

Caractérisation de matériaux par analyses Thermiques

Pr. A. SAMDI

Département de chimie

Fac. Sci. Aïn Chock

azdn.samdi@gmail.com

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

IR/Raman

RMN

Autres ...

Analyse Physique

MEB

MET

EDX

Autres ...

Initiation aux 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.

D'après l'I.C.T.A.C. (« International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry »), l'analyse thermique signifie l'analyse d'un changement de la propriété d'un échantillon, changement lié à une variation imposée de la température.

* Grandeurs physiques mesurées :

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

** une caractéristique : ΔH , C_p , Δl , ...

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

D'après l'I.C.T.A.C. (« International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry »), l'analyse thermique signifie l'analyse d'un changement de la propriété d'un échantillon, changement lié à une variation imposée de la température.

* **Grandeurs physiques mesurées :**

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

** une caractéristique : ΔH , C_p , Δl , ...

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

L'analyse thermique, au sens général du terme, consiste à mesurer l'évolution d'une grandeur physique

en fonction de la $T^\circ C$ lorsqu'elle varie linéairement avec le temps. C'est aussi n'importe quelle mesure se faisant en température, variable ou constante, mais de manière contrôlée

L'analyse thermique, au sens général du terme, consiste à mesurer l'évolution d'une grandeur physique

en fonction de la $T^{\circ}\text{C}$ lorsqu'elle varie linéairement avec le temps.
C'est aussi n'importe quelle mesure se faisant en température, variable ou constante, mais de manière contrôlée

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 ...)

→ 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) Analyse ThermoGravimétrique Déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, réaction, cinétique
Chaleur ΔH	ATD (DTA) Analyse Thermique Différentielle et DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage Fusion, cristallisation, transition de phase, transition vitreuse, décomposition, oxydation, combustion, adsorption, désorption, catalyse, chaleur spécifique, cinétique
Longueur Δl	Dilatométrie Analyse Dilatométrique Dilatation, expansion, transition de phase, transition vitreuse, frittage

L'analyse thermique

→ Effet de la température sur la matière

Propriété mesurée	Technique utilisée
Masse Δm	ATG (TGA) Analyse ThermoGravimétrique Déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, réaction, cinétique
Chaleur ΔH	ATD (DTA) Analyse Thermique Différentielle et DSC Calorimétrie Différentielle à Balayage Fusion, cristallisation transition de phase, transition vitreuse, dénaturation, décomposition, oxydation, combustion, réaction, adsorption, désorption, catalyse, chaleur spécifique, cinétique
Longueur Δl	Dilatométrie Analyse Dilatométrique Dilatation, expansion, transition de phase, transition vitreuse, frittage

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**.

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**.

Les méthodes thermiques utilisées sont souvent couplées à :

- * EGA Effluent Gas Analysis
- * SM Spectrométrie de Masse
- * FT-IR Spectroscopie IR à Transformée de Fourier
- * CPG Chromatographie en Phase Gazeuse

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**

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 température



C'est une méthode destructrice pour l'échantillon

un broyage fin ^{car} du matériau, est indispensable.

Puis il est, en général, décomposé par l'action de la température



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.

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 thermo-chimiques.....etc..

- analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.

- cinétique et thermodynamique de la transformation des solides en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée (réductrice, oxydante, neutre).

- mécanisme de sublimation, de formation d'un oxyde, d'une solution solide, d'un alliage (diagramme de phases).

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

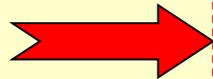
(ou TGA = Thermal Gravimetric Analysis)

1°) Définition et principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique pondérale (ATP), ou thermogravimétrie (TG) est l'association de :



* la *pesée continue* de substances participant à une réaction donnée sous atmosphère contrôlée
 $m = f(\text{temps})$



* avec une *variation linéaire* de la température de ces substances
 $T = f(\text{temps})$

Cette variation de masse peut être :

- **une perte de masse** (émission de gaz)
- **ou un gain de masse** (fixation de gaz, oxydation...)

Cette variation de masse peut être :

- *une perte de masse* (émission de gaz)
- *ou un gain de masse* (fixation de gaz, oxydation...)

Le concept de peser et chauffer simultanément un échantillon continuellement apparaît pour la 1^{ère} fois et fût utilisé par Urbain et Boulangier en 1912

L'échantillon est soumis à un régime de température :

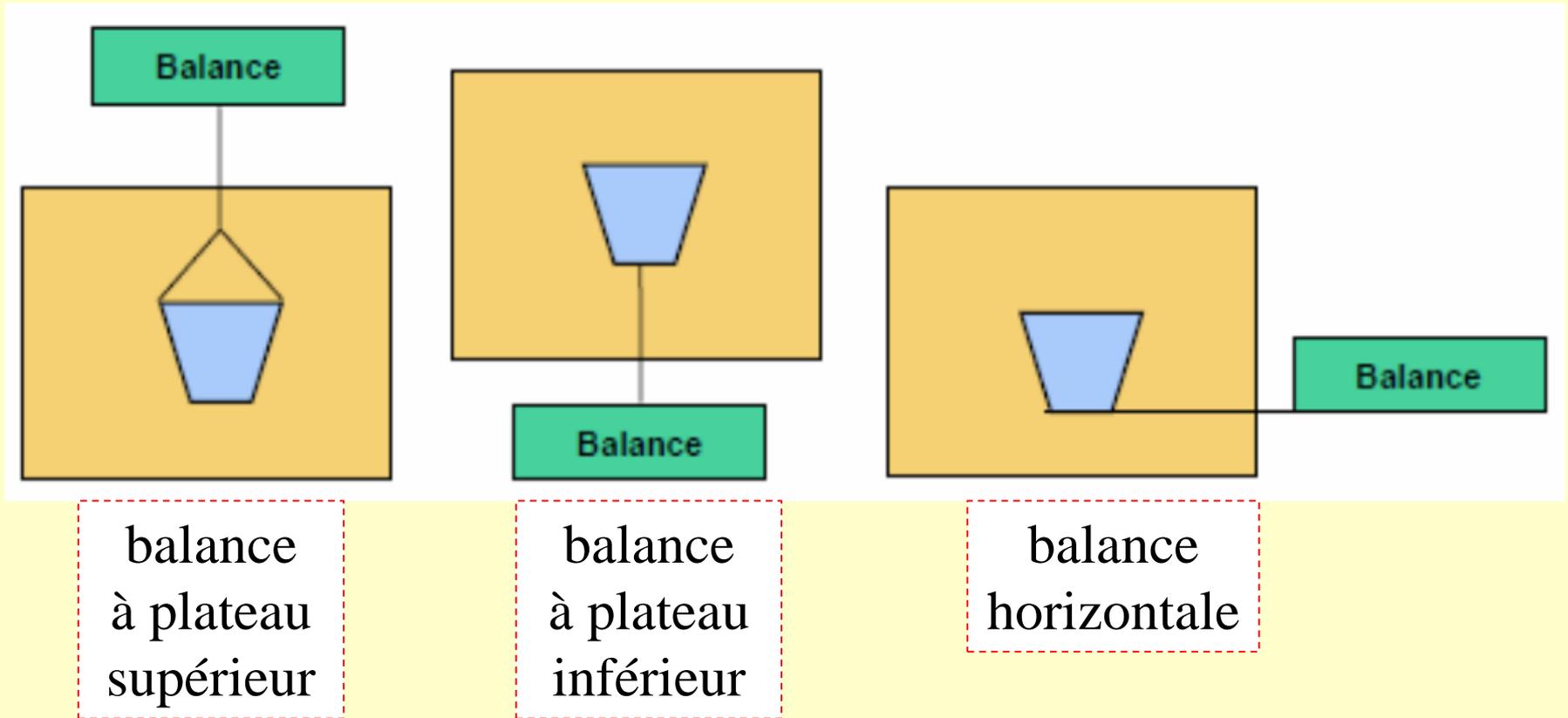
* **chauffage** et/ou refroidissement ;

* **combinaison** entre **chauffage**, **refroidissement** et **isothermie** (palier ou $T = \text{cte}$)

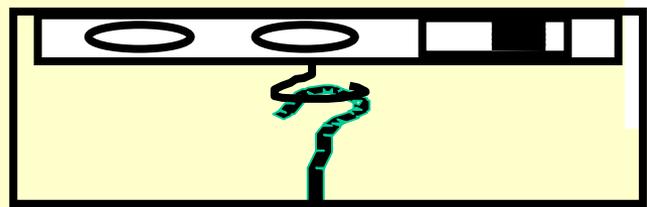
Le concept nous *renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement (atmosphère).*

2°) Appareillage

Différents modèles de thermobalance sont disponibles :



2°) Appareillage

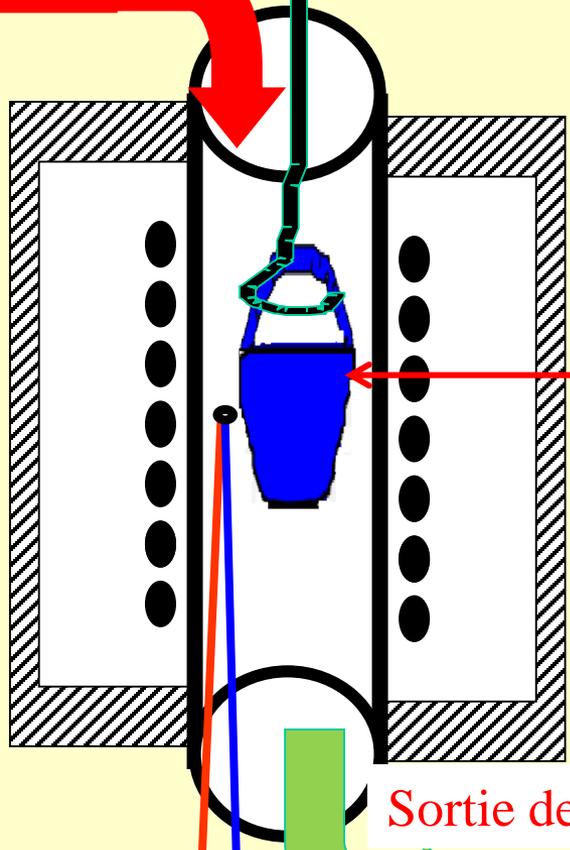


Balance de précision
(10^{-4} g)

Atmosphère
Contrôlée

- Ar, N₂, Air,
- O₂, H₂, CO₂
- NH₃ / Ar,

(avec de fil de
suspension en métal
inoxydable (Pt))



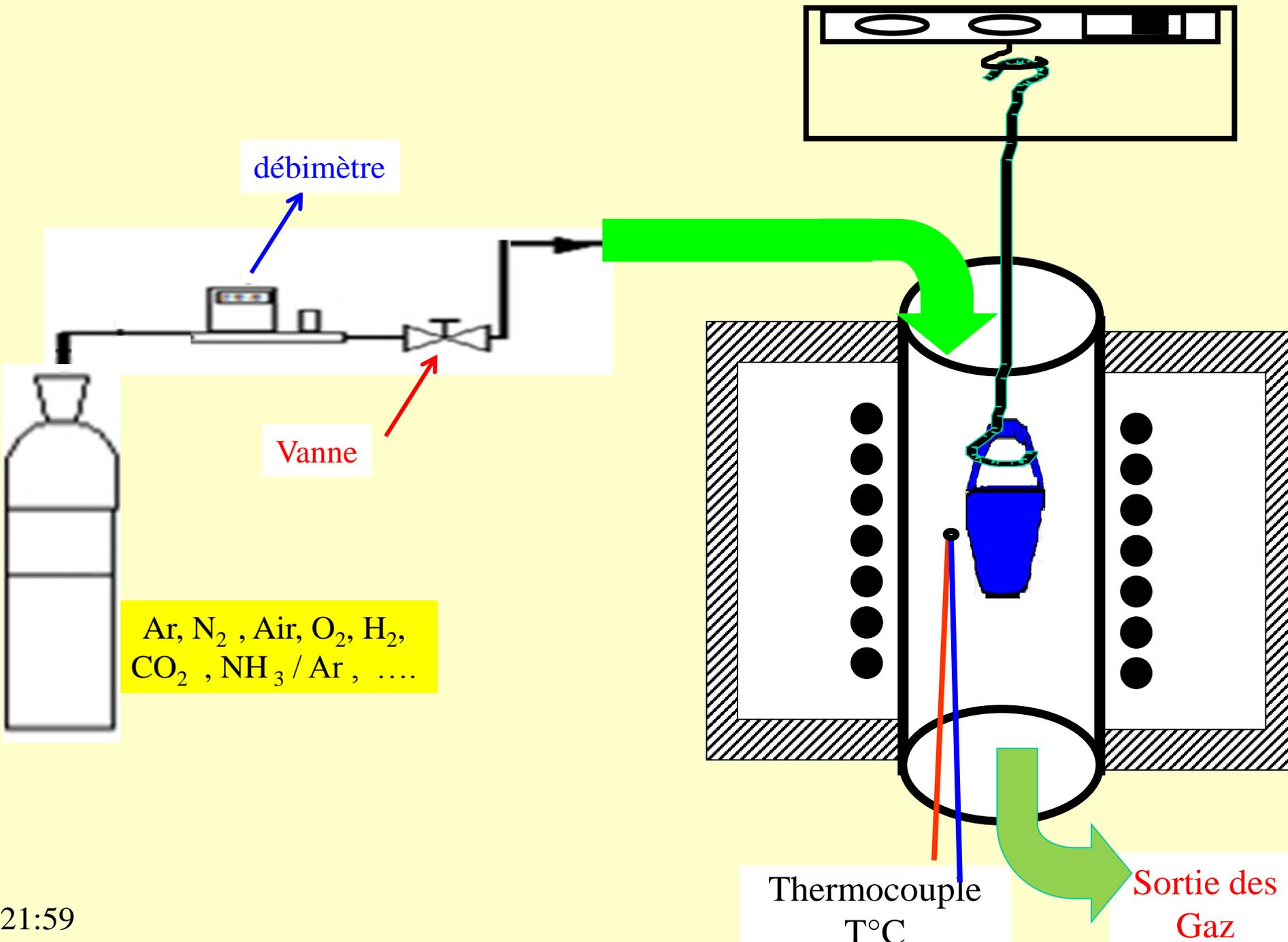
Nacelle (porte
échantillon)

Four vertical
Programmable
vitesse °C/min

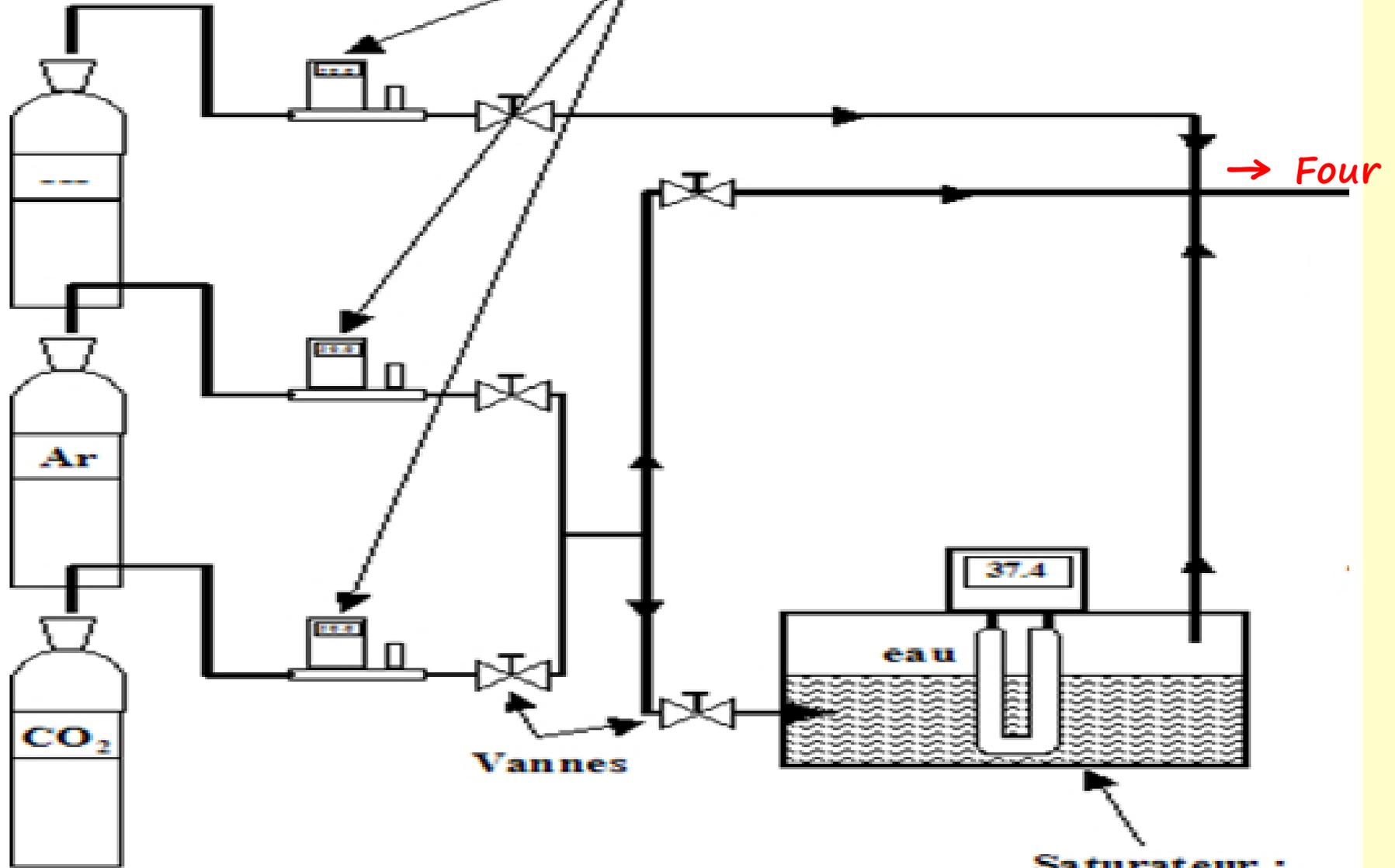
Sortie des gaz

Thermocouple
T°C

Analyse des Gaz Emis ??



Débitmètres



→ Four

Vannes

**Saturateur :
production de
vapeur d'eau**

Ce type d'analyse peut être utilisé, **entre autres, pour déterminer :**

- variation de masse (émission de vapeurs ou fixation de gaz) d'un matériau avec la température (20 à 1600°C) sous atmosphères inertes ou réactives,
- la quantité d'eau liée dans un échantillon,
- la température de décomposition d'une substance,
- déshydratation et décomposition de produits minéraux et organiques,
- la fraction organique dans un matériau inorganique,
- caractérisation des matériaux polymères (plastiques) par dégradation,
- corrosion de matériaux organiques et minéraux.

3°) Principaux types de réactions étudiées :

a- solide → *gaz 1* + *gaz 2* + ... (un ou plusieurs gaz)

Ex : nitrate d'ammonium,



b- solide 1 → *solide 2* + *gaz 1* + *gaz 2*

Ex : sulfate, nitrate, carbonate ou hydrate salin



c- solide 1 + *gaz 1* → *gaz 2* + *gaz 3*

Ex : combustion du carbone, du soufre, matières organiques



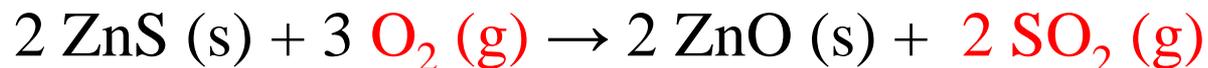
d- solide 1 + *gaz* → *solide 2*

Ex : action d'un gaz sur les métaux ou alliages



e- solide 1 + *gaz 1* → *solide 2* + *gaz 2*

Ex : transformation des sulfures en oxydes.



ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

* la *pesée continue* de substances participant à une réaction donnée sous atmosphère contrôlée $m = f(\text{temps})$

• avec une *variation linéaire* de la température de ces substances $T = f(\text{temps})$

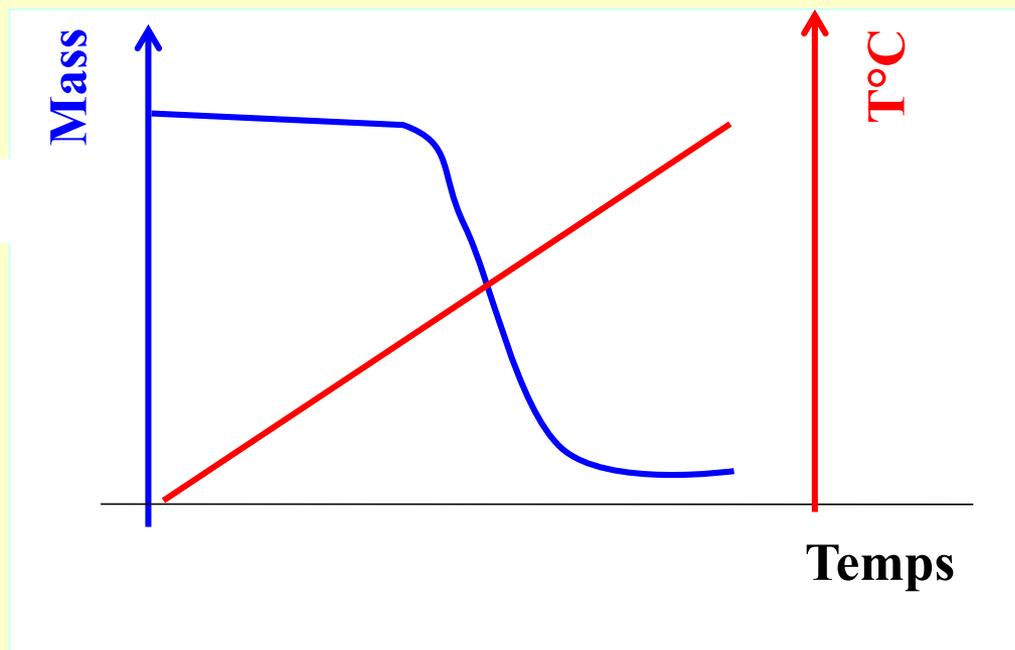
en fonction du temps.

4°) Courbes ATG = Thermogramme :

$$m = f(t)$$

$$T = f(t)$$

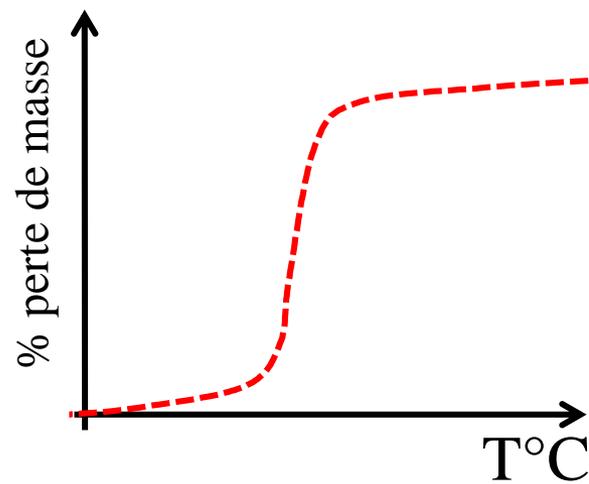
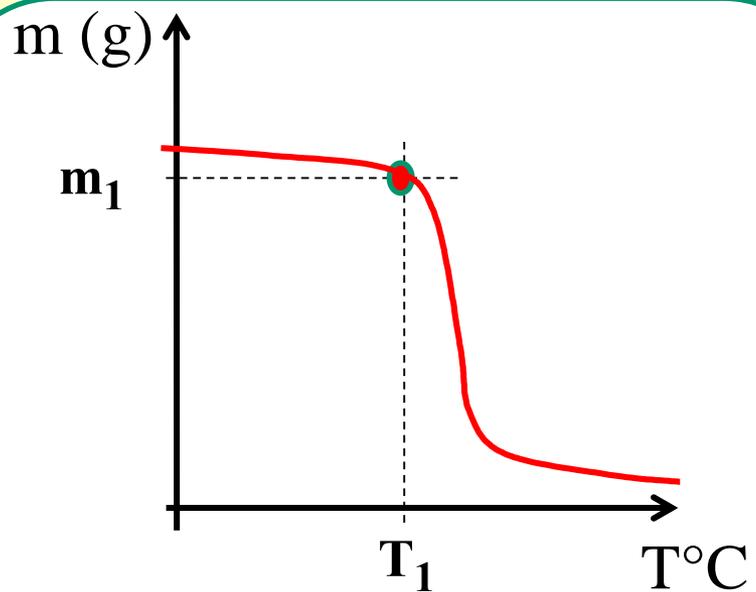
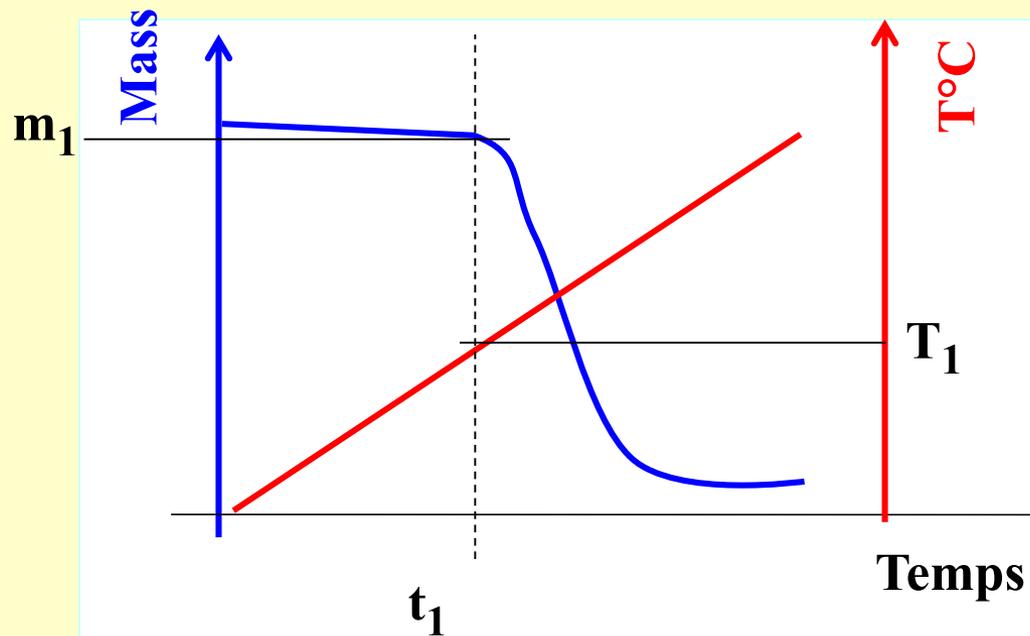
$$m = f(T)$$



$$m = f(t)$$

$$m = f(T)$$

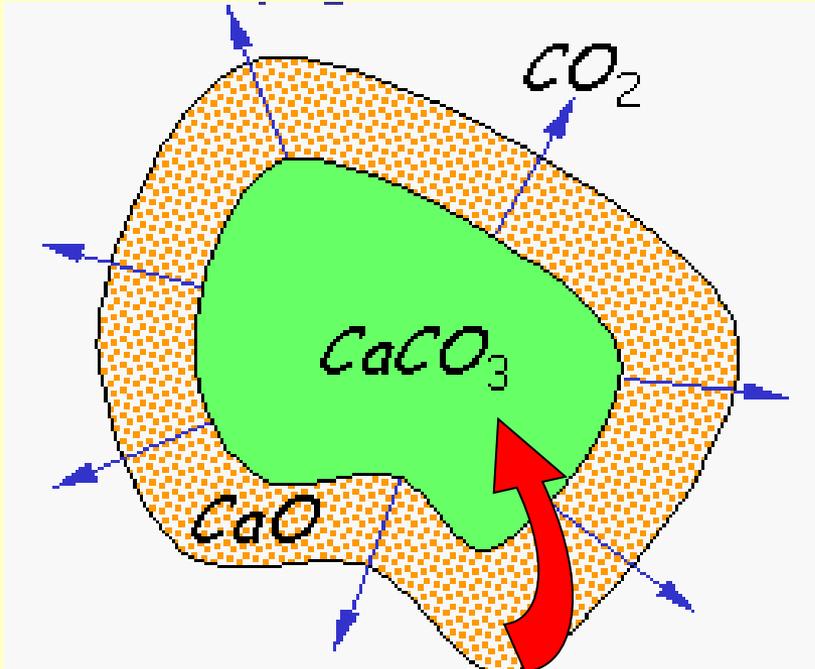
$$T = f(t)$$



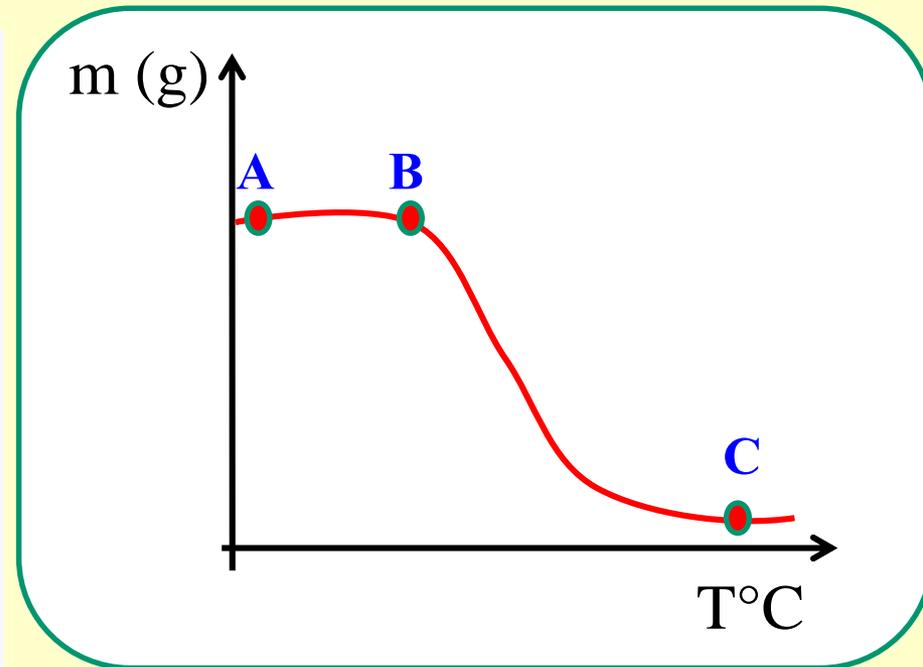
Exemple : La réaction de décomposition thermique de CaCO_3 en chaux CaO et une réaction simple

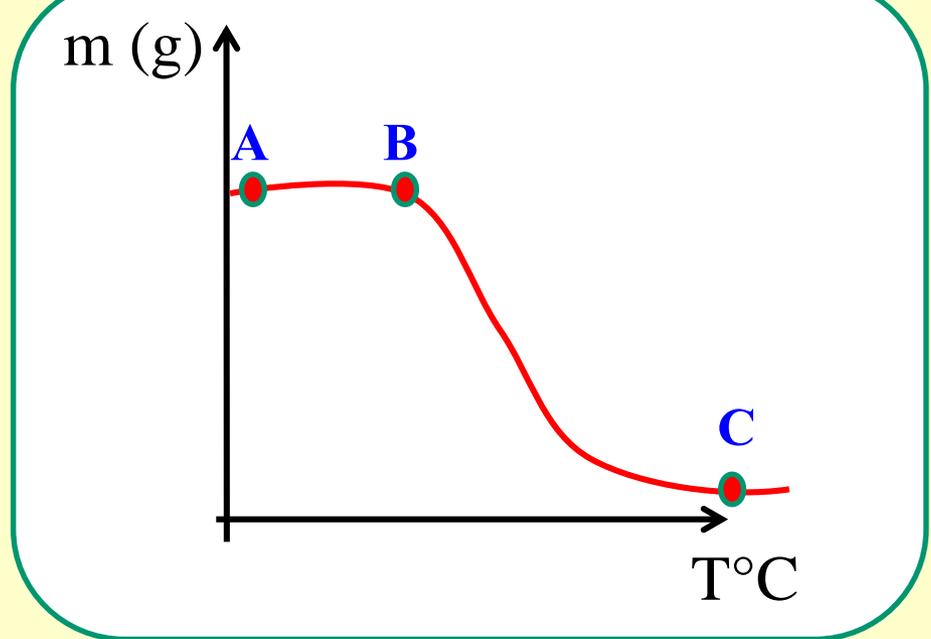
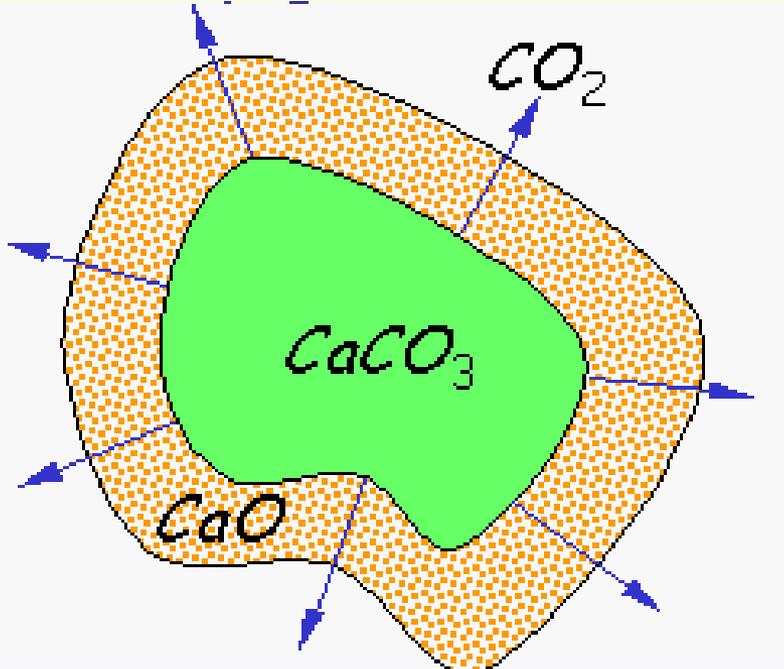


C'est une réaction simple mais pas isotherme car :



Conduction de la chaleur à l'intérieur de l'échantillon





Palier AB = plateau, la masse =cte en fonction de $T^\circ\text{C}$

Portion BC = décomposition

point B : début de décomposition

point C : fin de décomposition

5°) Différentes variations de masse :

La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse

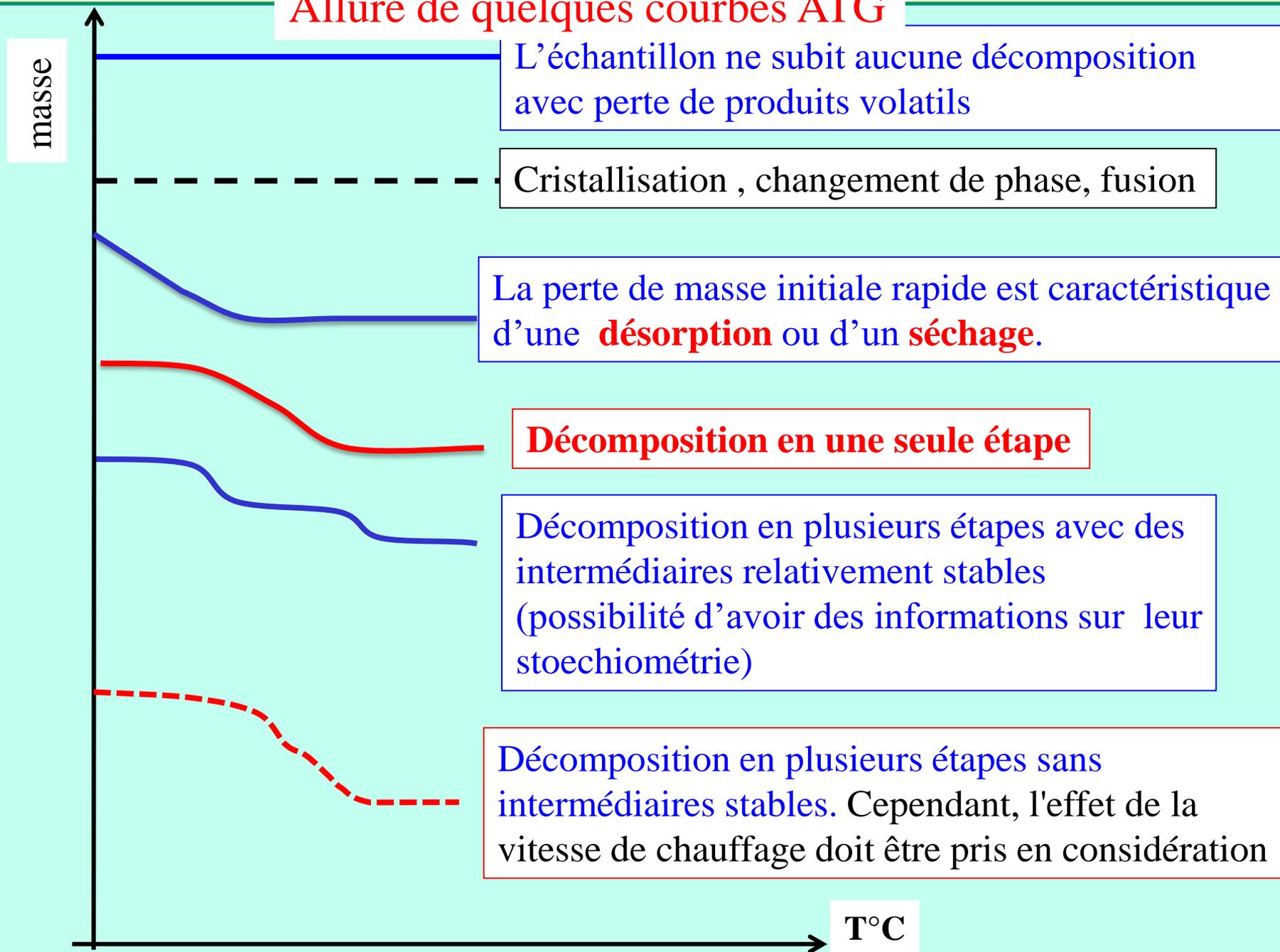
une perte de masse $\Delta m < 0$:

désorption,
déshydratation
évaporation, sublimation,
décomposition, décarbonatation, combustion
certaines réactions chimiques

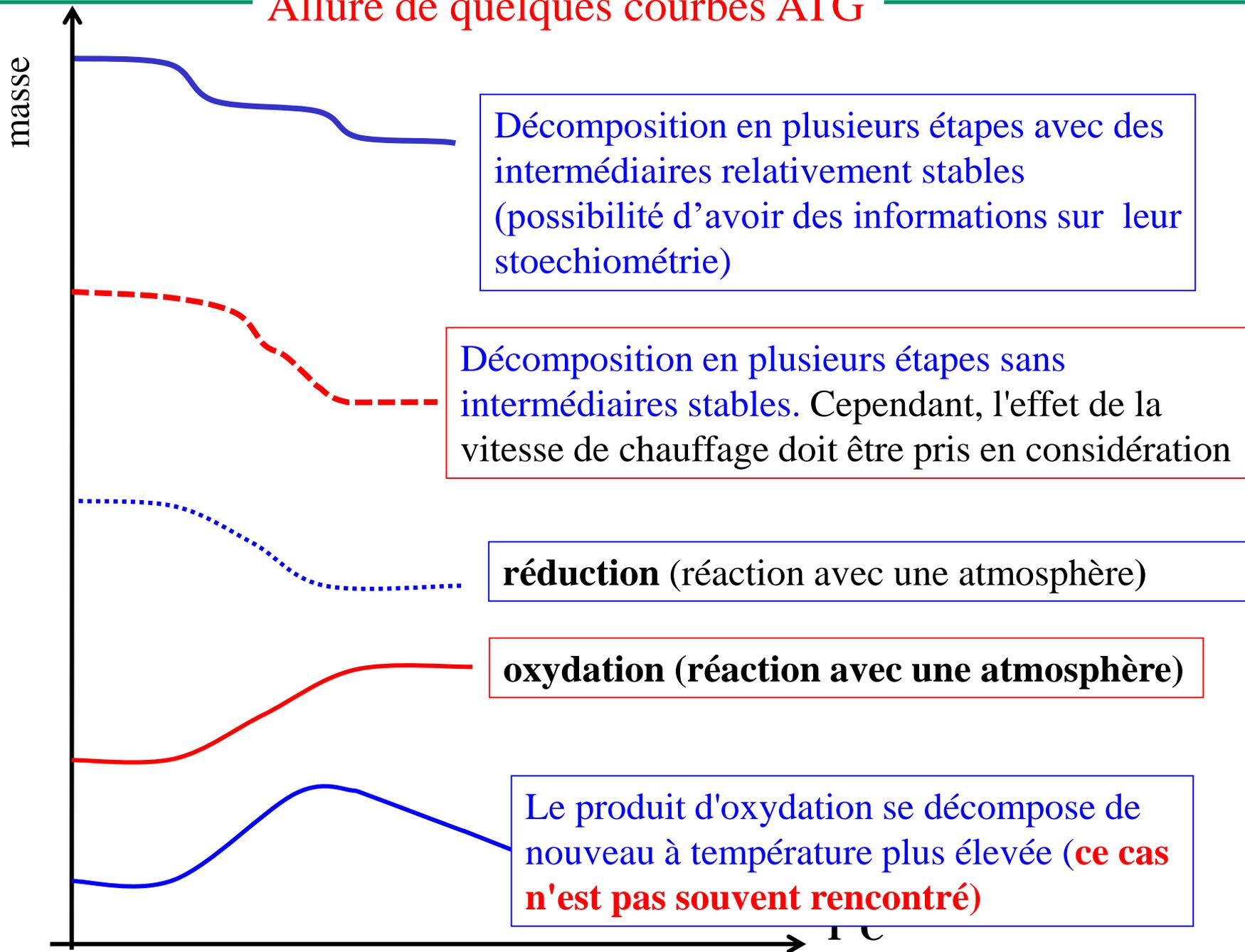
un gain de masse $\Delta m > 0$:

carbonatation ,
hydratation
adsorption,
fixation d'un constituant de l'atmosphère (air ou O_2)
(oxydation, chloration, fluoration, ...),
certaines réactions chimiques

Allure de quelques courbes ATG

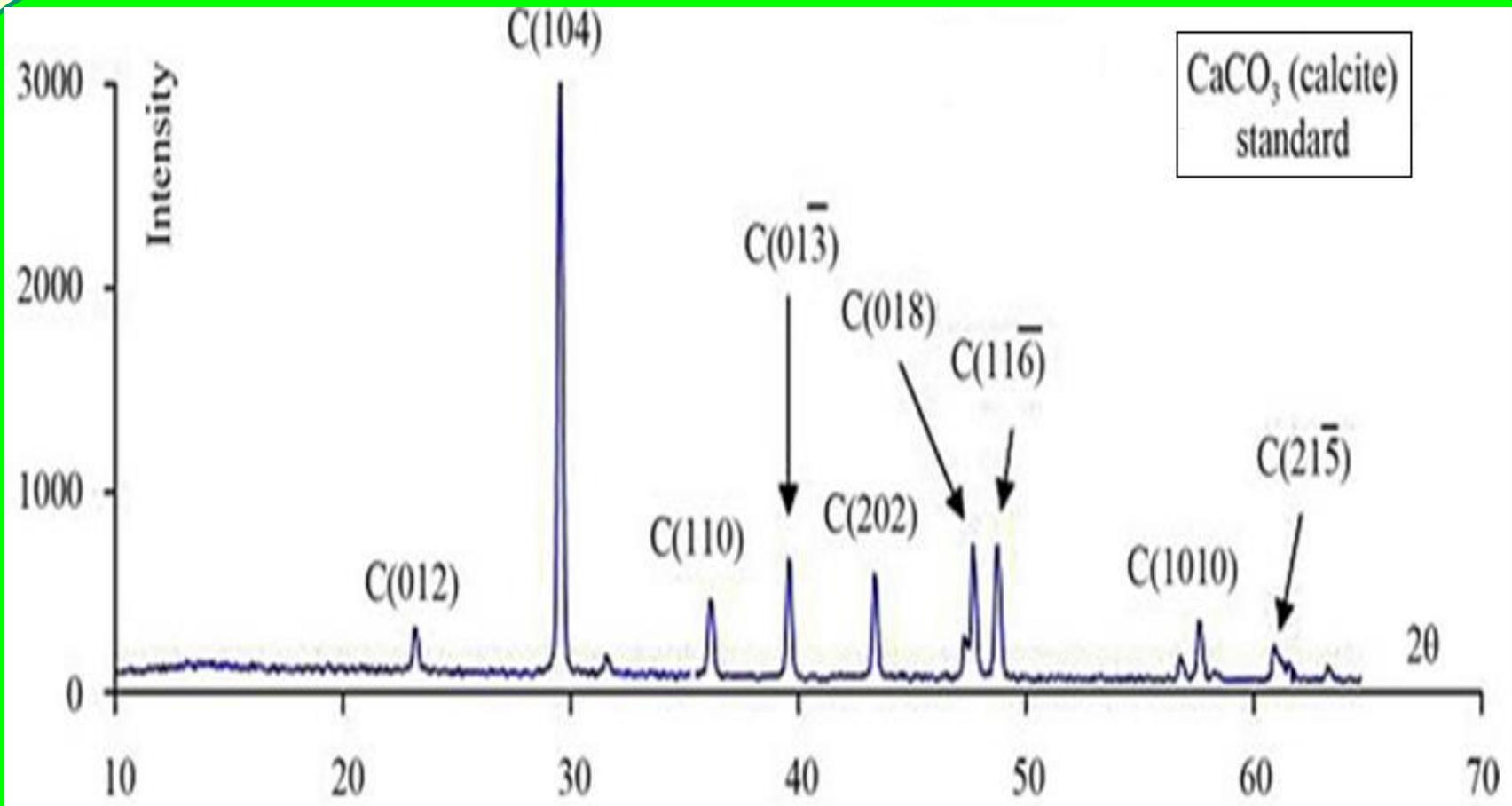


Allure de quelques courbes ATG



6°) Réactions simples et réactions multiples :

* **réaction simple :** CaCO_3 *pur* = Carbonate de calcium
= Calcite

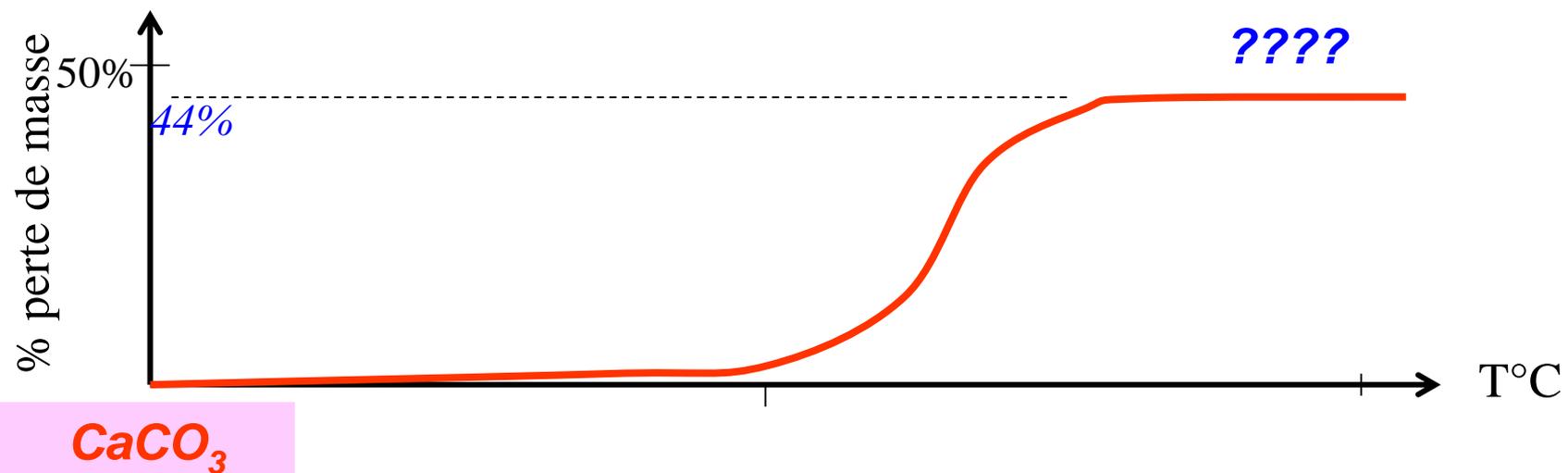


Spectre DRX de la calcite CaCO_3

* réaction simple :

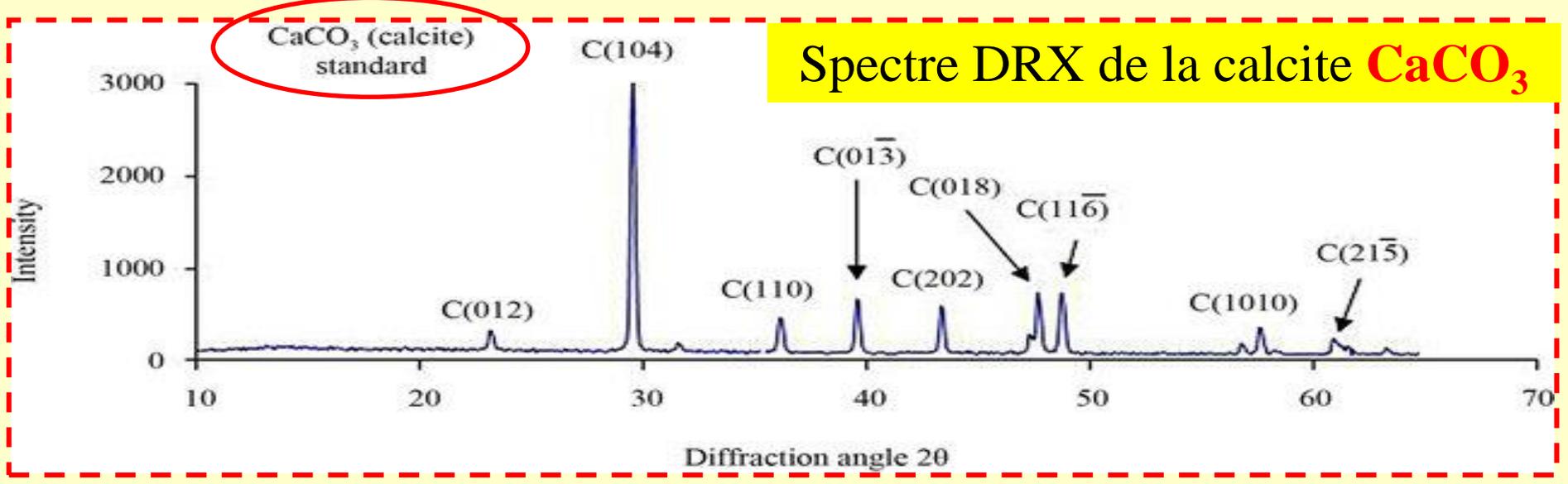
CaCO₃ pur

Id. par
DRX

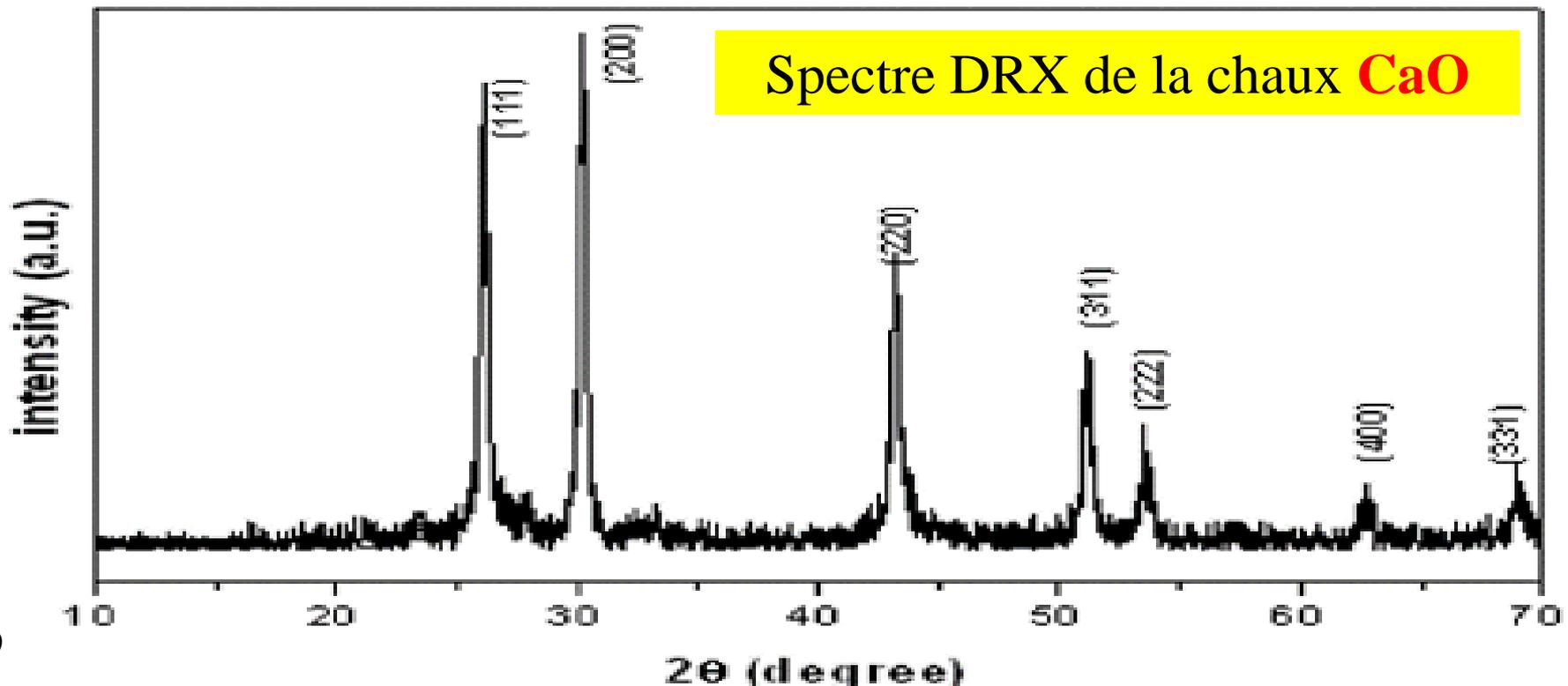


CaCO₃ (calcite)
standard

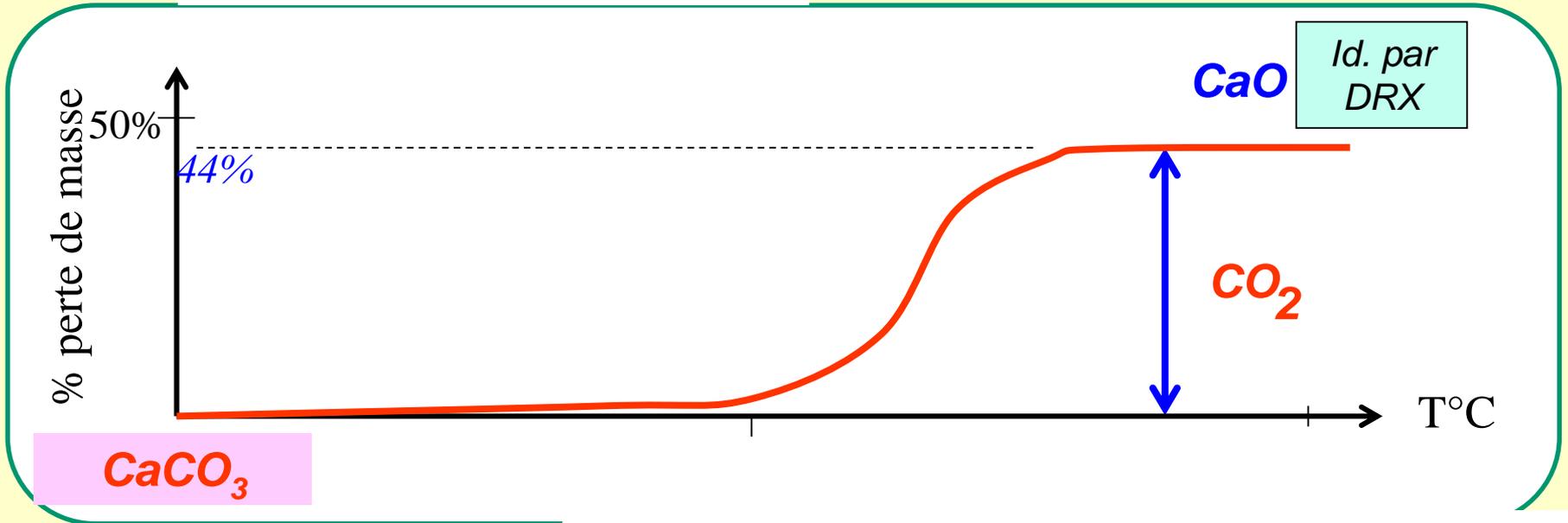
Spectre DRX de la calcite **CaCO₃**



Spectre DRX de la chaux **CaO**



* **réaction simple :**



Carbonate de calcium
(40+12+3*16 = 100 g/mol)

Oxyde de Calcium ou **chaux vive**
(40+16 = 56 g/mol)

Gaz perdu :
dioxyde de carbone
(12+2*16 = 44 g/mol)

$$\% \text{ perte} = \frac{M(\text{CO}_2) * 100}{M(\text{CaCO}_3)}$$
$$(44/100) * 100 = 44\%$$

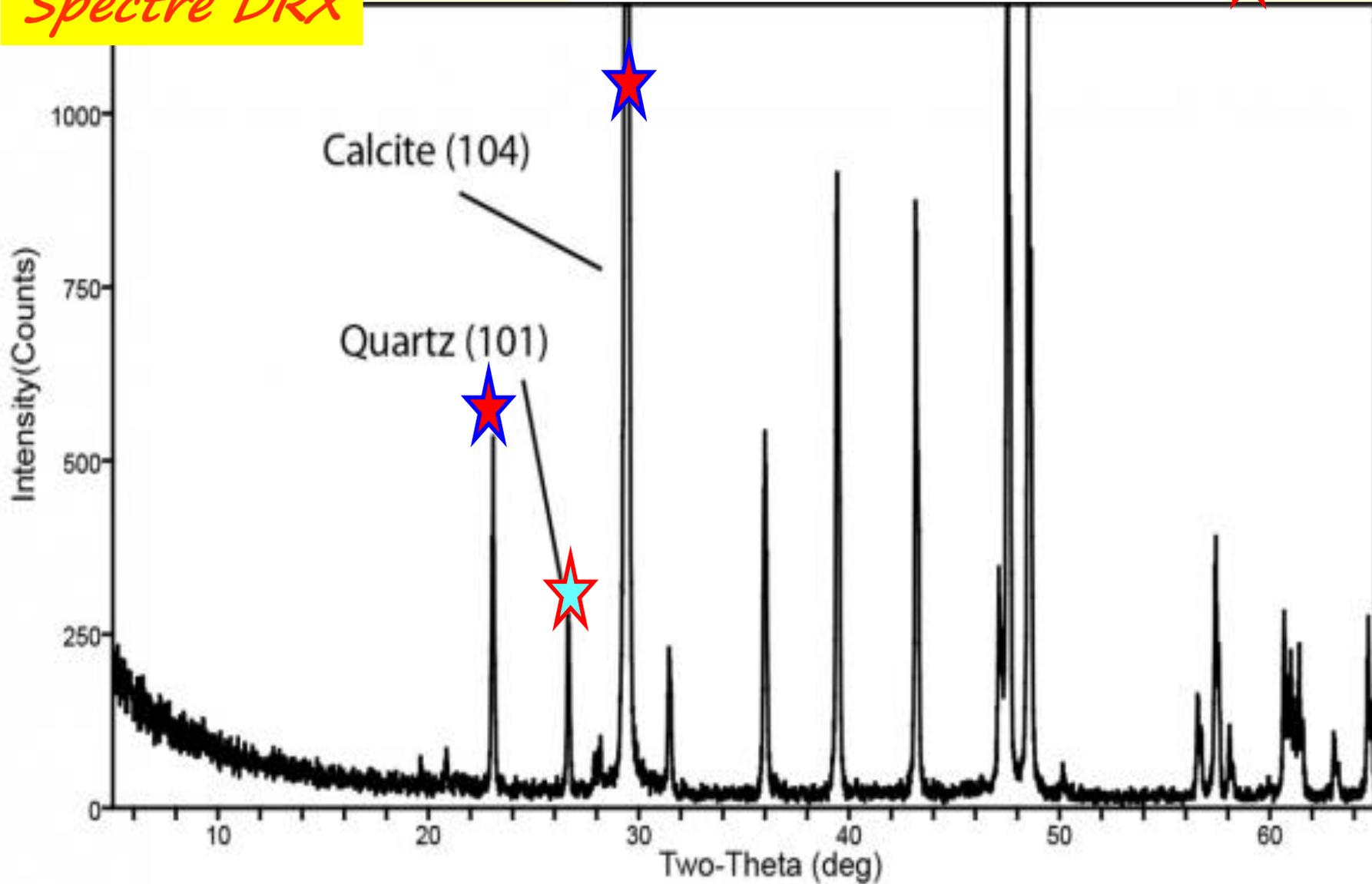
* Autre exemple :

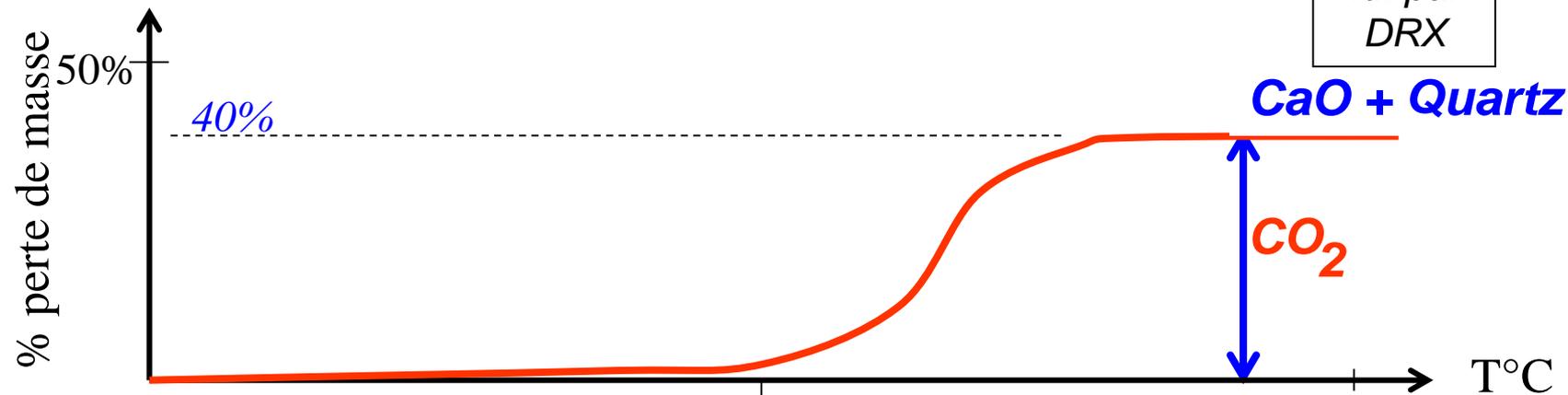
Calcaire = Calcite + quartz

★ CaCO_3

SiO_2 ★

Spectre DRX





Calcaire

44 % CO_2 ↑ perdu par → 100% de CaCO_3

Or 40 % CO_2 ↑ perdu par → x % de CaCO_3 dans le calcaire

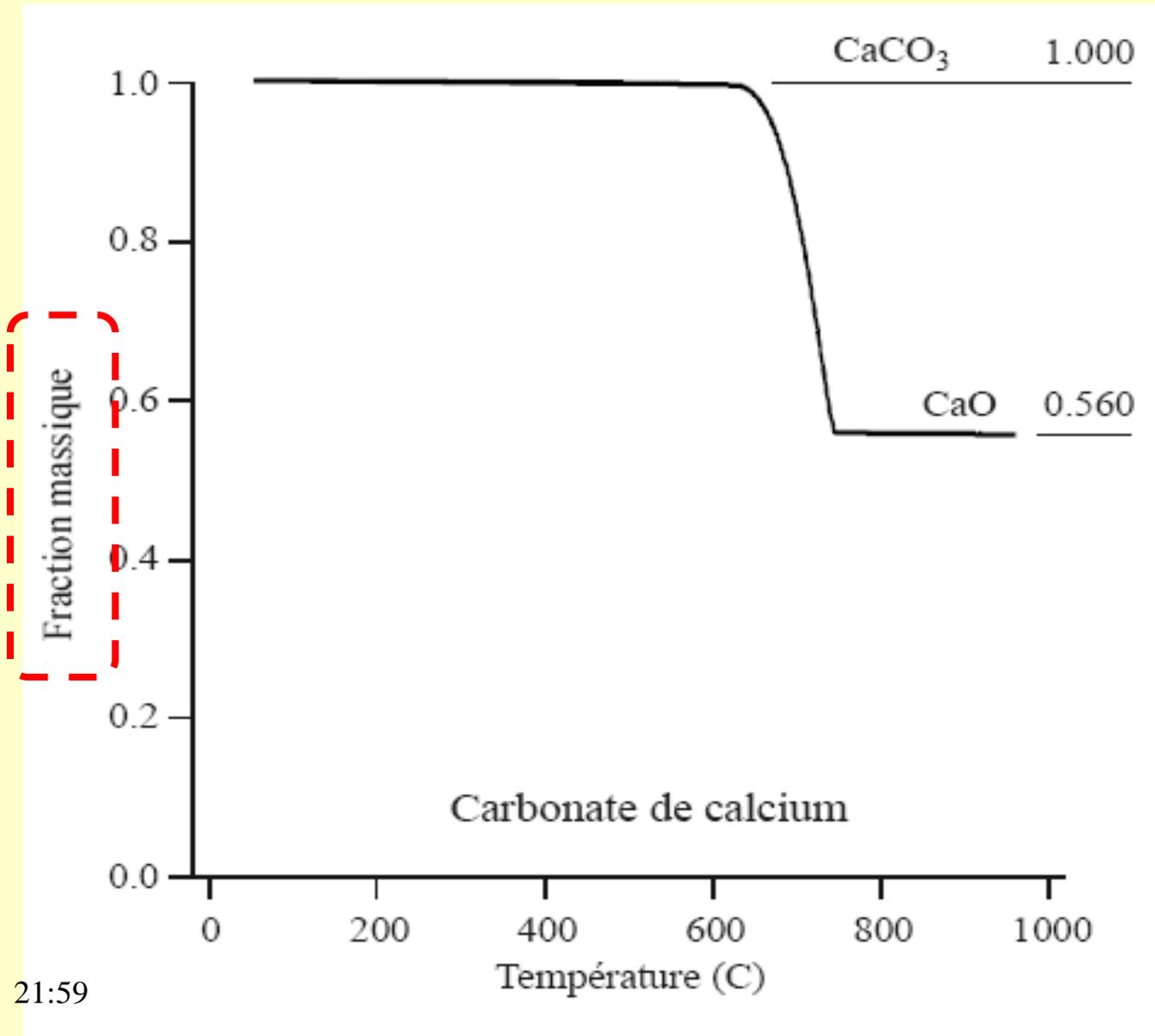
Donc $x = 40 \times 100 / 44 = 90,91$ % de CaCO_3 = degré de pureté du calcaire

Donc % du reste = $(100 - 90,91)$ % = 9,09 %

Reste = quartz + autres oxydes (Na_2O , K_2O , TiO_2 , ...)

Il faut voir l'analyse par Fluorescence X

autre type de présentation



$$\frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}$$

$$\frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaCO}_3)}$$