

Chapitre 1 Principe de l'analyse thermique

1.1 Introduction

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique.

L'analyse thermique est largement utilisée à la fois en contrôle qualité et dans les applications de recherche sur les produits industriels :

- Génie des procédés de matériaux (modification des structures et des formes), génie climatique et bâtiment (production, stockage et isolation du chaud ou de froid), aérospatial et aéronautique (protection thermique), électronique (propriétés de conduction, protection des composants, capteurs nano- et microélectronique), agriculture et agroalimentaire (production et conservation des aliments, cuisson), pharmacie (production et conservation)...

La température traduit l'entropie d'un système. Elle est l'une des grandeurs qui caractérisent l'état d'un corps à l'équilibre thermodynamique et se mesure à l'échelle macroscopique. Dans son sens le plus commun, elle s'exprime en présence d'un grand nombre de particules car elle est générée par l'interaction des particules entre elles : vibration des atomes dans les solides et agitation moléculaire dans les liquides et les gaz.

Il existe plusieurs types d'analyse thermiques, le tableau 1 présente quelques exemples.

Tableau 1. Exemple de techniques d'analyse thermique

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Différentielle (DTA)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse Thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur	Dilatomètre

1.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

En anglais: *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de d'un échantillon en fonction du temps, pour une ou un profil de température donné.

1.2.1. Dispositif expérimental

Les mesures s'effectuent à l'aide de thermobalance qui comporte trois parties fondamentales:

- La balance pour la pesée,
- Le four,
- Le dispositif d'enregistrement.

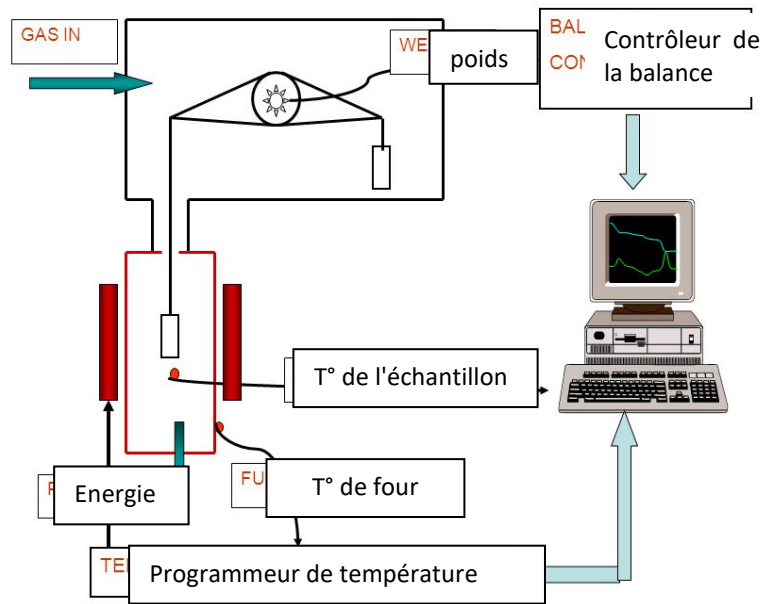


Figure 1.1 Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique

1.2.2. Résultats

Les résultats d'une expérience se traduisent par le tracé d'une courbe thermogravimétrique où la masse de l'échantillon est portée en ordonnée et le temps en abscisse.

1.2.3. Applications

On fait appel à cette technique pour:

- Déterminer la stabilité thermique d'un composé,
- Connaître l'hydratation des composés;
- Isoler les phases intermédiaires qui prennent naissance pendant le traitement thermique;
- Déceler d'éventuelles impuretés;
- Suivre une oxydation ou une réduction.

1.3 Analyse thermique simple

1.3.1 But de l'ATS

Tracé de la courbe donnant, la variation de la température d'un corps préalablement chauffé, en fonction du temps.

1.3.2 Utilisation

L'étude des transformations liquide-solide permet de:

- Tracer les liquidus et solidus des diagrammes d'équilibre;
- Déterminer la composition d'un alliage.

1.3.3 Principe général du dispositif de mesure

Un creuset contenant le métal ou l'alliage est placé dans un four.

Un couple thermoélectrique est relié à un enregistreur. Il permet de tracer la courbe donnant la variation de température en fonction du temps.

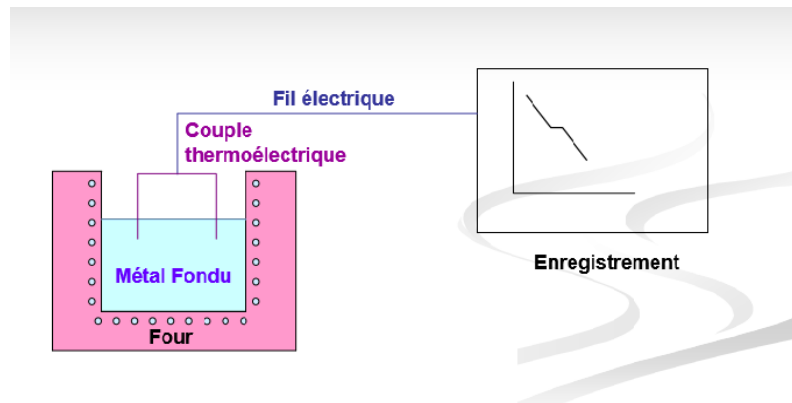


Figure 1.2 Schéma du dispositif de mesure de l'ATS

1.3.4 Les capteurs de température (Thermocouples)

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Celui-ci remarqua que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et dont les jonctions ne sont pas à la même température T , figure 1.3.

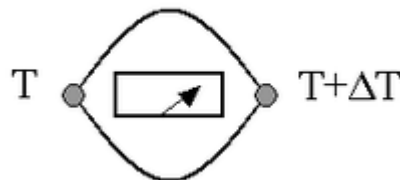


Figure 1.3 L'effet Seebeck

Les capteurs de température sont des dispositifs, grâce à l'effet Seebeck, permettent de transformer l'effet du réchauffement ou du refroidissement sur leurs composants en signal électrique. Ces capteurs de température sont dits " Thermocouple".

Si on réunit à une extrémité deux fils métalliques de natures différentes et que l'on élève la température de cette extrémité, il apparaît une tension e_{AB} aux extrémités restées libres suite à un courant électrique dans ce circuit. Il est possible de déterminer la température de l'extrémité chauffée à partir de la mesure de e_{AB} .

On appelle :

Soudure chaude : Jonction de l'ensemble thermocouple soumis à la température à mesurer : c'est la jonction Capteur.

Soudure froide : Jonction de l'ensemble thermocouple maintenu à une température connue ou à 0 °C : c'est la jonction Référence.

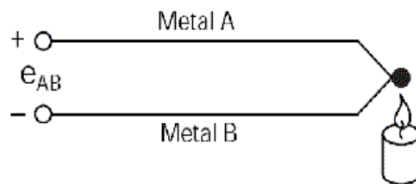
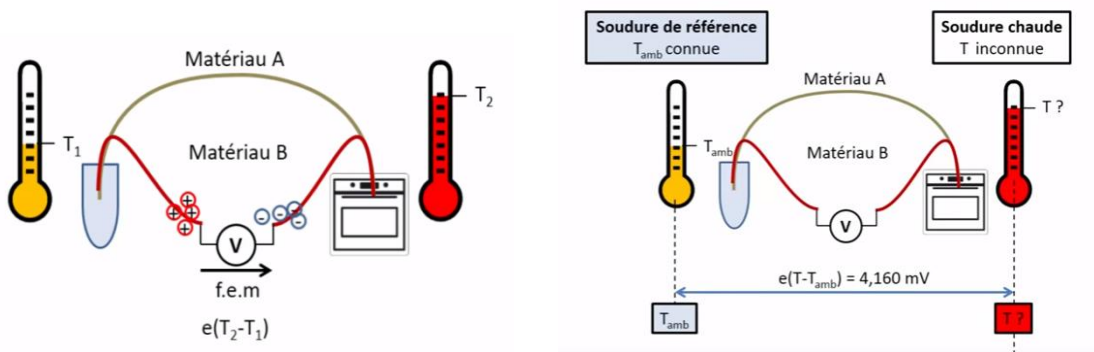


Figure 1.4 Principe de fonctionnement d'un thermocouple



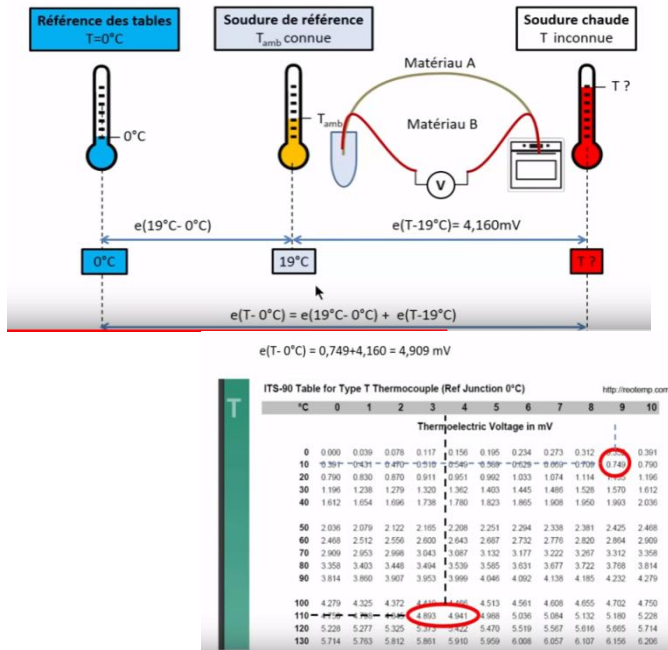


Figure 1.5 Principe de fonctionnement d'un thermocouple

1.4 Analyse différentielle thermique (AED)

1.4.1 Principe

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon (T_e) et une substance de référence (T_r), 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.

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être **endothermique** (les transitions de phase et l'évaporation de solvants) **exothermique** (la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions) selon la nature de la transformation considérée.

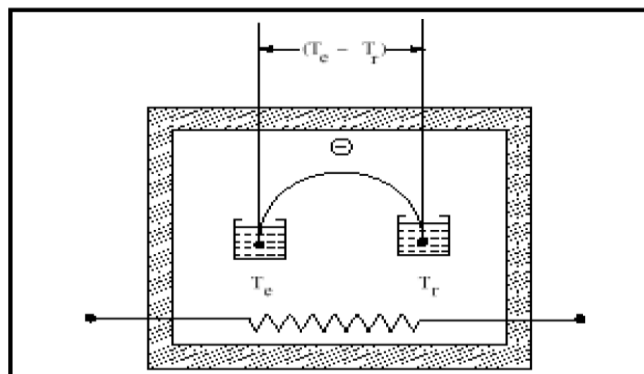


Figure 1.6 Principe de l'analyse ATD

1.4.2 Transformation endothermique

Transformation au cours de laquelle le système absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Cette chaleur est comptée positivement : c'est un gain d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique

- Transitions de phases (état de la matière) (vapeur, solide, liquide);
 - Transitions de liquide à gazeux (vaporisation)
 - Transitions de solide à liquide (fusion)
 - Transitions de solide à gazeux (sublimation).

1.4.3 Transformation exothermique

Transformation au cours de laquelle un système libère de la chaleur vers l'extérieur. Cette chaleur est comptée négativement: c'est une perte d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique

La cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions.

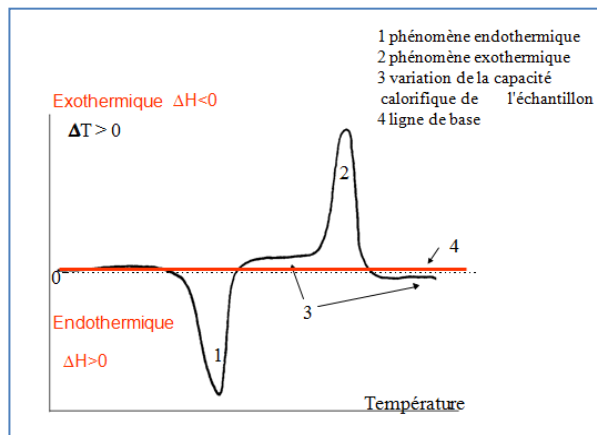


Figure 1.7 Courbe obtenue par ATD

1.4.4 Application

- Déterminer les températures de transformation de phases telles que la fusion, la solidification
- Tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.

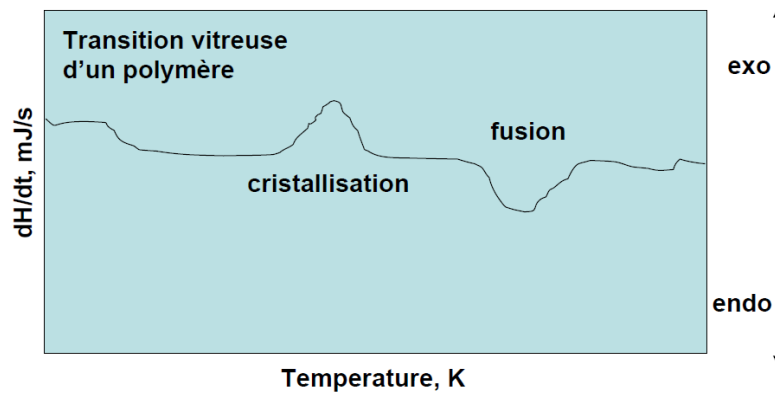
1.5 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC))

1.5.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle ou D.S.C. est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaires.

La technique est la même que pour la DTA si ce n'est que les températures sont mesurées à partir de plateaux de grande surface sur lesquels reposent le creuset de référence (par exemple l'alumine, mais peut aussi être de l'air) et le creuset contenant l'échantillon.

1.5.2 Courbe DSC



1.5.3 Applications

- Elle permet de déterminer les transitions de phase ;
- la température de transition vitreuse (T_g)
- les enthalpies de réaction;
- détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...)
- détermination des chaleurs spécifiques C_p .

1.5.4 Comparaison avec l'analyse thermique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermo-différentielle sont très souvent confondues. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de **DSC**, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'**ATD**, on mesure des différences de température.

1-6 Analyse Thermomécanique (TMA)

1.6.1 Principe

L'analyse thermomécanique mesure de façon précise les changements dimensionnels (déformations) d'un échantillon en fonction de la température, du temps, et de la force appliquée. Lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion. L'analyse thermomécanique est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion.

1.6.2 Appareillage

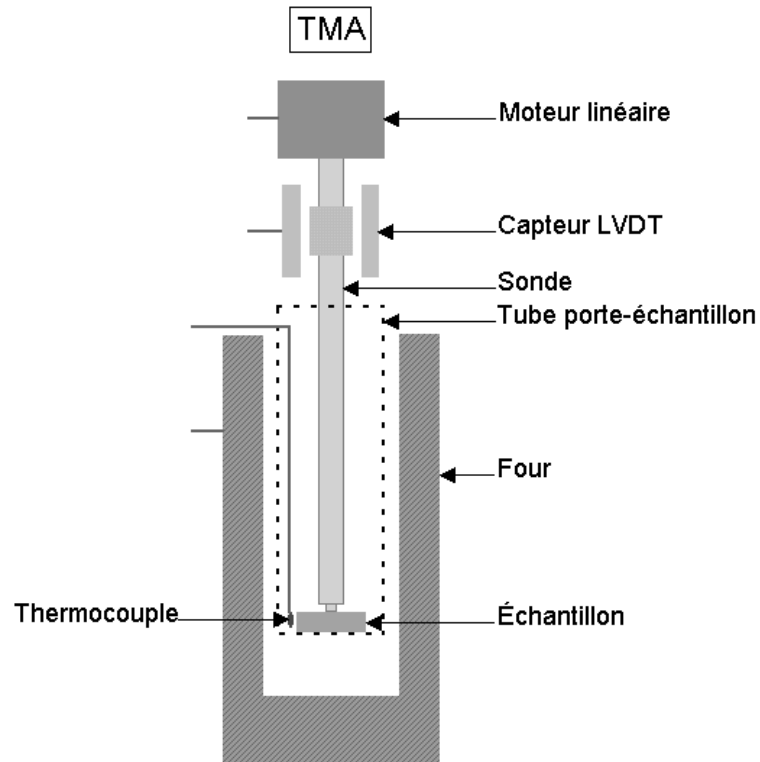
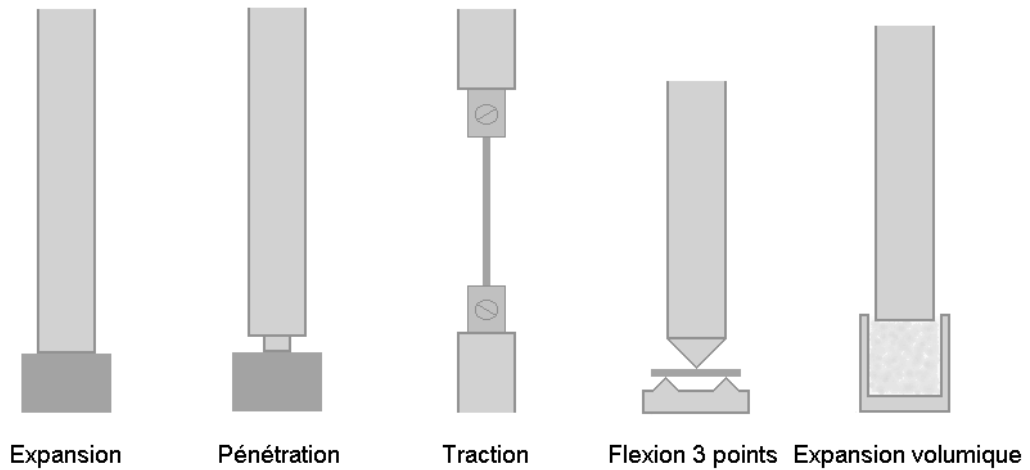


Figure 1.8 Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.

Modes de mesure en TMA

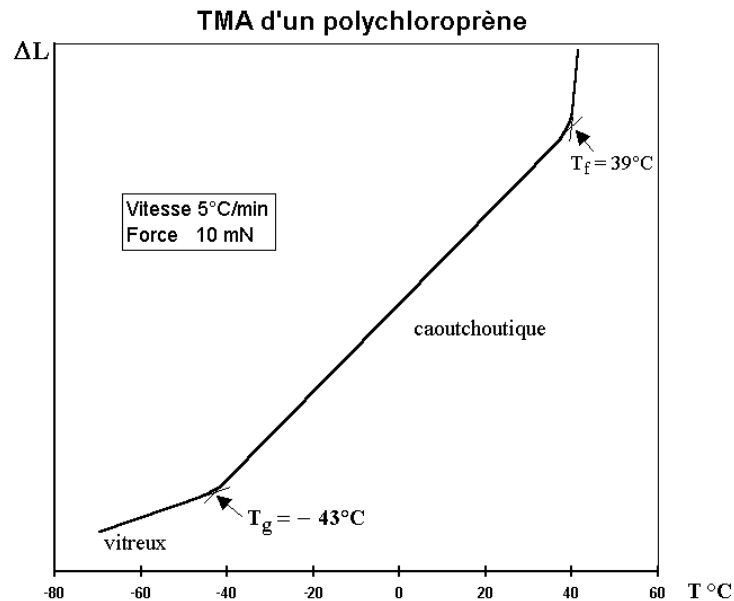


Applications

- mesure du coefficient de dilatation;
- détection des transitions (transition vitreuse, fusion, décomposition, etc.);
- tenue thermomécanique ;
- gonflement ;

- fluage (déformation irréversible d'un matériau mesurée en fonction du temps sous charge appliquée constante);
- contrôle de revêtements;
- température de frittage (de céramiques, par exemple);

Exemple de courbe TMA



La courbe illustre l'évolution de la longueur en fonction de la température pour un élastomère: le polychloroprène qui subit une **transition vitreuse** accompagnée par une augmentation du volume libre, donc du coefficient de dilatation.

Le coefficient de dilatation thermique variant brusquement au voisinage de la **température de transition vitreuse**, T_g , il sera possible de déterminer en TMA la température de cette transition.

(T_f) indique la température de fusion du polymère.

Pour un polymère donné, le coefficient α (coefficient de dilatation thermique) mesuré à une température supérieure à la transition vitreuse est environ trois fois plus élevé que celui mesuré à l'état vitreux.

pour ce polymère, dans la région caoutchoutique, la dilatométrie a permis de mesurer

$$\alpha_{\text{caout}} = 200 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}.$$

La **transition vitreuse** est un phénomène réversible de transition entre la forme dure et relativement cassante et la forme « fondue » ou caoutchouteuse d'un polymère.

	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Propriétés physiques				
Transition vitreuse	+	++		+
Fusion	++	++		+
Pureté		++		
Evaporation	+	++	+	
Sublimation	+	+	+	
Changement de phase	++	++		
Cristallisation	+	++		
Pyrolyse	+	+	++	
Point de Curie	+	+		
Propriétés Thermodynamique				
Chaleur spécifique Cp		+		
Coeff. De dilatation				++
Enthalpie de réaction		++		
Propriétés chimiques				
Corrosion		+	++	
Adsorption/désorption		+	++	
Réaction catalytique		+	++	
(Dés) hydratation	+	+	++	
Oxydation/réduction	+	+	++	
Décomposition	+	+	++	
Combustion	+	+	+	
Polymérisation		++		
Cinétique		++	+	
Humidité		+	++	
Frittage				++

La **pyrolyse** c'est la décomposition (ou thermolyse) d'un composé organique par une augmentation importante de sa température pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas. L'opération est réalisée en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pour éviter l'oxydation et la combustion. Elle permet généralement d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz.

Température de Curie, ou **point de Curie**, est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie.

La **polymérisation** désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement plus élevées