8° Z
28960
(13,18)

que sais-je?

LA THERMO-ANALYSE

PAR MIREILLE HARMELIN



PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

LA THERMO-ANALYSE

3301

8° Z
28960
(1318-1320)

DL - 4 11 1968 - 17310

« QUE SAIS-JE ? »
LE POINT DES CONNAISSANCES ACTUELLES
N° 1318

LA THERMO-ANALYSE

par

Mireille HARMELIN
Docteur ès Sciences physiques
Chargée de Recherche au C. N. R. S.



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS
—
1968

BIBLIOTHÈQUE NATIONALE
R.F.
IMPRIMÉS

Dépôt légal. — 1re édition : 4e trimestre 1968

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays

© 1968, *Presses Universitaires de France*

INTRODUCTION

L'action de la chaleur sur un solide provoque des effets essentiellement variables suivant la nature du corps soumis à l'échauffement. Les phénomènes de fusion, de dilatation, de déshydratation, d'oxydation, de décomposition constituent autant de caractéristiques qui lui sont propres et qui peuvent servir à l'identifier.

Les méthodes modernes dont nous disposons maintenant pour suivre les effets de l'élévation ou de l'abaissement de la température sur les corps solides ou fondus, sont le fruit des recherches remontant à la fin du XIX^e^ siècle et qui n'ont cessé de se développer depuis. Les expériences de Le Chatelier, en 1887, présentent un intérêt historique considérable. Elles lui permirent de caractériser les différentes espèces chimiques constituant les argiles par l'étude de leur comportement thermique pendant l'échauffement et elles ont ouvert la voie aux méthodes modernes de thermo-analyse. Déjà, en 1860, Kirchhoff et Bunsen avaient montré qu'une méthode physique, l'analyse spectrale, permettait de repousser la limite d'identification d'un élément, bien au-delà des valeurs courantes de l'analyse chimique traditionnelle. Ici encore, celle-ci se trouvait détrônée par l'emploi d'un dispositif simple, précurseur de nos

appareils d'analyse thermique différentielle actuels. Utilisé pour l'étude directe des corps solides, sans avoir à les attaquer, il éliminait ainsi toutes les difficultés de mise en solution. Distinguer une halloysite d'une allophane, ou encore d'un kaolin, d'une pyrophyllite ou d'une montmorillonite, devenait un problème soluble en quelques heures.

A la même époque, en métallurgie, l'observation des points critiques du fer et de ses alliages, venait d'être faite par Osmond, mais elle nécessitait une série très longue de mesures. Pour répondre aux besoins de l'industrie et rendre la méthode aussi rapide que possible, Roberts Austen présenta, en 1899, un appareil dans lequel l'acier était étudié en même temps qu'un bloc de platine soumis aux mêmes lois d'échauffement ou de refroidissement. C'était la première mesure proprement dite de la différence de température entre un échantillon et une substance de référence ; elle répondait au principe même de l'*analyse thermique différentielle* telle que nous l'utilisons maintenant.

Pendant les années qui suivirent, les recherches et les perfectionnements se succédèrent avec les travaux de Saladin, Boudouard, Guillet, Hopkinson, Dumas, Carpenter et Keeling, Burgess et Portevin. Puis, la méthode d'analyse thermique différentielle se trouva temporairement détrônée à la suite de l'apparition, en 1917, du *dilatomètre différentiel* de Chevenard, dont l'emploi présentait pour les métallurgistes une supériorité incontestable.

L'étude des sels hydratés, si nombreux dans la nature, semble avoir été également à l'origine des premiers dispositifs réalisés pour suivre en continu leur évolution en fonction du temps ou de la température. Limitée d'abord aux mesures de tension de vapeur (1877, Hannay et Ramsay), la détermina-

tion de la stabilité des hydrates se fit, dès 1912, à l'aide d'une balance à compensation électromagnétique de sensibilité élevée (1/100 mg pour une portée de 100 mg) mise au point par Urbain et Boulanger, après les travaux antérieurs de Nernst et Riesenfeld, en 1903, et de Brill, en 1905. Toutefois, en dépit des travaux systématiques, tant à l'étranger, avec l'école japonaise (1915, Honda), qu'en France avec Guichard, Vallet et Dubois, il fallut attendre jusqu'à la moitié de ce siècle, pour voir la *thermogravimétrie* se développer à une grande échelle. Plusieurs Français ont donné l'élan initial, P. Chevenard puis C. Eyraud en réalisant les premières thermobalances commerciales, Cl. Duval en montrant l'intérêt, sur de multiples exemples de la chimie minérale et organique, de connaître, à tout instant et à toute température, la stabilité thermique et la composition de l'échantillon. Actuellement, les travaux dans ce domaine ne cessent de se multiplier, tant en France qu'à l'étranger.

Les applications des méthodes thermo-analytiques actuelles couvrent des domaines extrêmement variés. En métallurgie, elles permettent de suivre la corrosion à haute température des métaux et alliages, de contrôler le grillage des minerais, d'étudier les phénomènes d'adsorption, de désorption et d'absorption des gaz. En chimie analytique, elles aident dans la caractérisation des substances animales et végétales, pour suivre les processus de cuisson des aliments et la détection des substances nocives, pour le contrôle de la conservation sous vide et de l'hygroscopicité des substances. Dans l'industrie des produits de synthèse, elles indiquent la stabilité thermique des hauts polymères, le mécanisme de leur décomposition. L'industrie des produits utilisés en céramique bénéficie également de

ces techniques : la prise d'un ciment, la cuisson d'une argile, le recuit d'un verre peuvent être suivis à tout instant en fonction de la température.

Le but de cet ouvrage est de décrire les principales de ces techniques.

CHAPITRE PREMIER

LA THERMOGRAVIMÉTRIE

Depuis longtemps, on s'est préoccupé de connaître la stabilité thermique des substances, soit pour éviter leur décomposition ou au contraire la provoquer, soit pour suivre leur déshydratation ou encore, leur oxydation. Tout au long du XIX^e^ siècle, et au commencement du XX^e^, les chercheurs construisaient point par point, en fonction de la température, les courbes de pertes de poids, les pesées se faisant sur une balance d'analyse ordinaire, après refroidissement. Ces courbes, qui portent maintenant le nom de *thermogrammes* (1), s'obtiennent actuellement en continu à l'aide d'appareils dénommés *thermobalances*. On peut donc définir la *thermogravimétrie* comme la technique consistant à enregistrer les variations de masse d'un échantillon (solide ou liquide) en fonction de la température ou du temps.

I. — L'appareillage

On peut distinguer trois parties fondamentales sur une thermobalance : la balance proprement dite, qui assure la pesée, le four (et sa régulation)

(1) Ou encore courbes de thermopesée, courbes de thermolyse, thermogravigrammes.

dans lequel on dispose la substance à chauffer, et le système enregistreur. D'une manière générale, l'ensemble du dispositif doit permettre de placer l'échantillon dans des conditions expérimentales très diverses et bien définies : atmosphère de composition déterminée (inerte, oxydante, réductrice, corrosive, etc.), pression réglable dans l'enceinte du tube laboratoire (pression atmosphérique, vide, haute pression), possibilité de récupérer et d'analyser les gaz dégagés.

Les balances actuelles se répartissent en quatre groupes suivant leur principe de fonctionnement : les balances de zéro, les balances à déviation de fléau, les balances de torsion et les balances différentielles.

Quel que soit leur principe, toutes doivent posséder les caractéristiques fondamentales des balances classiques :

— La *charge* ou capacité doit permettre l'étude de prises d'essais variables d'une expérience à l'autre, importantes ou, au contraire, très petites, suivant le but poursuivi.

— Une *sensibilité* élevée est généralement recherchée.

— Bien entendu, la *stabilité* et la *fidélité* restent des qualités indispensables pour la précision des mesures.

— *L'amortissement* doit être rapide, pour éviter les perturbations provoquées par de brutales variations de poids de l'échantillon.

1. **Les balances de zéro.** — Une force, le plus souvent d'origine électromagnétique, est opposée au poids de l'échantillon, de manière à maintenir le fléau toujours dans la même position. La force que l'on doit appliquer pour maintenir en permanence

l'équilibre est proportionnelle à la variation de poids et elle est transmise, par un système approprié, à l'enregistreur.

Les balances de zéro sont les plus nombreuses et les premières à avoir été expérimentées, puisque dans toute pesée, on est habitué à ajouter ou à enlever des poids sur l'un des plateaux de la balance pour rétablir l'équilibre. La difficulté rencontrée ici provient du fait que le fléau supportant l'échantillon se déplace sans cesse pendant la perte ou le gain de poids.

1895 : K. Angström imagine la première balance « à froid » en utilisant une balance d'analyse dont le fléau supporte un aimant suspendu dans un solénoïde. Dès que la substance subit un changement de poids, le courant créé par induction dans la bobine est réglé manuellement de façon à laisser le fléau au zéro. Ce courant, proportionnel au poids de l'échantillon, est lu sur la règle d'un galvanomètre à miroir.

1912 : G. Urbain construit avec C. Boulanger une balance laboratoire destinée à l'étude des systèmes dégageant des gaz avec une vitesse sensible. Son appareil présentait les caractéristiques suivantes :

— les poids marqués étaient remplacés par l'attraction au moyen d'un solénoïde d'une aiguille aimantée, suspendue verticalement à l'une des extrémités du fléau de la balance ;
— le plateau, suspendu à l'autre extrémité du fléau, était placé au centre d'un four électrique, à résistance, dont la température pouvait être réglée à volonté et mesurée, à chaque instant, par un thermocouple sensible ;
— la cage de la balance avait été rendue étanche et pouvait supporter le vide ;
— on introduisait dans cette cage des réactifs capables d'absorber les gaz au fur et à mesure de leur apparition.

La balance était constamment ramenée au zéro en réglant l'intensité du courant traversant le solénoïde ; l'aiguille aimantée restait donc toujours dans la même position vis-à-vis du solénoïde et l'attraction était proportionnelle à l'intensité du courant. Les variations de poids, mesurées par Urbain, étaient de l'ordre de quelques milligrammes et la sensibilité de l'appareil atteignait le centième de milligramme.

Cet appareil servit de modèle ensuite pour un autre, en quartz, qu'Urbain fit construire et qui lui permit d'établir les lois suivant lesquelles les sels hydratés s'effleurissent en atmosphère sèche.

1915 : le Japonais K. Honda crée le mot thermobalance. Il utilisait une balance à fléau de quartz dont l'un des bras soutenait un tube de porcelaine descendant dans un four électrique et supportant la capsule contenant l'échantillon. L'autre bras était muni d'un ressort très fin, en acier, immergé dans l'huile d'un vase Dewar. La force de rappel nécessaire au rétablissement de l'équilibre s'appliquait mécaniquement en ajoutant ou en retirant des poids.

Après lui, ses élèves (principalement Saito, Shibata et Fukushima) poursuivirent des recherches systématiques, portant sur les oxydes et les sulfures naturels, ainsi que sur les sels hydratés. La balance initiale de Honda fut rendue autoinscriptrice à l'aide d'un électro-aimant fixé à l'extrémité du fléau. La mesure des variations de masse se ramenait alors à l'enregistrement d'un courant continu réglé pour maintenir le fléau constamment à l'équilibre.

1923 : Marcel Guichard, dans le but de déterminer l'état d'hydratation de sels métalliques et de colloïdes, transforme une balance d'analyse ordinaire en une balance à compensation hydrostatique. L'une des extrémités du fléau portait, suspendue à un long fil, la coupelle contenant la substance. Celle-ci se trouvait dans un creuset placé dans un four à gaz, dont la température s'élevait régulièrement en réglant l'admission. L'autre extrémité du fléau portait une tige cylindrique plongeant partiellement dans de l'huile. L'addition progressive d'huile, à l'aide d'une burette, permettait de compenser les pertes de poids subies par la substance, en mettant à profit la poussée sur la tige cylindrique. Les volumes d'huile versée pour maintenir constamment la balance au zéro étaient donc exactement proportionnels aux variations de poids cherchées. Ainsi, 9 ml d'huile versée correspondaient à une perte de poids de 100 mg, avec une sensibilité et une fidélité supérieures à 0,5 mg ; les prises d'essai atteignaient 100 à 300 mg. Toutefois, au-dessus de 400 °C, les mouvements tourbillonnaires des gaz dans le four provoquaient des oscillations parasites, par rapport à la position de zéro.

Plusieurs thermobalances commerciales modernes répondent à ce principe. La figure 1 représente le schéma de l'ensemble « Ugine-Eyraud ». La nacelle porte-échantillon E est suspendue à l'une des extrémités du fléau. De l'autre côté, une suspension, dite de rééquilibrage, comprend un volet optique V

et un aimant permanent A, de bonne stabilité magnétique, qui se déplace très légèrement lorsque l'échantillon subit une variation de poids. L'équilibrage automatique s'effectue en obturant plus ou moins

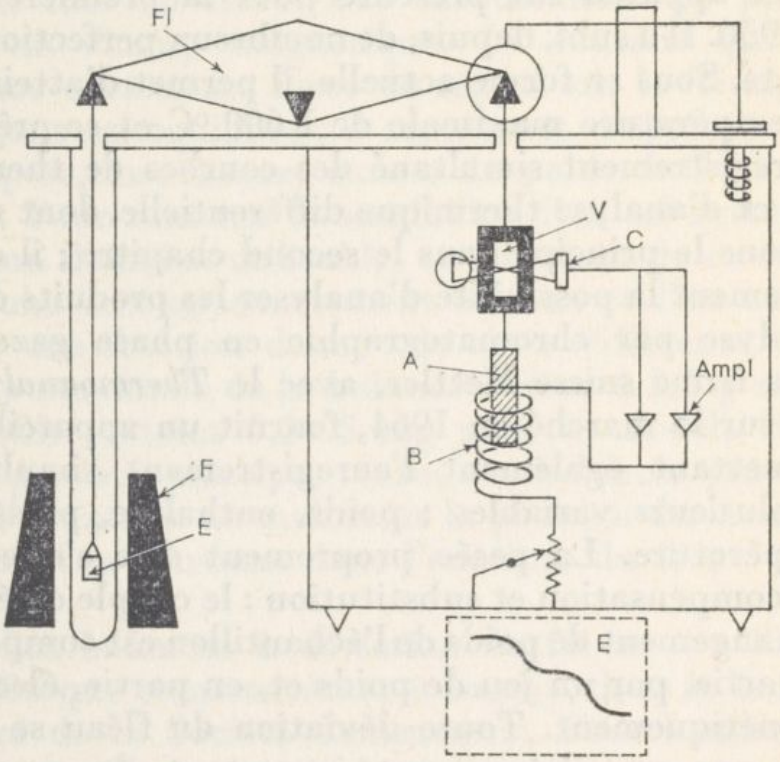


Fig. 1

par le volet, suivant la position du fléau, le faisceau lumineux dirigé sur une cellule photorésistante C. Le courant qui passe dans la cellule est amplifié et alimente une bobine cylindrique fixe, B, au centre de laquelle se trouve l'un des pôles de l'aimant permanent. L'amplificateur comporte deux voies : l'une, pour le rééquilibrage et l'autre, pour l'amortissement électromagnétique. L'équilibre s'établit en une position telle que la force électromagnétique développée compense rigoureusement le poids. Cette force, proportionnelle au courant traversant la