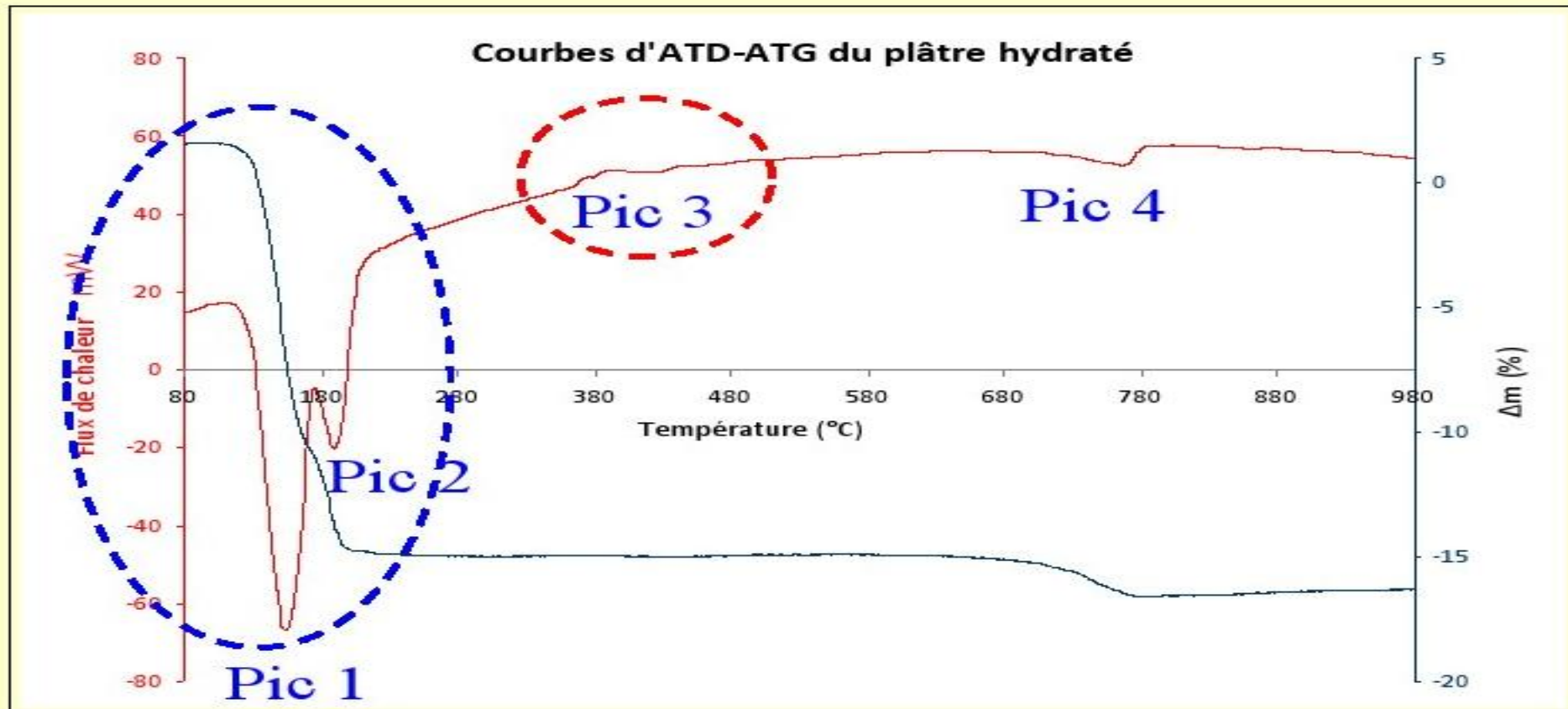
Equivalent C_p (J/g/K)



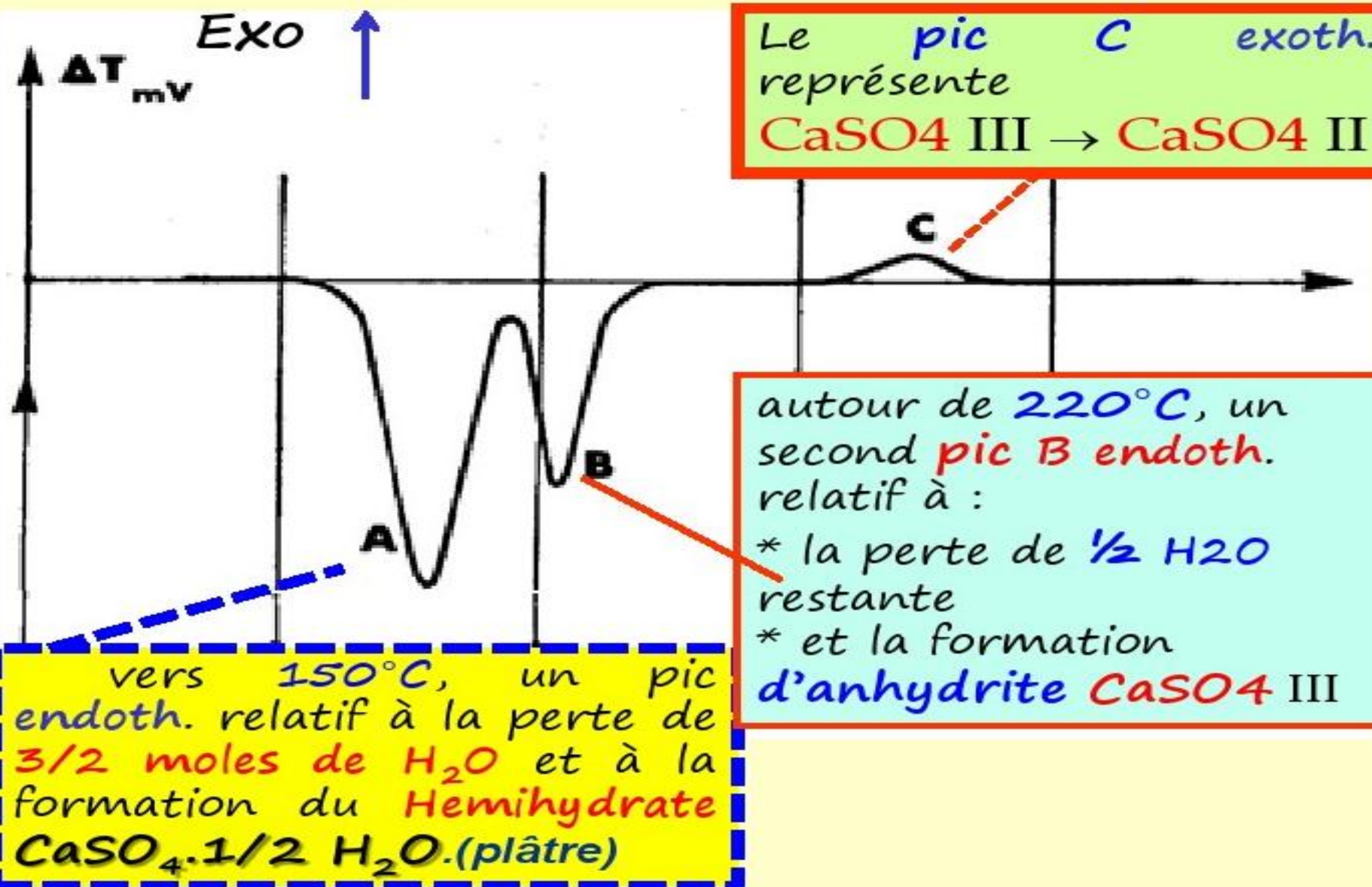
Décomposition d'un plâtre hydraté industriel (faux plafond)

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

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



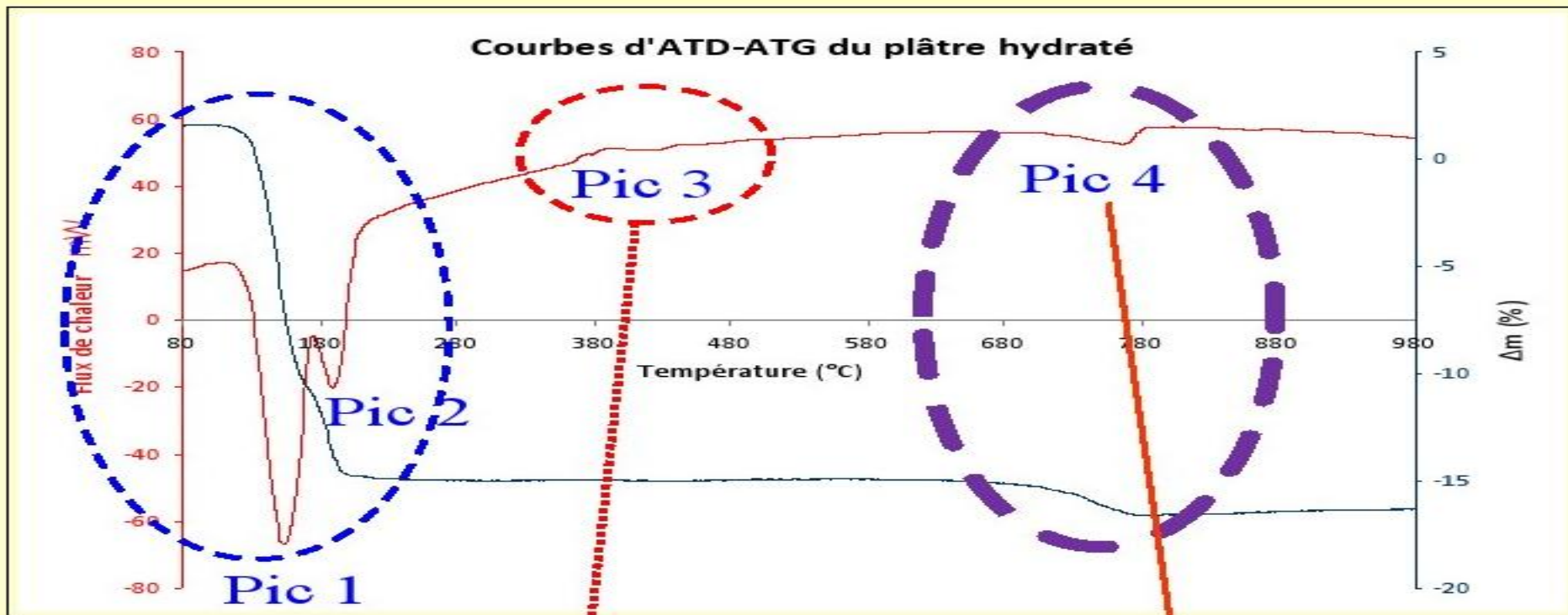
ATD du gypse pur



Décomposition d'un plâtre hydraté industriel (faux plafond)

* Plâtre hydraté = *gypse* : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Déshydratation en 2 étapes : -**3/2 moles d'eau**
puis -**1/2 mole d'eau**

* Impuretés : CaCO_3 , CaSO_4



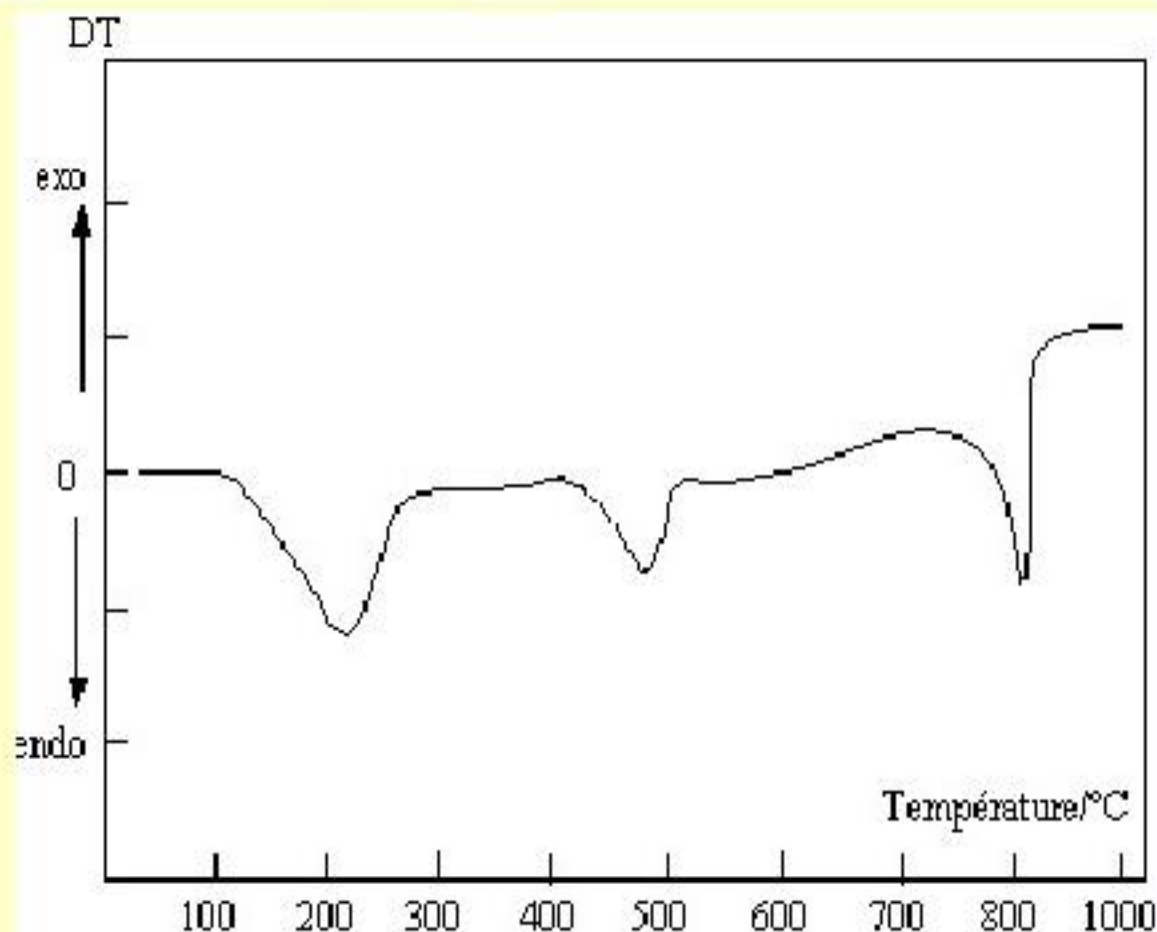
exo.
Anhydrite CaSO_4 III $\rightarrow$ CaSO_4 II
de structures différentes (DRX)

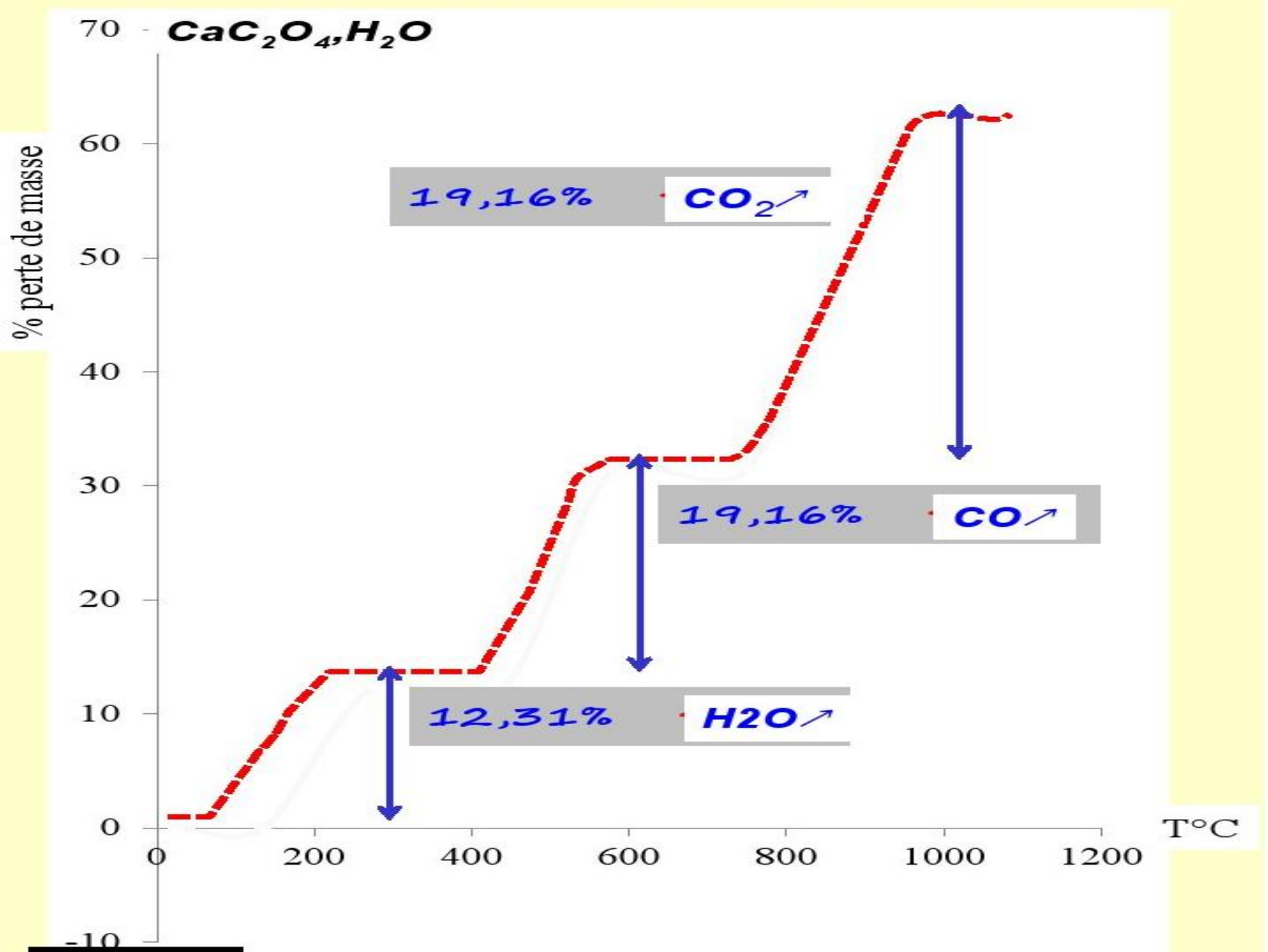
endo
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$

Courbe d'ATD influencés par la nature du gaz

Cas de l'oxalate de calcium monohydraté
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atmosphère :
Sous Argon

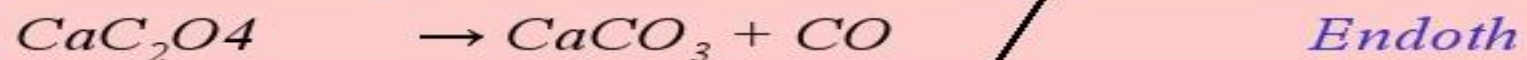
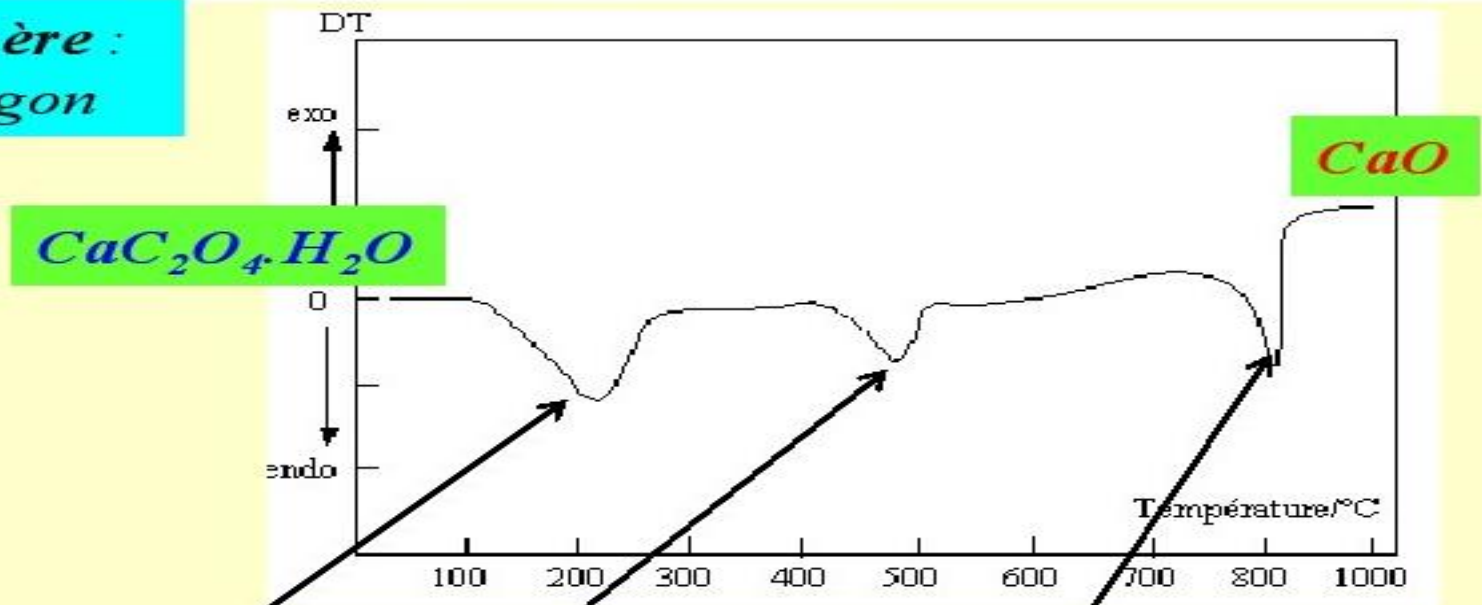




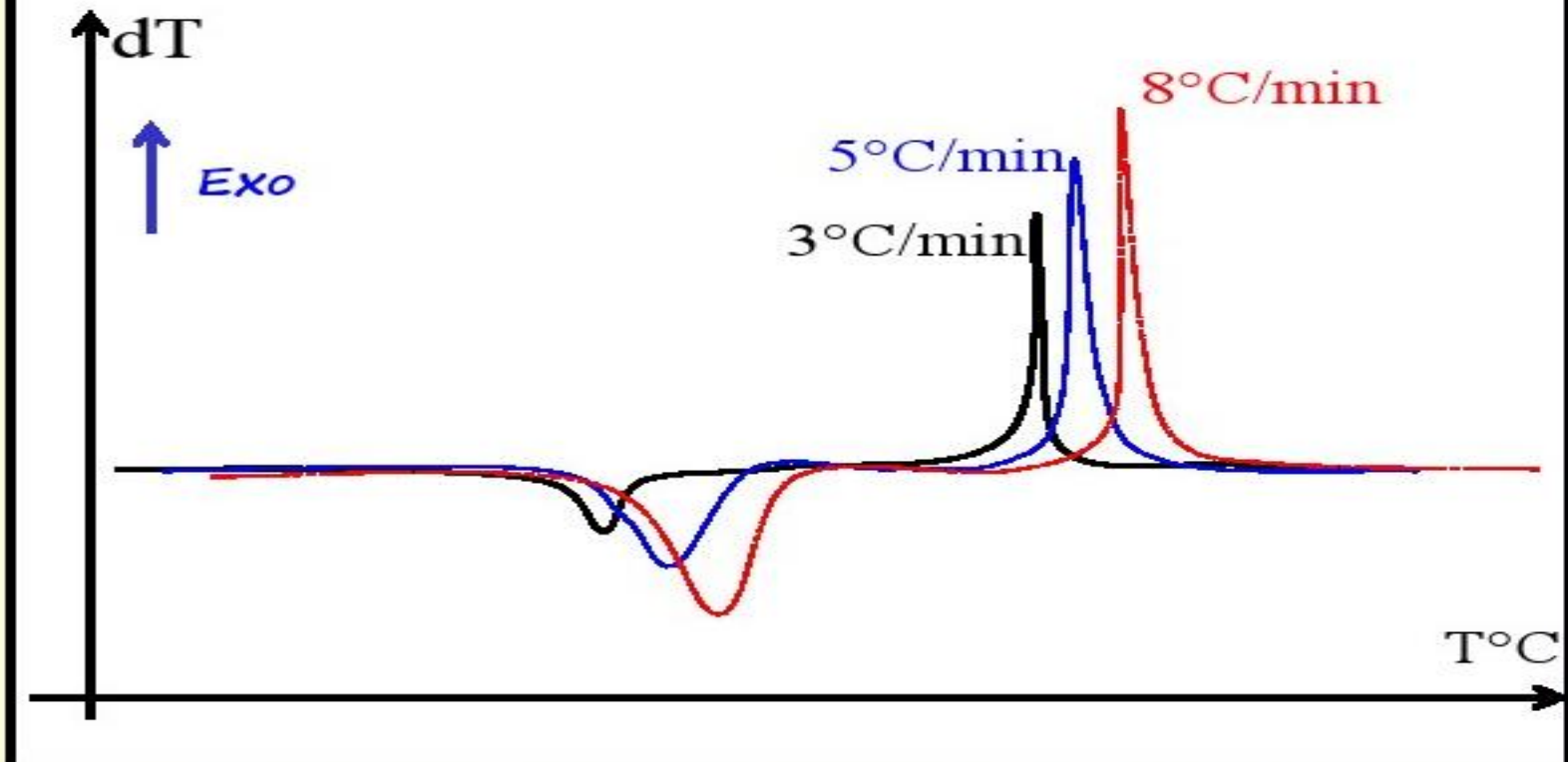
Courbe d'ATD influencés par la nature du gaz

Cas de l'oxalate de calcium monohydraté
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atmosphère :
Sous Argon

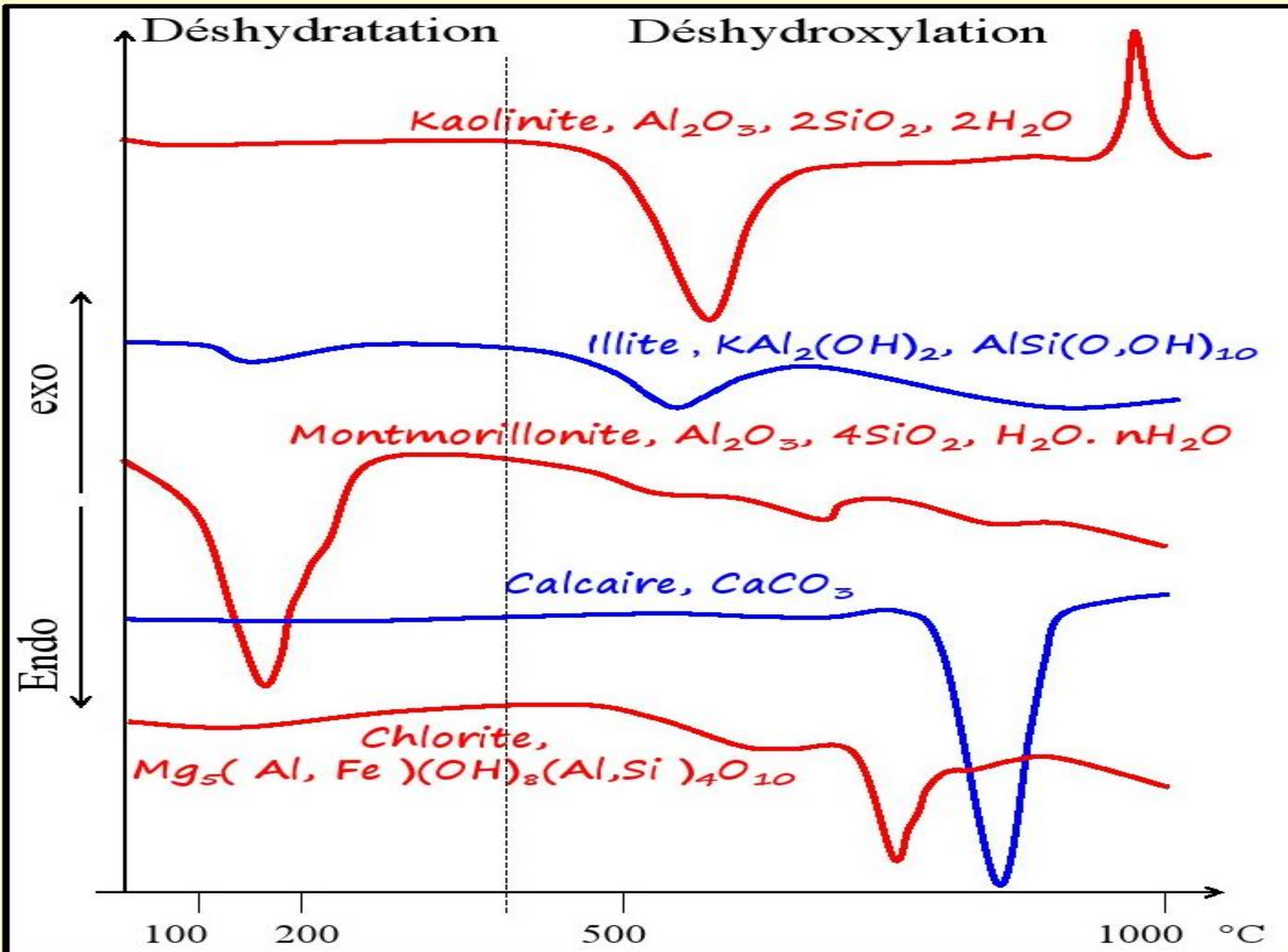


les courbes ATD de la kaolinite avec différentes vitesses de chauffe.



Tous les phénomènes thermiques (endo et exo) sont **décalés** vers les **hautes températures** et **augmentent d'intensité**

lorsque la **vitesse augmente de 3 à 8°C**
(même remarque pour l'ATG)



Eau de cristallisation $H_2O \rightarrow$ perte sous forme H_2O

Hydroxyde $OH^- \rightarrow$ perte sous forme H_2O

Carbonate $CO_3^{2-} \rightarrow$ perte sous forme CO_2

Oxalate $C_2O_4^{2-} \rightarrow$ perte sous forme $CO + CO_2$

Sulfate $SO_4^{2-} \rightarrow$ perte sous forme SO_3

L'analyse thermogravimétrique

la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte (émission de vapeur) ou un gain (fixation de gaz, oxydation....)

L'instrument s'appelle un analyseur **thermogravimétrique (ATG)** ou une **thermobalance**

Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Définition

L'Analyse Thermogravimétrique (**ATG**) ou Thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée.

Principe

L'**ATG** consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermobalance en fonction de la température (ou temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène)

L'**ATG** s'emploie le plus souvent dans l'étude des phénomènes tels que:

- Décomposition des polymères.
- Corrosion des métaux sous différentes atmosphères.
- Réactions chimiques des composés solides.
- Pyrolyse des huiles, des charbons, etc.
- Hydratation et déshydratation des solides.

L'**ATG** est le fait de quatre acteurs:

- L'échantillon
- La masse
- Le temps
- L'environnement

L'objectif: caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du matériau (polymère) et donc à la libération de gaz.

Paramètres extraits des Courbes ATG

- Pourcentage de charge
- Taux de dégazage et d'humidité
- Pertes ou gain de masse dues à des réactions chimiques
- Température de dégradation

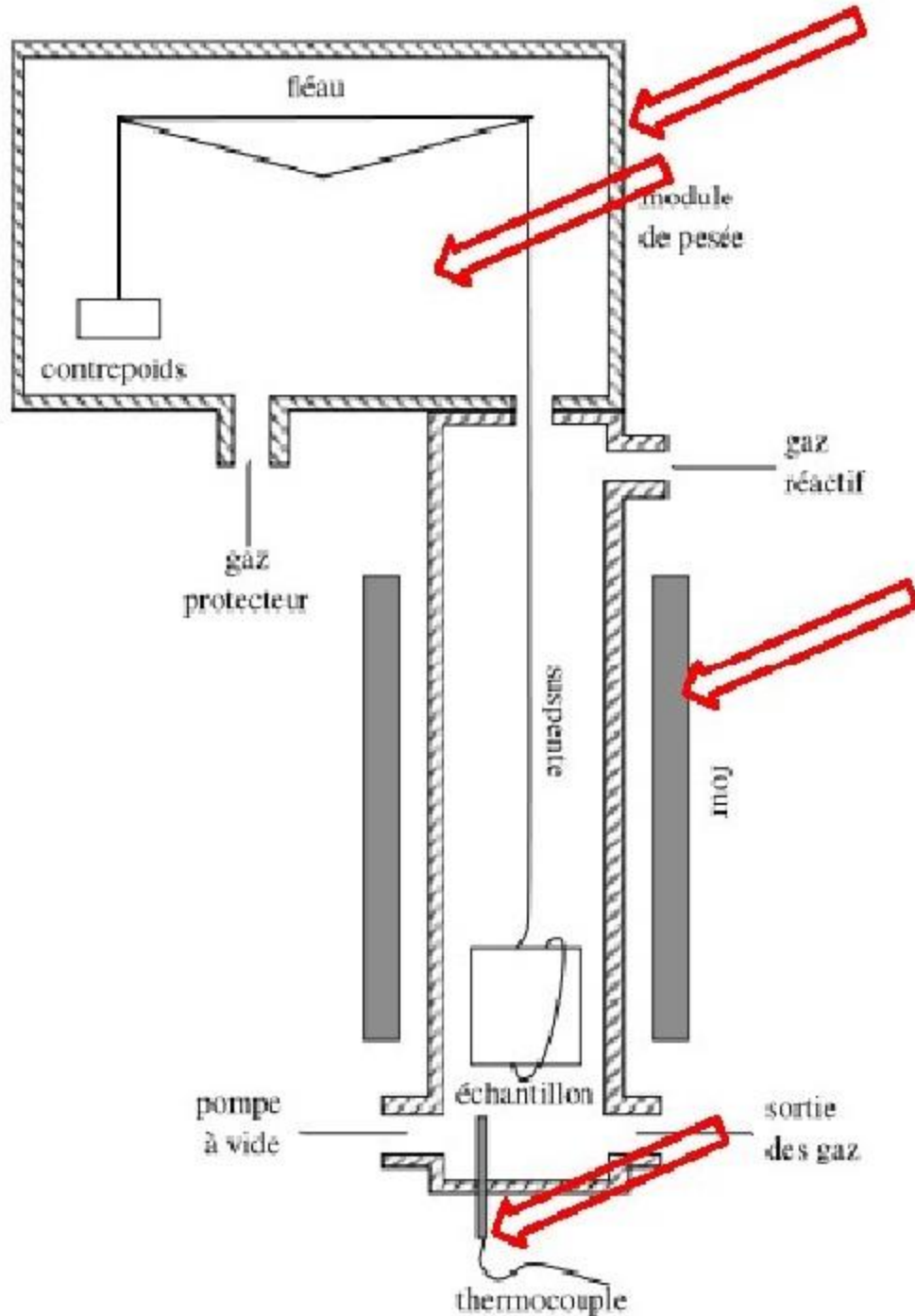
Application de ATG

- Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage de poids.
- Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage de poids.
- Caractériser la perte de poids d'un matériau vis-à-vis du temps à une température donnée.
- Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant sur une certaine plage de température.
- Examiner les propriétés rendant la combustion d'un matériau.

20

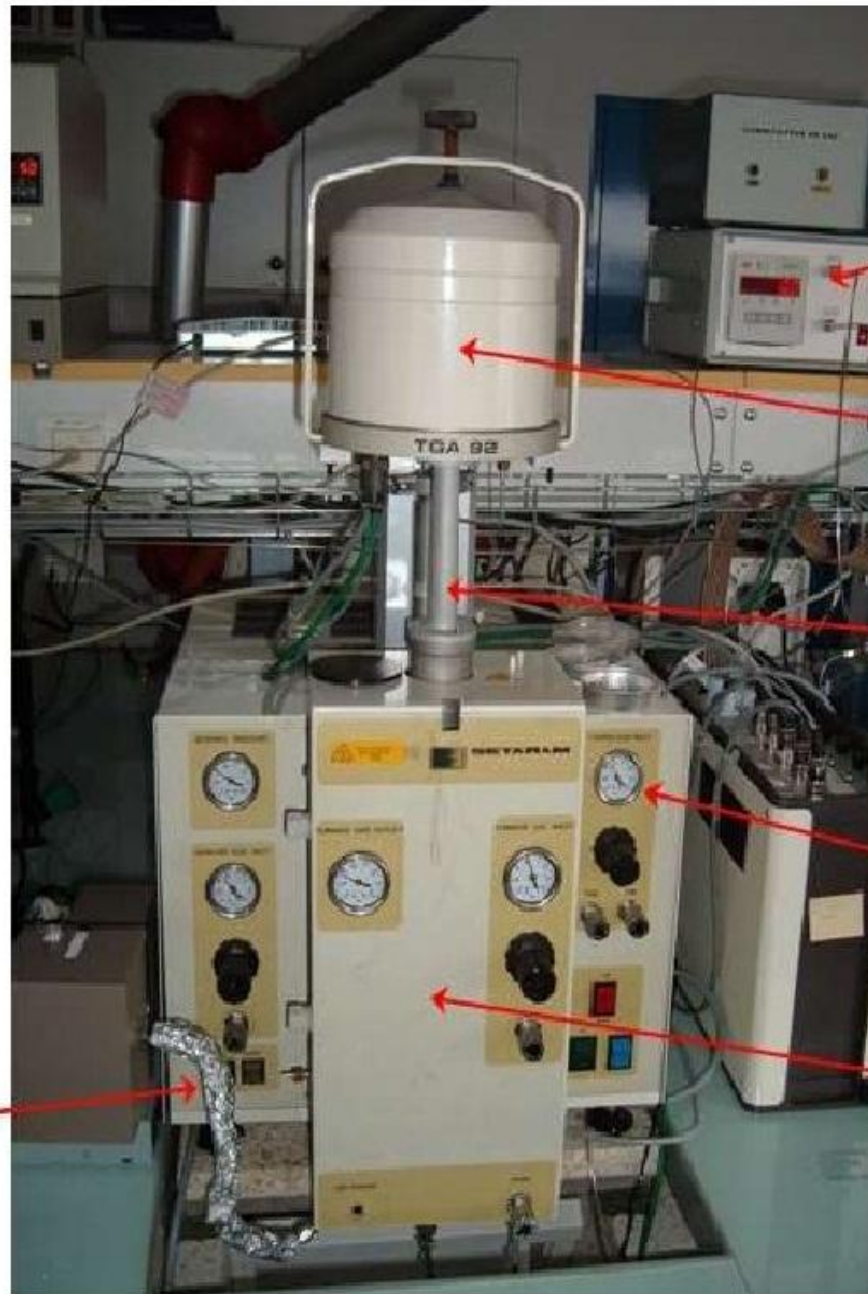
Echantillon

- L'échantillon présente généralement une masse comprise entre 10 mg et 1g suivant l'appareil et le matériau analysé.
- La plage de température d'essai: 100°C à 950°C.



- Une enceinte étanche (permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon)
- Un four permettant de gérer la température
- Un module de pesée (microbalance)
- Un thermocouple

L'analyse thermogravimétrique



Débitmètre massique
du gaz vecteur

Système de pesée

Dispositif de
suspension

Débitmètre initial de
la thermobalance

Four vertical

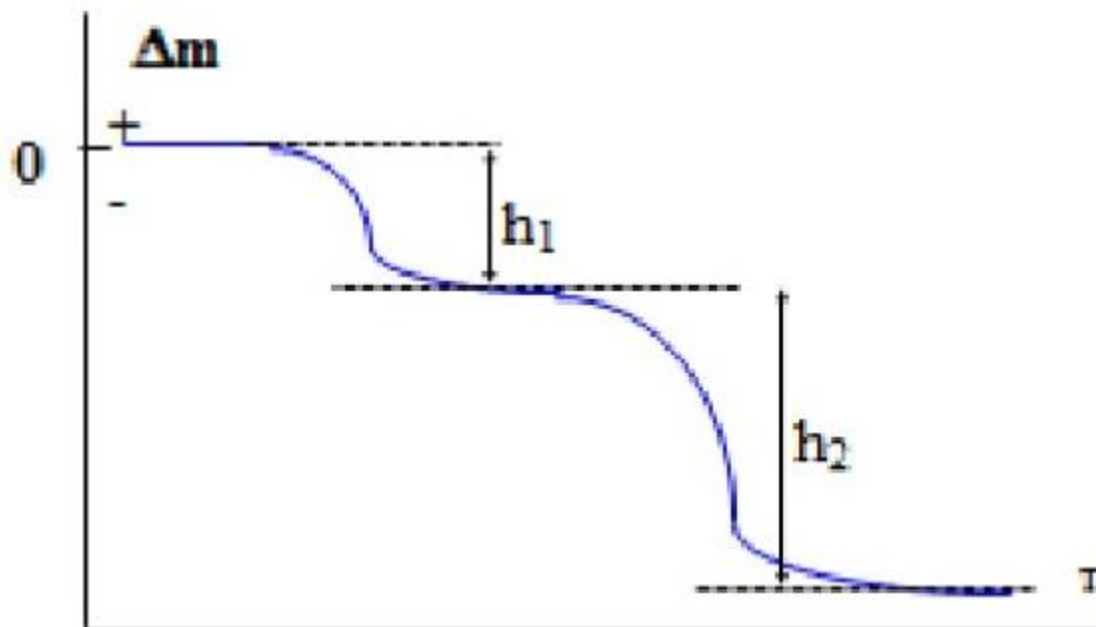
Évacuation
des gaz

Exemples de creusets

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

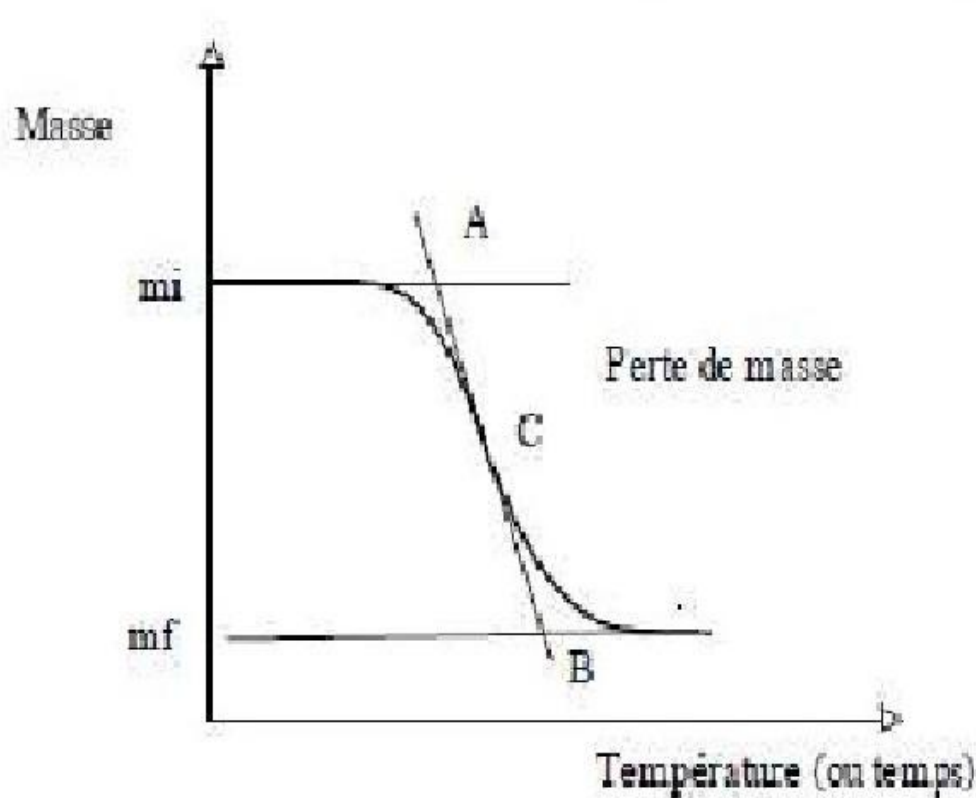


Allure théorique de courbe par ATG

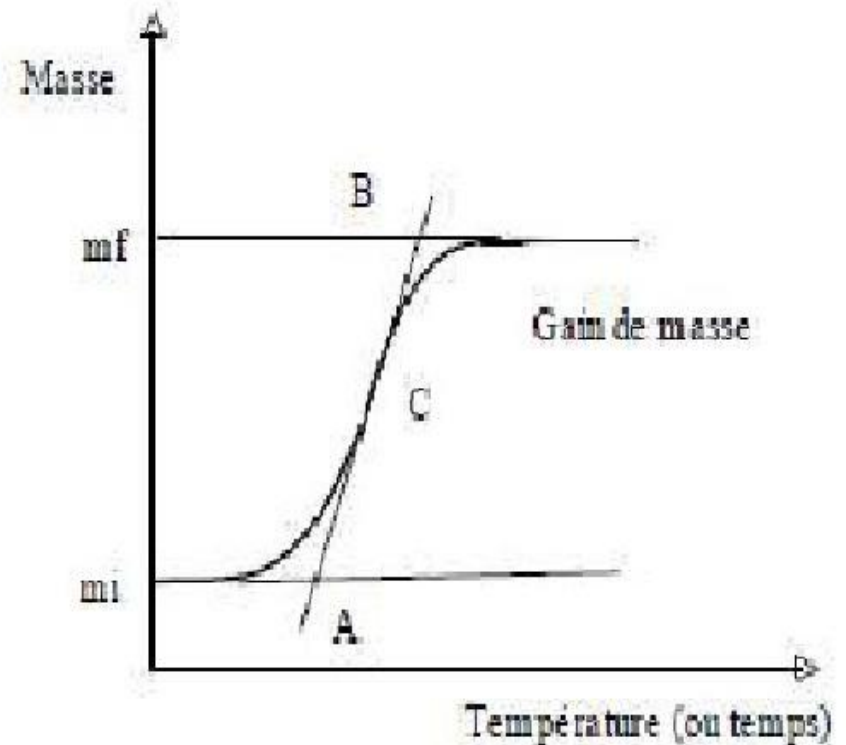


- La thermogravimétrie est une **méthode quantitative**.
- Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de masse d'environ 10^{-6}g .
- Précision de 0.5 à 0.1% selon la thermobalance employée.

La mesure thermogravimétrique

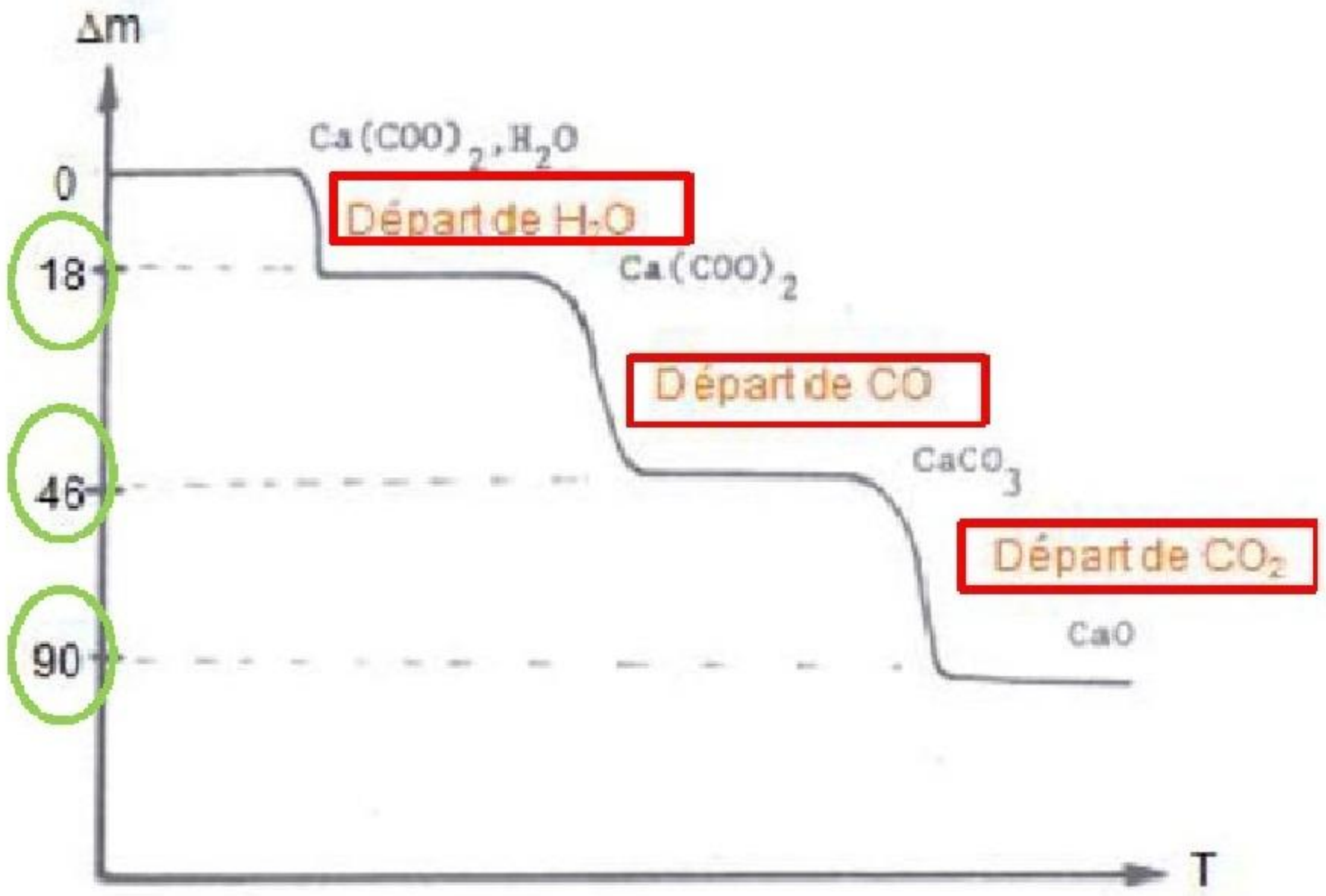


- ✓ Perte de masse
 - déshydratation,
 - décomposition,
 - désorption
 - réduction ...



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

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

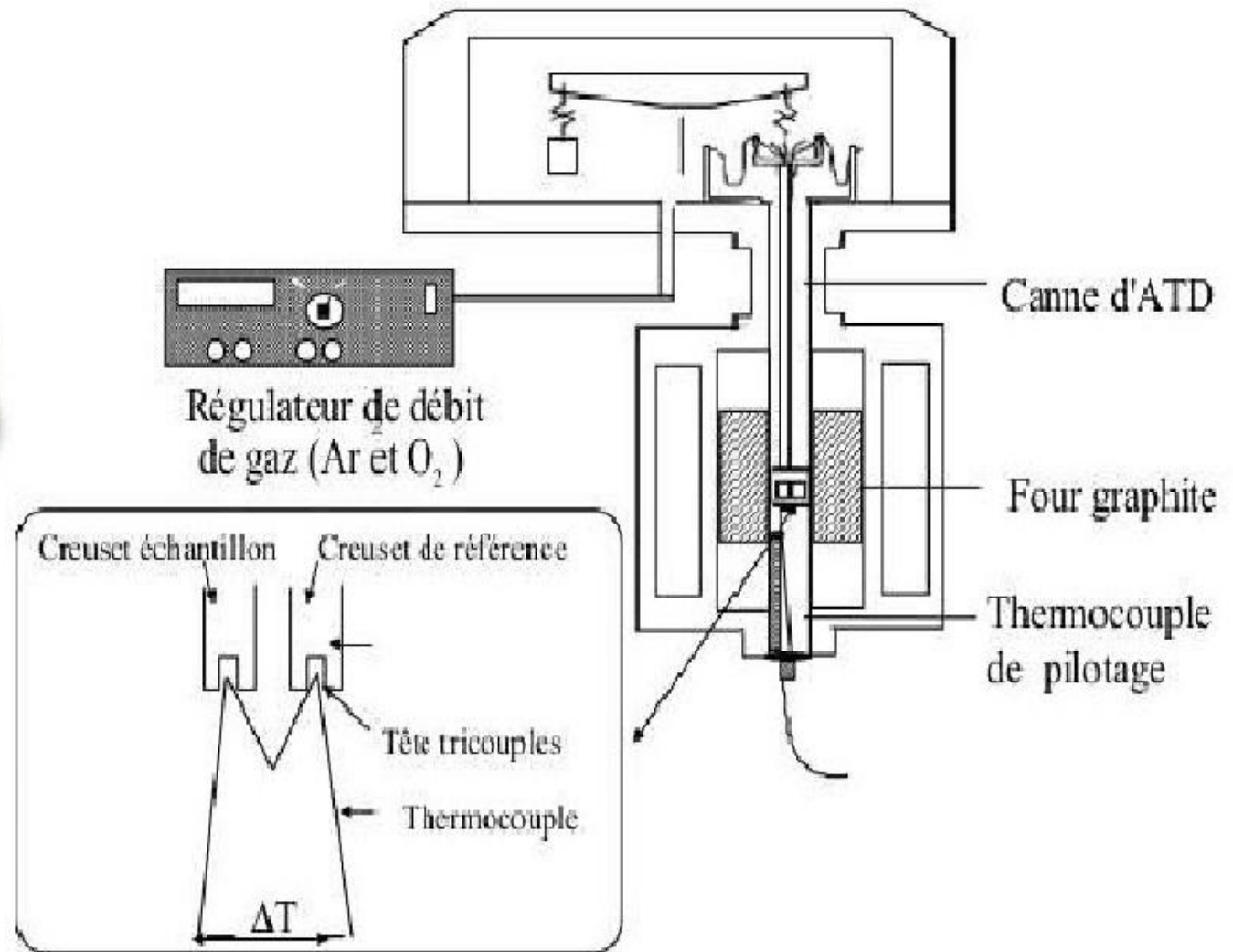


Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie couplées

Principe - Appareillage

- L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse d'un phénomène par **différentes technique 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'ATG, 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'absorption, de changement d'état, etc...

Dispositif d'analyse thermique ATD-ATG couplées



Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

Ce système peut être couplé à une mesure différentielle de la température (ATD), qui donne une évaluation du flux de chaleur perdue ou emmagasinée au cours du chauffage. Les pics du flux de chaleur correspondent aux réactions de décomposition chimique qui se produisent lors du chauffage. En l'absence d'ATD, les résultats d'ATG sont dérivés et lissés afin d'obtenir les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG) qui présentent également des pics traduisant les points d'inflexion des courbes d'ATG et correspondant aux réactions chimiques qui ont lieu.

Analyse des phases en présence dans la pâte de ciment

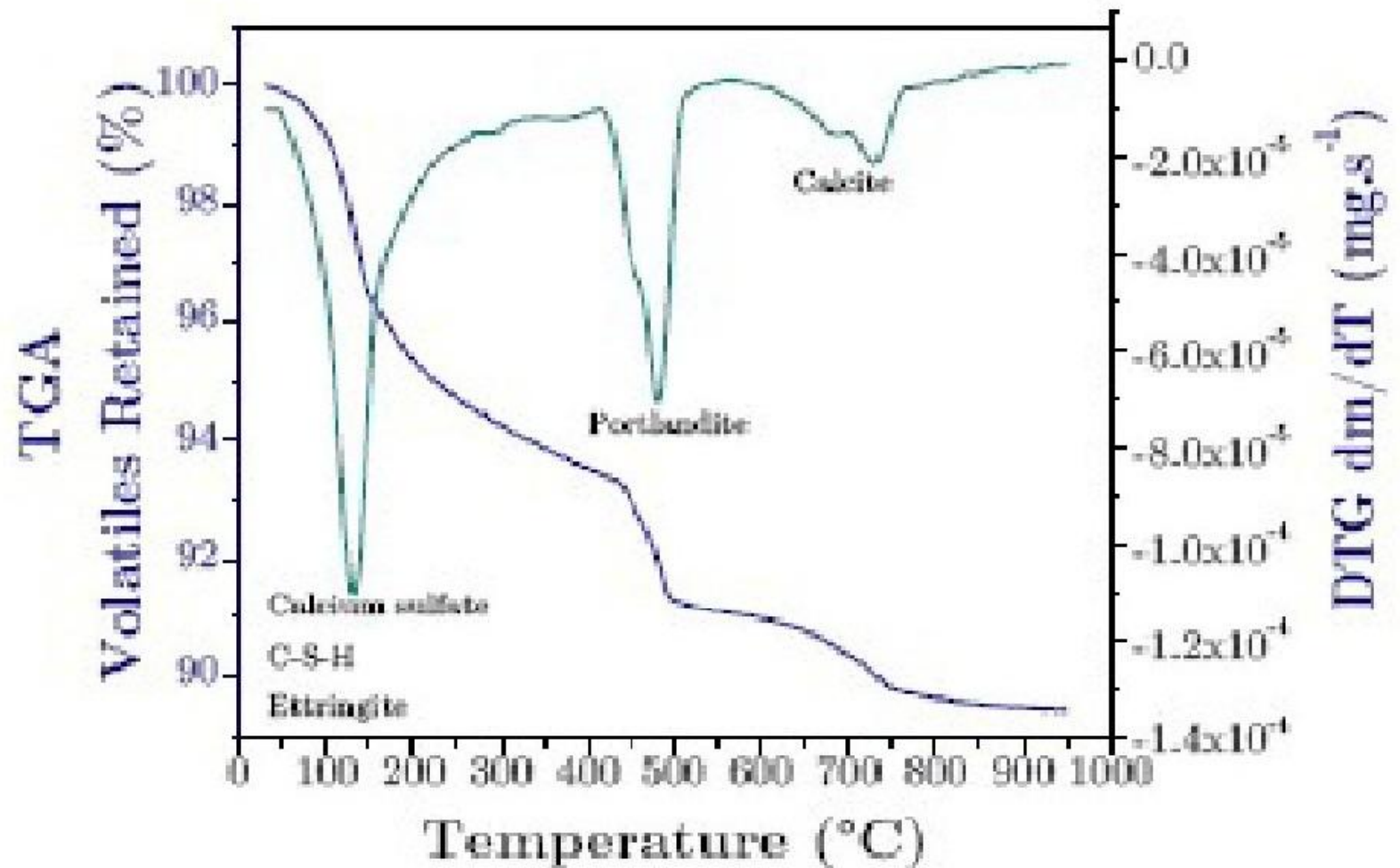
La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est utilisée pour les matériaux cimentaires car elle permet d'évaluer, de façon quantitative, les proportions des différentes phases (ettringite, C-S-H, Portlandite, calcite, etc.) qui y sont présentes, en chauffant un échantillon de matériau et en mesurant l'évolution de sa masse avec la température.

Celle-ci diminue en effet notablement lors de la déshydratation (ou déshydroxylation) de l'ettringite, des C-S-H et de la Portlandite Ca(OH)_2 et lors de la décarbonatation de la calcite. Dans le cas d'une pâte de ciment, ces réactions de décomposition chimique sont étagées les unes par rapport aux autres, ce qui permet de distinguer la contribution de chaque phase à la perte de masse.

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

Application

Courbes ATG et ATD d'un ciment Portland hydraté pendant 12 heures



De 25 à 415°C : une partie d'eau combinée dans les CSH s'évapore et il y a aussi une décomposition du sulfate de calcium entre 180-300°C.

□ D'après la courbe ATG, la perte de masse due à la déshydratation du Ca(OH)_2 qui se déroule dans la région 420-550°C dont la réaction chimique est :



□ S'il y a lieu d'une carbonatation, qui se déroule dans la rangée de température de 600-780°C, ainsi la quantité détectée par l'ATG doit être prise en considération.

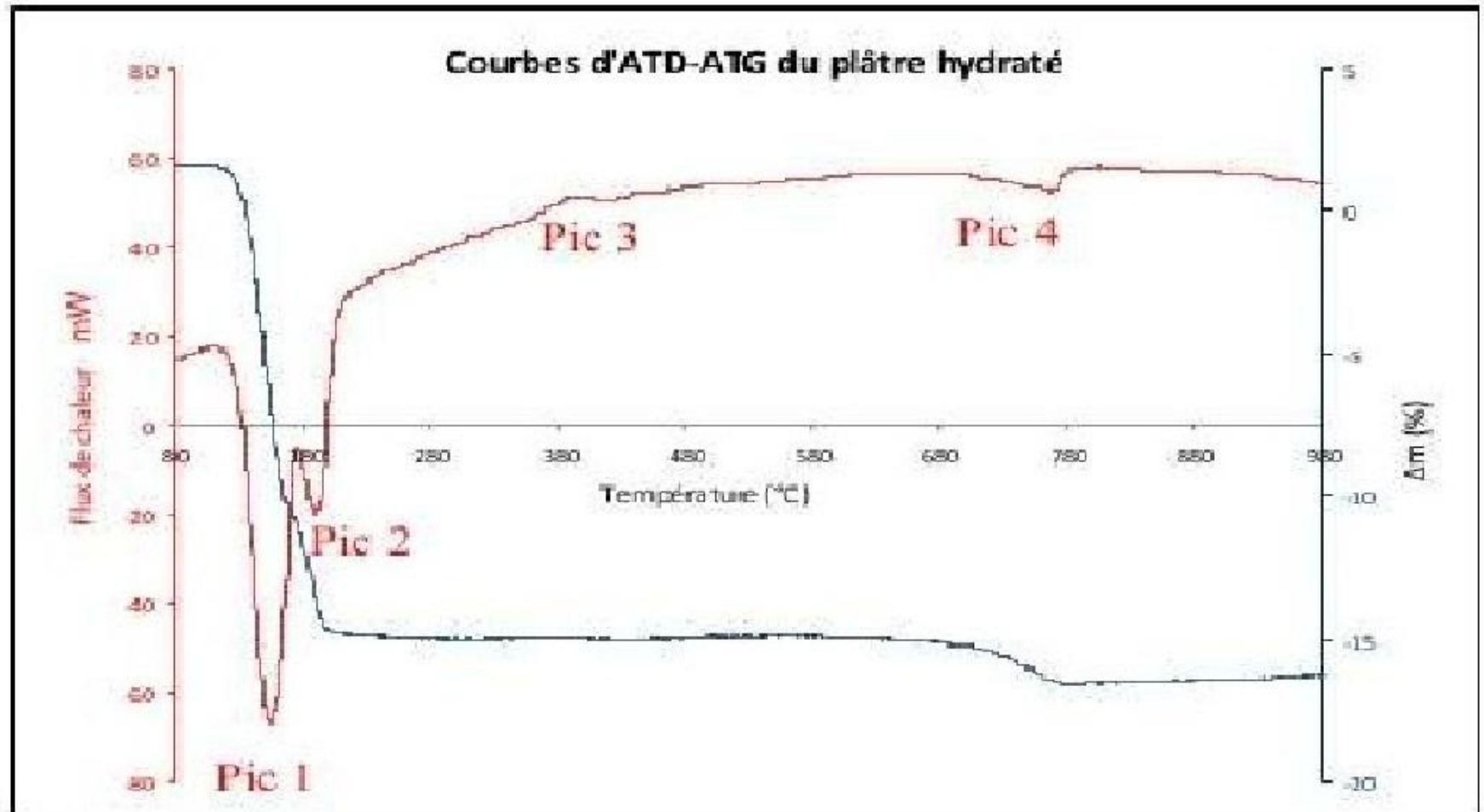
Entre 30 et 120 °C :	L'eau libre et une partie de l'eau adsorbée s'échappent du béton. L'eau non liée est complètement éliminée à 120°C.
Entre 130 et 170 °C :	Une double réaction endothermique peut avoir lieu correspondant à la décomposition du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Autour de 180 °C et jusqu'à environ 300 °C :	On a la première étape de la déshydratation. Il y a rupture du gel de ciment. La chaleur brise le gel de ciment et arrache des molécules d'eau aux silicates hydratés. L'eau liée chimiquement commence à s'échapper du béton.
A environ 250 et 370 °C :,	On peut avoir de petits pics endothermiques indiquant des effets de décomposition et d'oxydation d'éléments métalliques (ferriques).
Entre 450 et 550°C :	Il y a décomposition de la portlandite en chaux libre : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
Autour de 570 °C (573°C) :	Il y a transformation de structures du quartz α en quartz β , accompagnée d'un gonflement
Entre 600 et 700 °C :	Il y a décomposition des phases de C-S-H et formation de β - C_2S . C'est la seconde étape de la déshydratation des silicates de calcium hydratés qui produit une nouvelle forme de silicates bicalciques.
Entre 700 et 900 °C :	Il y a décomposition du carbonate de calcium. Le calcaire se décompose autour de 800°C en $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, réaction fortement endothermique qui libère du gaz carbonique.
A dessus de 1300-1400 °C :	Le béton passe à l'état de boue

Etude d'un plâtre industrielle

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



La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC mesure les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps.

Très rapide, sensible et facile à utiliser, cette méthode vous permet d'identifier et de caractériser les matériaux.

- 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).
- Les applications sont celles de l'ATD mais les **mesures sont quantitatives**. La D.S.C. **permet également la détermination des données cinétiques et la mesure des chaleurs spécifiques**.



La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Principe

- 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 $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $725\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- La précision des mesures calorimétriques est d'environ 1%.

