



Université Mohamed Khider - Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie Civil et Hydraulique



Matière: Méthode expérimentale
Master 1: Matériaux de construction

L'Analyse thermique différentielle et calorimétrique

Présentée par :
Dr. IZEMMOUREN Ouarda

Introduction

Méthode thermiques

Un groupe de techniques pour lesquelles une propriété de l'échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température:

- Soit d'une ou plusieurs grandeurs physiques caractéristiques (dimension, masse, conductivité thermique etc....)
- Soit de la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation du système considéré.

Introduction

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)

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.

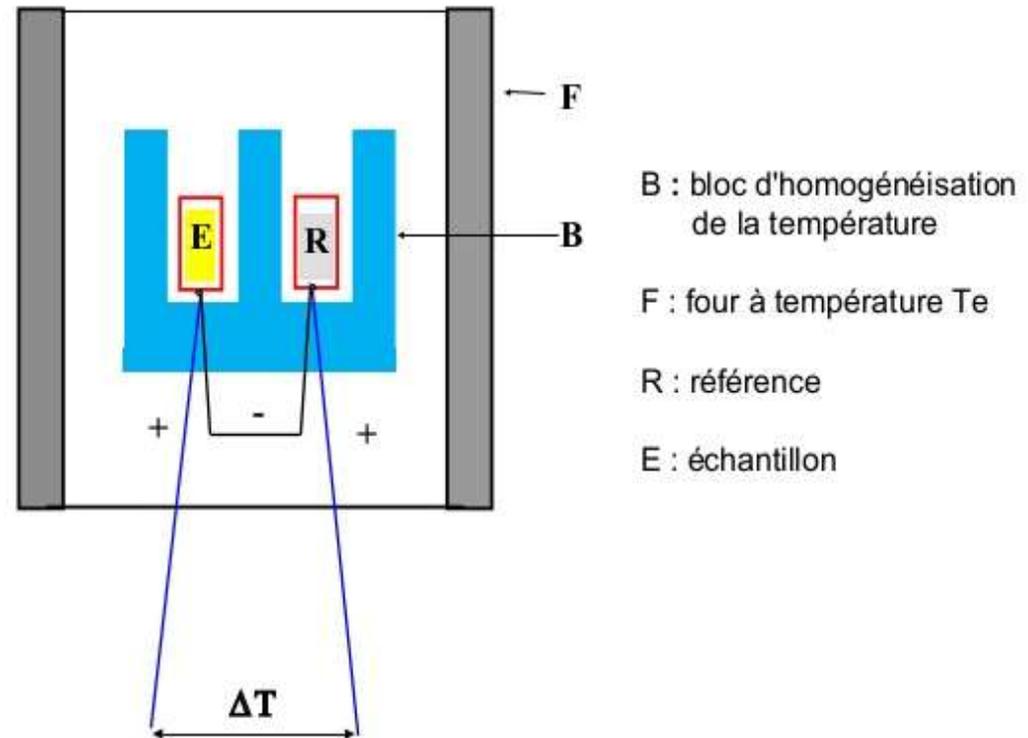
La référence est inerte (c'est-à-dire ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considérée).

L'analyse thermique différentielle

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.

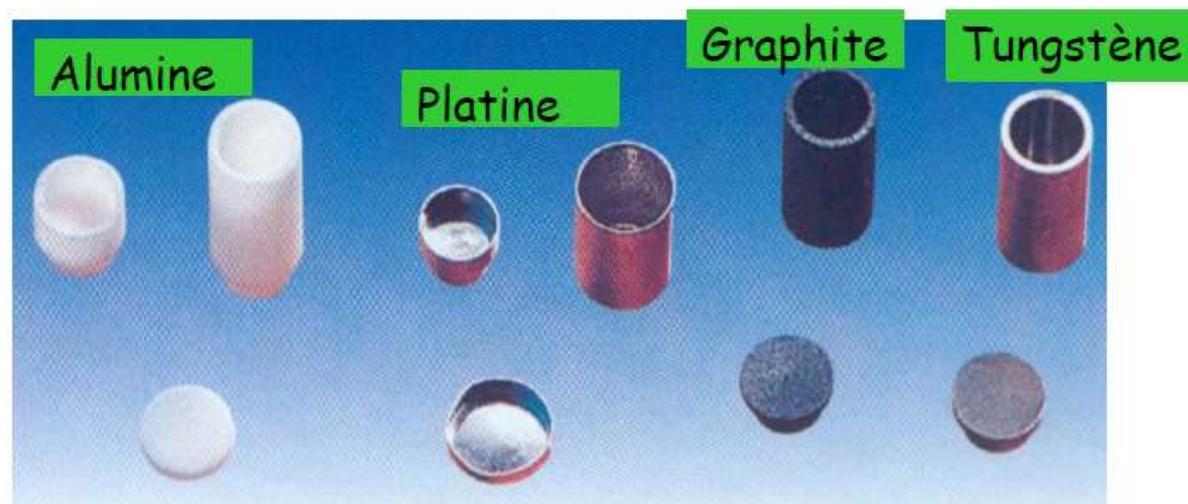


L'analyse thermique différentielle

Principe de la méthode

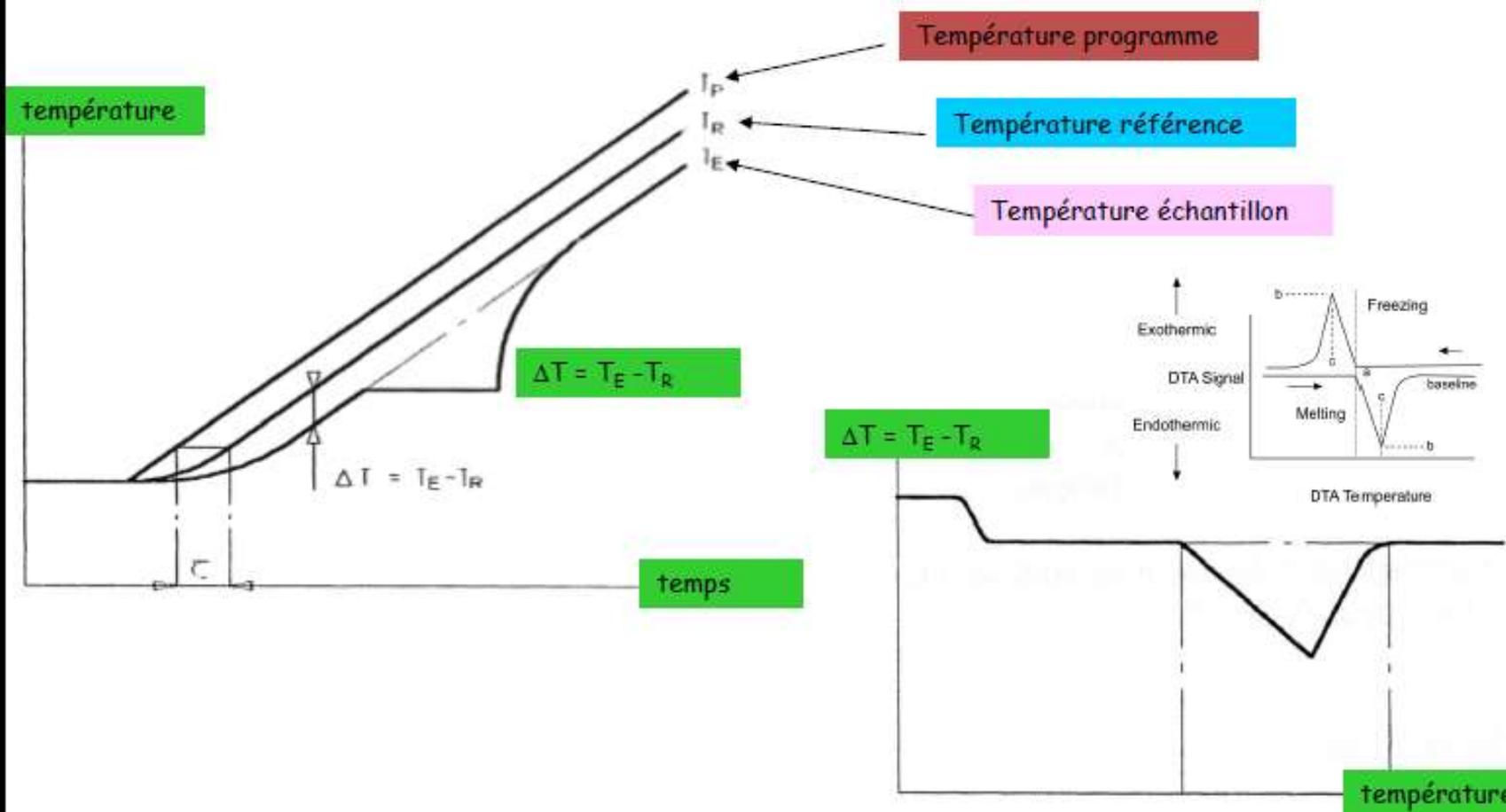
Exemples de creusets ATD

Creuset ouvert de volume variable
(20 à 100 μl)



Le creuset doit être bon conducteur de la chaleur

L'analyse thermique différentielle



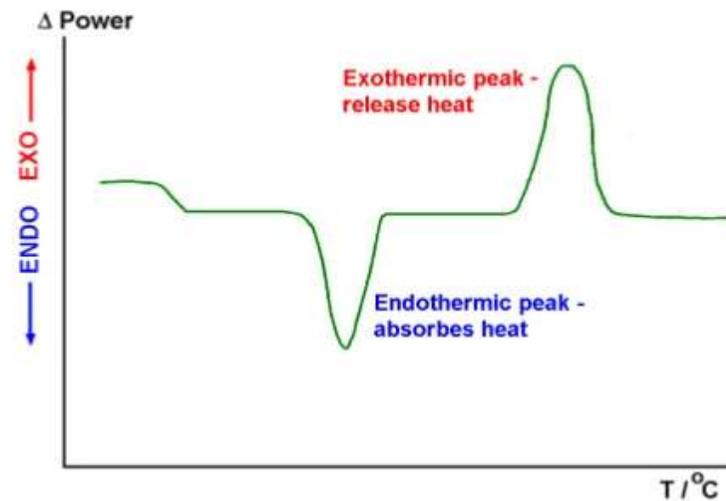
L'analyse thermique différentielle

Principe de la méthode

4-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



L'analyse thermique différentielle

Le contrôle d'atmosphère

- Le contrôle d'atmosphère autour de l'échantillon est essentiel pour obtenir une bonne qualité d'analyse.
- Différentes possibilités sont envisageables :
 - ❖ Sous gaz inerte (N_2 , Ar, He) pour protéger l'échantillon de l'oxydation
 - ❖ Sous gaz oxydant (O_2 , Air) pour les études d'oxydation, corrosion, ...
 - ❖ Sous gaz réducteur (H_2 , CO, ...) pour les études de réduction et autres réactions
 - ❖ Sous vapeur d'eau pour les études d'hydratation
 - ❖ Sous gaz corrosif (avec dispositifs spéciaux)
- Selon l'étanchéité de la chambre expérimentale, il est possible de travailler sous vide (purge, vide primaire, vide secondaire)

L'analyse thermique différentielle

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

L'analyse thermique différentielle

Les avantages et les inconvénients de l'ATD

Les avantages

- 1- L'échantillon peut être utilisé à très haute température
- 2- Flexibilité dans le volume et la forme de l'échantillon
- 3- Les réactions de la température et les caractéristiques de transition de sont déterminées

Les inconvénients

Incertitude des chaleurs de fusion et de la température de transition

L'analyse thermogravimétrique

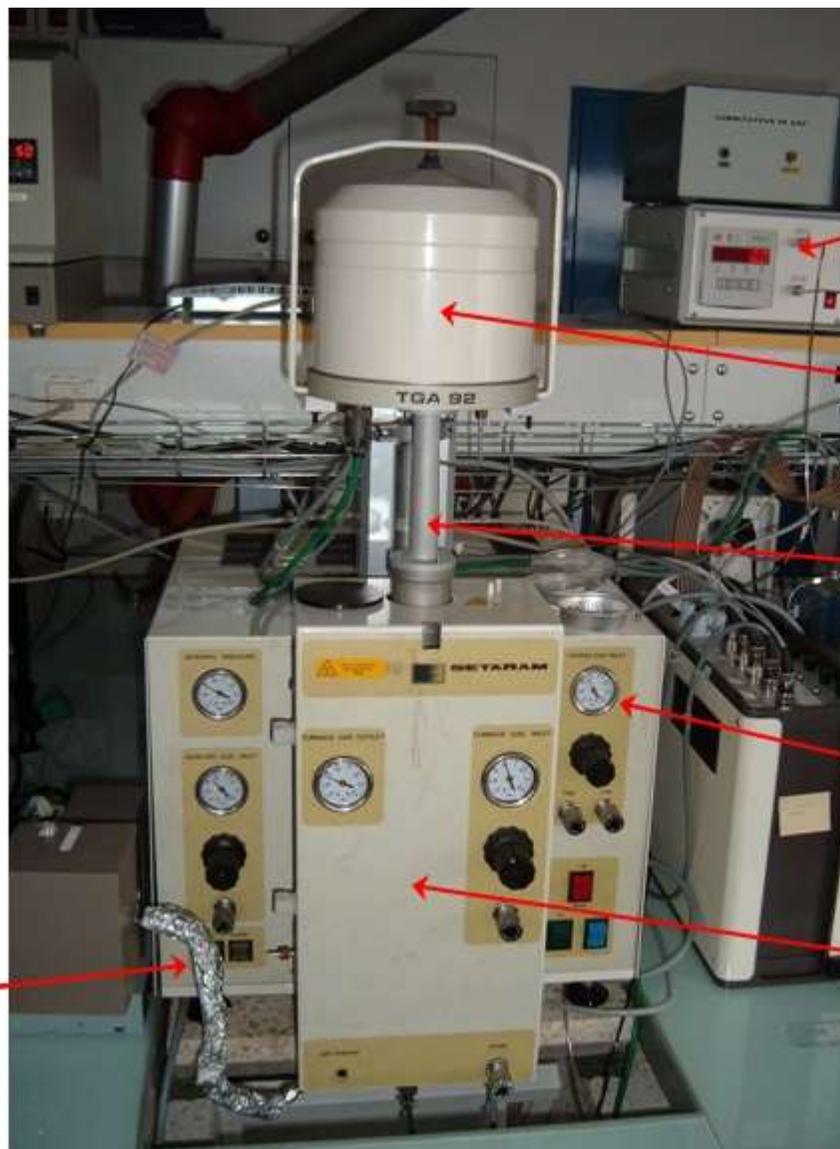
la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte (émission de vapeur) ou un gain (fixation de gaz, oxydation....)

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

L'analyse thermogravimétrique

P

Évacuation
des gaz



Débitmètre massique
du gaz vecteur

Système de pesée

Dispositif de
suspension

Débitmètre initial de
la thermobalance

Four vertical

L'analyse thermogravimétrique

Exemples de creusets

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



L'analyse thermogravimétrique

L'échantillon, placé dans une nacelle (E) suspendue au fléau (K) d'une balance, se trouve dans une enceinte à température programmée (F).

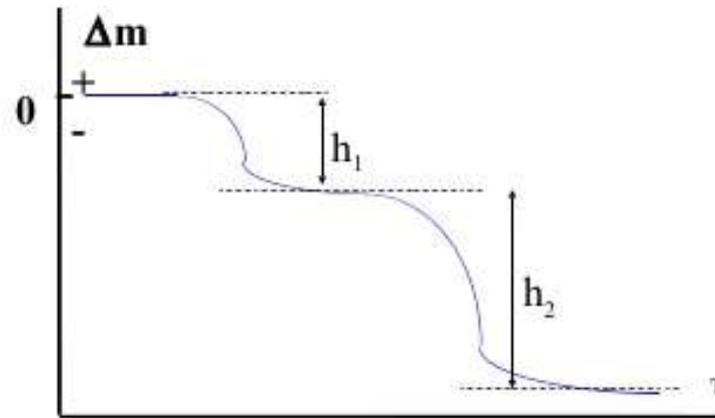
Le contrôle de la température de l'enceinte utilise des thermocouples et l'équilibre de la balance est assurée en permanence par un dispositif de rattrapage automatique (asservissement électronique sur les appareils modernes).

Une des manières d'enregistrer la variation de masse consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale, et à mesurer la force nécessaire, donc la différence de poids entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepoids, pour maintenir cette position.



L'analyse thermogravimétrique

L'allure théorique obtenue de la courbe ATG



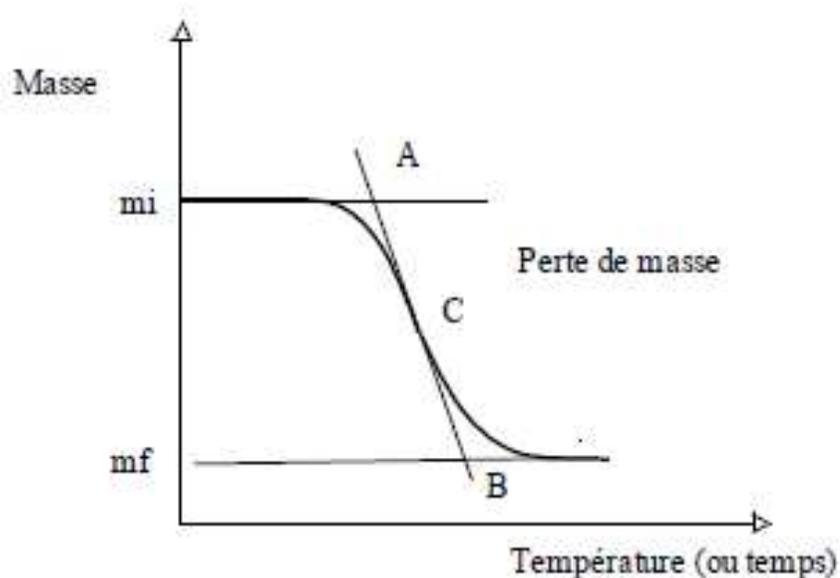
La thermogravimétrie est une méthode quantitative.

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

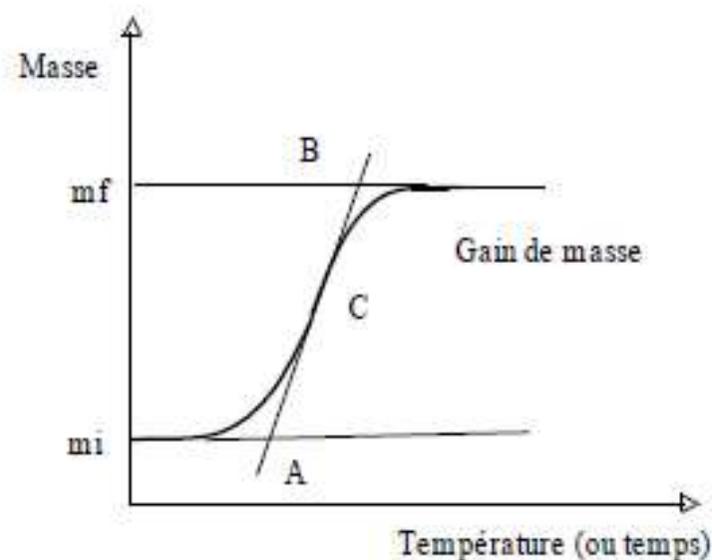
Précision de 0,5 à 0,1 % selon la thermobalance employée.

L'analyse thermogravimétrique

La mesure thermogravimétrique



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



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

L'analyse thermogravimétrique

Quelques applications de la méthode ATG

- Déshydratation et déhydroxylation de matières premières et de produits inorganiques et organiques
- Décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques
- Réaction dans différentes atmosphères (hydrogène, CO, ...)
- Oxydation, combustion
- Etude en atmosphère corrosive
- Etude sous atmosphère humide (vapeur d'eau)
- Couplage avec spectrométrie de masse ou spectrométrie

Infra -rouge.

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

1-Principe -appareille

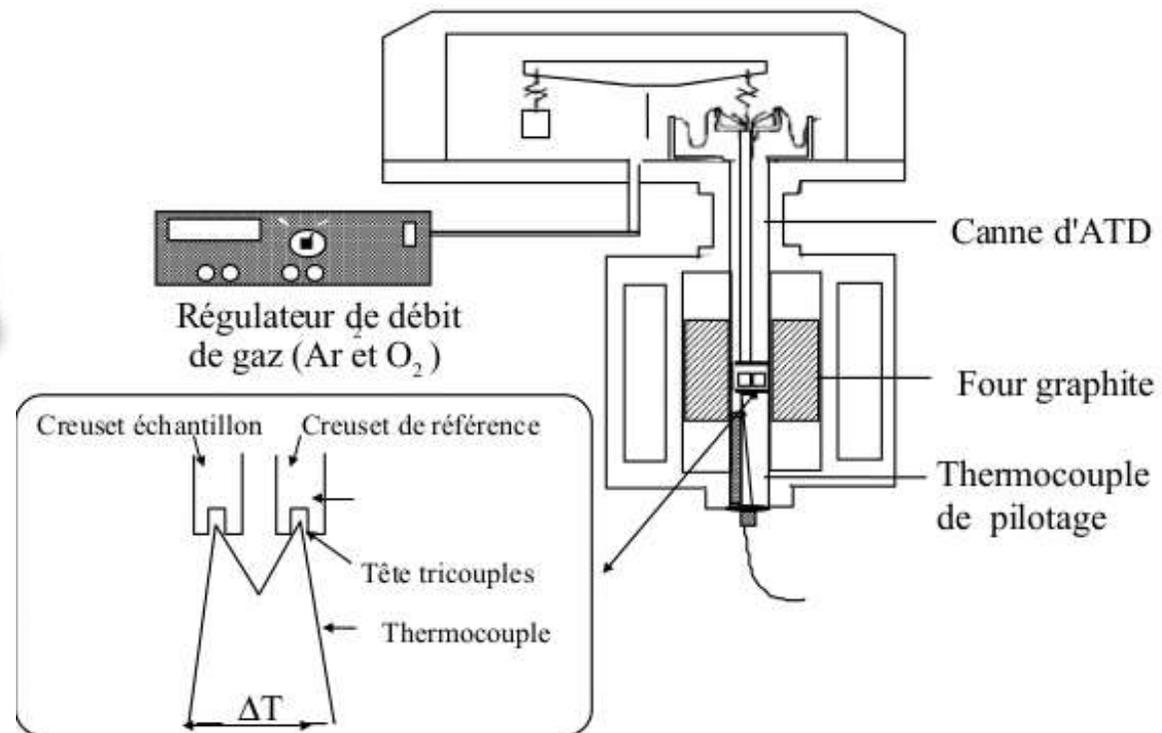
- L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse d'un phénomène par **différentes techniques expérimentales**. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des **informations complémentaires** avec une parfaite identité des conditions 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...

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

1-Principe -appareille



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 thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

Application

1- 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.

Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

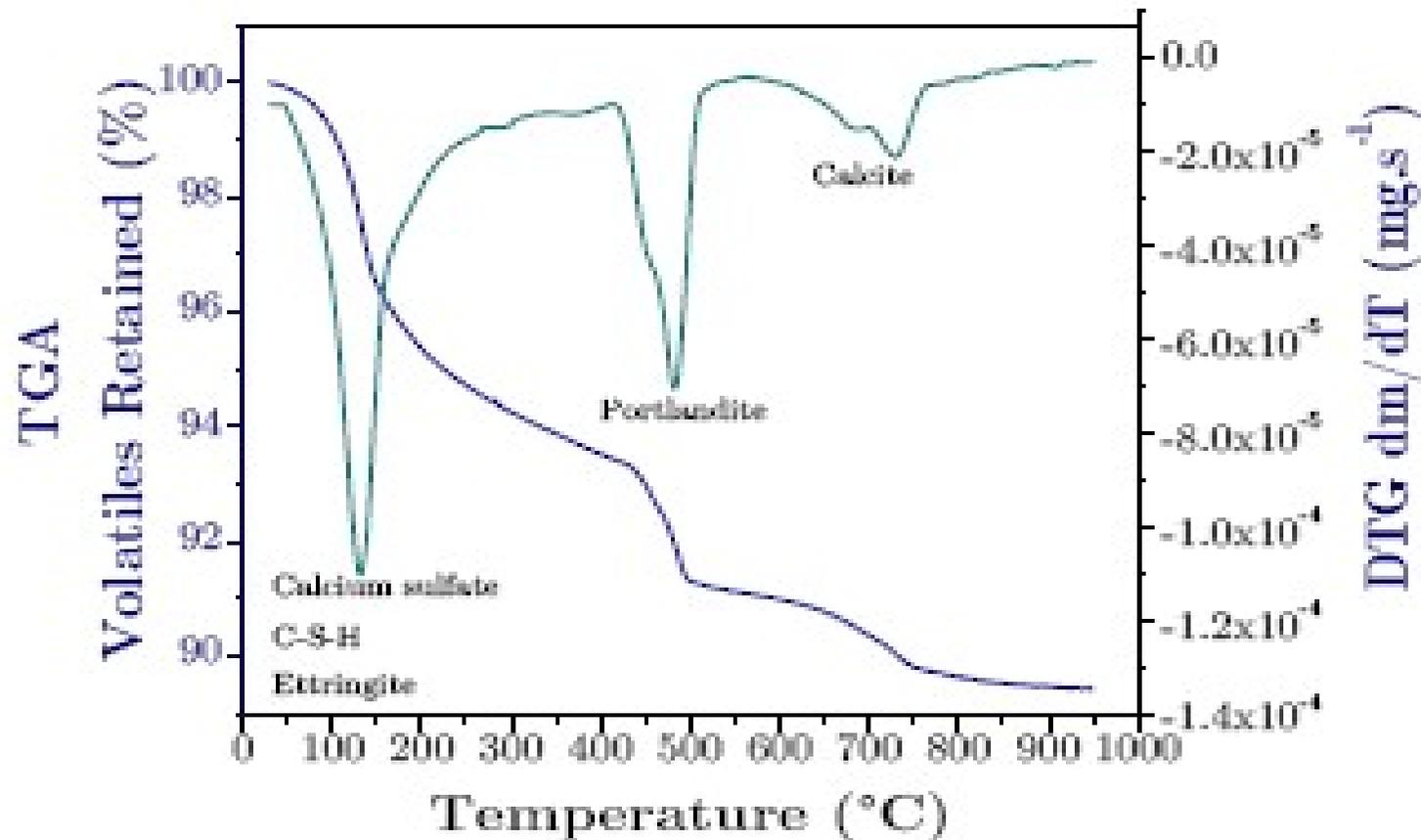
Application

1- Analyse des phases en présence dans la pâte de ciment

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



Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées

Application

- 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

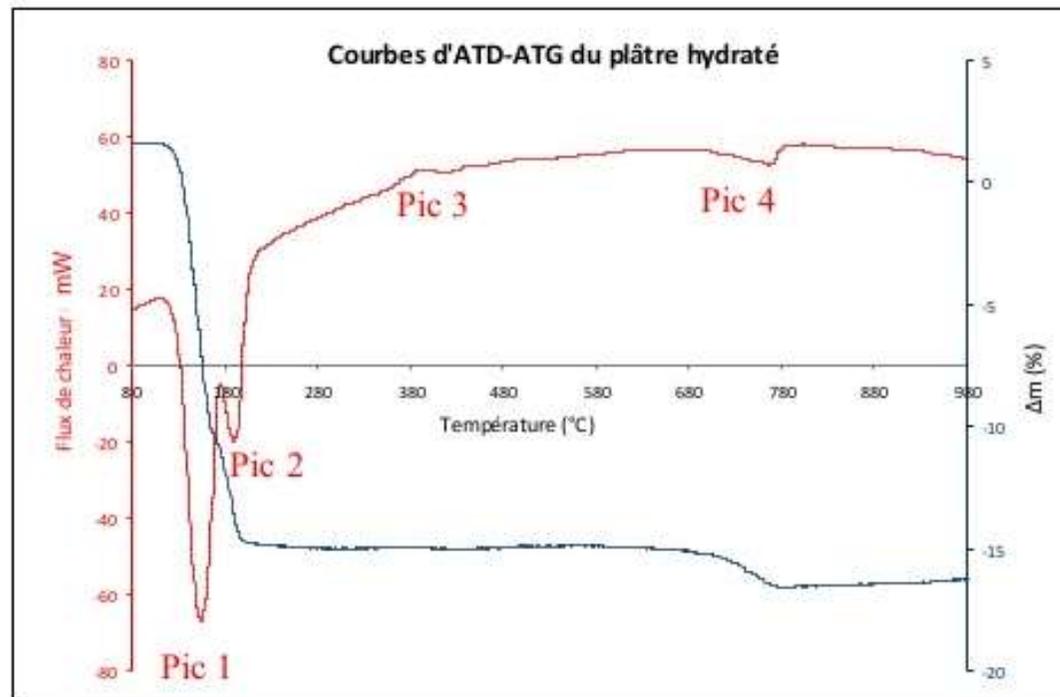
L'analyse thermogravimétrique

2-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

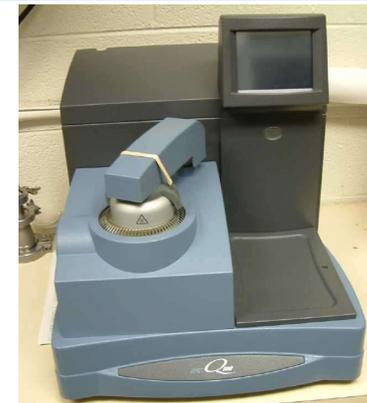


La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

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.

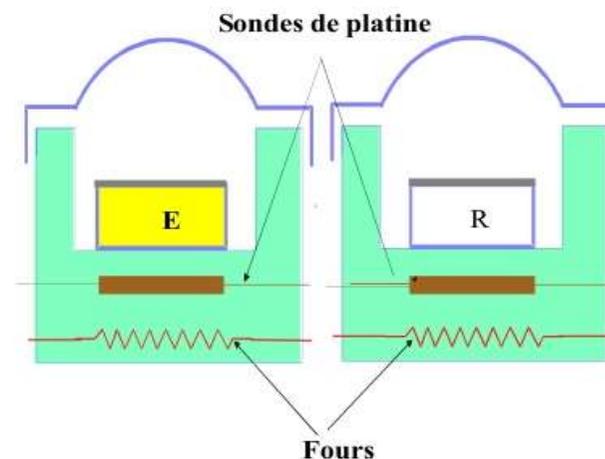
- Dans les deux cas l'allure des courbes est analogue à celles des courbes d' ATD. Les appareils sont très sensibles et permettent d'étudier de faibles quantités de matière (10 à 20 mg).
- Les applications sont celles de l'ATD mais les **mesures sont quantitatives**. La D.S.C. permet également la **détermination 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 placés 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%.



La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Principe

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 $15 \mu\text{W}$ en isotherme et de $30 \mu\text{W}$ 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 $+600^\circ\text{C}$; la précision calorimétrique est d'environ 1%.

Calorimétries

Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie P15 – 436 semi – adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langavant).

La présente norme a pour objet de spécifier la méthode de mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi – adiabatique, dite méthode du calorimètre de Langavant. L'essai a pour but la mesure continue de la chaleur d'hydratation des ciments au cours des premiers jours. La quantité de chaleur s'exprime en joules par grammes de ciment.

Calorimétries

Domaine d'application

La présence norme s'applique à tous les liants hydrauliques quelle que soit leur composition chimique, à l'exception des ciments prompts.

Principe

La méthode du calorimètre de Langavant consiste à introduire une éprouvette de mortier, dès la gâchée, dans un vase de Dewar afin de déterminer d'après l'évolution de la température la quantité de chaleur dégagée. A une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment contenu dans l'éprouvette est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le vase de Dewar et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant depuis l'instant initial. L'échauffement du mortier, fonction principalement de la nature du ciment, est généralement compris entre 10°C et 50°C.

Calorimétries

Calorimètres quasi adiabatiques pour bétons

Cet essai permet d'estimer la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment contenu dans une éprouvette de béton.



Calorimétries

Le calorimètre QAB est constitué d'un caisson à double paroi (externe en PVC, interne en polyester armé de fibres de verre) remplie par un isolant (mousse de polyuréthane) d'environ 14 cm d'épaisseur. **Le logement central reçoit une enveloppe cylindrique en acier en deux parties dans laquelle l'éprouvette cylindrique de béton ($\text{Ø}16 \times 32 \text{ cm}$), dans son moule en carton, est déposée après sa fabrication.**



Calorimétries

Deux calorimètres identiques sont utilisés et placés dans une salle à température constante (20 °C pour un essai calorimétrique standard).

L'éprouvette de béton frais est déposée dans un premier calorimètre. Une éprouvette témoin (en béton vieux de plus de 3 mois) est déposée dans le deuxième. On suppose que la capacité thermique de l'éprouvette témoin est proche de celle de l'éprouvette testée. **Chaque calorimètre est étalonné et ils doivent présenter des** caractéristiques assez proches. La chaîne de mesure des températures est étalonnée. L'essai consiste alors à enregistrer, à intervalles réguliers (10 à 15 min), les températures internes des deux calorimètres ainsi que la température externe mesurée entre les calorimètres, pour contrôler la régulation de la salle.

Calorimétries

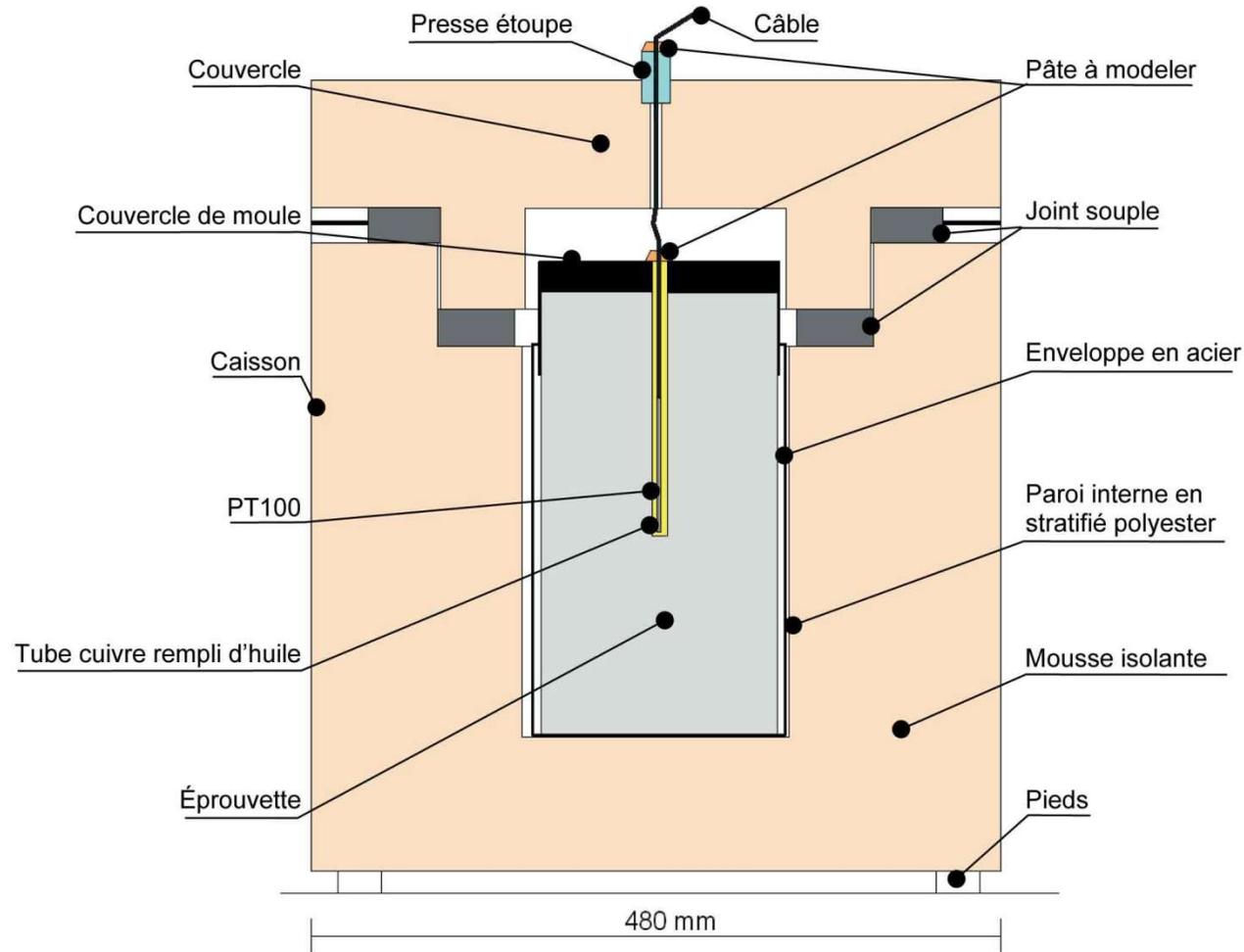


Schéma en coupe du calorimètre QAB.

Calorimétries

Dans le calorimètre QAB, une partie de la chaleur dégagée par l'hydratation du ciment augmente la température de l'éprouvette, une autre partie augmente la température du calorimètre et une dernière partie est évacuée vers l'extérieur. Pour le calorimètre QAB, ceci s'exprime de la façon suivante :

$$q(t) = C_{\text{tot}} (\theta(t) - \theta(0)) + \int_0^t (a + b \theta(u)) \theta(u) du$$

- $q(t)$ [J] : dégagement de chaleur à l'instant t
- $\theta(t)$ [°C ou K] = $T_{\text{béton}} - T_{\text{témoin}}$: écart de température entre l'éprouvette de béton frais et l'éprouvette témoin en béton durci à l'instant t
- T_{adia} [K] : échauffement du béton en conditions adiabatiques
- α [J/h/°C] : coefficient de conduction thermique. Il est fonction de l'écart entre la température à cœur du calorimètre actif et celle du calorimètre témoin selon l'expression : $\alpha = a + b \theta$. Les coefficients a et b sont obtenus par étalonnage.

Calorimétries

Cette équation est obtenue en écrivant le bilan thermique pour le calorimètre contenant l'échantillon et celui contenant le témoin et en combinant les deux équations obtenues. Elle permet de s'affranchir de la mesure délicate de la température ambiante. Elle suppose que les vitesses de refroidissement des deux calorimètres soient équivalentes ce qui peut se traduire par :

$$\frac{C_{\text{tot}}(\text{témoin})}{\alpha_{\text{témoin}}} = \frac{C_{\text{tot}}(\text{essai})}{\alpha_{\text{essai}}}$$

- Calu [J/°C] : capacité calorifique du cylindre étalon utilisé pour caractériser le calorimètre lors de son étalonnage.
- Ccal [J/°C] : capacité calorifique du calorimètre, obtenue à partir de l'étalonnage
- Ctot [J/K] : capacité calorifique totale = Cbéton + Ccal lors d'un essai sur béton ou = Calu + Ccal lors de l'étalonnage du calorimètre

Calorimétries

- $Calu$ [J/°C] : capacité calorifique du cylindre étalon utilisé pour caractériser le calorimètre lors de son étalonnage
- $Ccal$ [J/°C] : capacité calorifique du calorimètre, obtenue à partir de l'étalonnage
- $Ctot$ [J/K] : capacité calorifique totale = $C_{béton} + Ccal$ lors d'un essai sur béton ou = $Calu + Ccal$ lors de l'étalonnage du calorimètre
- Ea [J·mol⁻¹] : énergie d'activation
- R : constante des gaz parfaits [8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹]
- t [heure] : temps lors de l'essai QAB
- $tcor$ [heure] : temps corrigé (calcul qui prend en compte la thermo-activation)
- $T_{béton}$ [K] : température de l'éprouvette de béton frais
- $Text$ [K] : température extérieure pour contrôler la régulation de la salle d'essai

Calorimétries

— $T_{\text{témoin}}$ [K] : température de l'éprouvette témoin en béton durci. L'éprouvette témoin est déposée dans un calorimètre QAB jumeau de celui qui reçoit l'éprouvette de béton frais. Cette température est proche de la température ambiante. Elle évolue au gré des fluctuations de la température ambiante avec quasiment la même constante de temps que pour la température de l'éprouvette de béton frais

— $q(t)$ [J] : dégagement de chaleur à l'instant t

— $\theta(t)$ [°C ou K] = $T_{\text{béton}} - T_{\text{témoin}}$: écart de température entre l'éprouvette de béton frais et l'éprouvette témoin en béton durci à l'instant t

— T_{adia} [K] : échauffement du béton en conditions adiabatiques

— α [J/h/°C] : coefficient de conduction thermique. Il est fonction de l'écart entre la température à

coeur du calorimètre actif et celle du calorimètre témoin selon l'expression : $\alpha = a + b \theta$. Les coefficients

a et b sont obtenus par étalonnage.

Calorimétries



Calorimétries

