

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en physique

OPTION : *Matériaux métalliques et semi-conducteurs*

Présenté par :

Hayet Laamari

DES en physique-Université de Batna

Thème

***Étude thermodynamique des matériaux
de référence et leurs applications dans les
techniques d'analyse thermique et de
calorimétrie***

Jury:

Pr. Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Prof.	U. Batna	Président
Pr. EL-Djemai BELBACHA	Prof.	U. Batna	Rapporteur
Dr. Hakim Baaziz	M.C.B	U. M'sila	Examineur
Dr. Fouzia BOUHARKAT née ADJADJ	M.C.A	U. Batna	Examineur
Dr. Yacine DJABALLAH	M.C.B	U. Batna	Examineur

Année universitaire: 2007/2008

DEDECACES

DEDICACES

A mes parents,

Mes frères,

Mes sœurs,

*Et à toute ma
famille*

HAYET

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la puissance qu'il ma donnée durant tous ces années d'études.

Je suis très heureuse de témoigner ma profonde estime à mon encadreur Monsieur El-Djemai BELBACHA, Professeur à l'Université de Batna, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa personnalité et sa générosité et je la remercie pour sa contribution dans ma formation.

Je remercie vivement Monsieur Aissa BELGACEM BOUZIDA, Professeur à l'Université de Batna, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et juger mon travail ainsi que pour sa contribution dans ma formation.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Hakim BAAZIZ, Maître de Conférences à l'Université de M'sila, pour avoir accepté de participer à ce jury, malgré ses nombreuses obligations

J'adresse mes sincères remerciements à Mme Fouzia BOUHARKAT, Maître de Conférences à l'Université de Batna, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail, Je la remercie aussi pour sa contribution dans ma formation et son soutien.

Mes remerciements vont, également, à Monsieur Yacine DJABALLAH, Maître de Conférences à l'Université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de jury.

Je remercie vivement les collègues Djamel Haddad et Louai Nabila, pour leurs aides dans le déroulement de ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous mes enseignants et collègues et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

HAYET

TABLES DES MATIÈRES

Table des Matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre Un

Le principe d'analyse thermique et de calorimétrie.

Introduction	03
1.1 Historique	04
1.2 L'analyse thermique simple	06
1.2.1 Principes de la méthode.....	06
1.2.2 L'appareillage.....	07
1.2.3 Allure générale des enregistrements.....	08
1.2.4 Exemples des courbes enregistrés	09
1.2.5 Les avantages.....	10
1.2.6 les inconvénients	10
1.3 L'analyse thermique différentielle	11
1.3.1 Principes de la méthode.....	12
1.3.2 L'appareillage.....	13
1.3.3 Allure générale des enregistrements.....	16
1.3.4 Exemples des courbes enregistrés	17
1.3.5 Les avantages.....	17
1.3.6 les inconvénients	18
1.3.7 Place de l'analyse thermique	20
1.4 L'analyse calorimétrie (DSC)	20
1.4.1 Définition de DSC	20
1.4.1.1 DSC à fluximètre thermique.....	21
1.4.1.2 DSC à compensation de puissance	23
1.4.2 Principes de la méthode.....	25
1.4.3 L'appareillage.....	25
1.4.4 Exemples des courbes enregistrés	27
1.4.5 Les avantages.....	28
1.4.6 les inconvénients	28
1.5 Conclusion.....	28

Chapitre Deux

L'interprétation et l'exploitation des thermogrammes des différentes techniques thermiques.

Introduction	30
2.1 L'exploitation des thermogrammes.....	30
2.2 Étalonnage de la tête de mesure	32
2.3. Correction de ligne de base	34
2.4 Applications générale de l'ATD et DSC	34
2.4.1 Détermination de la capacité thermique.....	34
2.4.2 Exemples des courbes expérimentales	36
2.4.3 Causes d'erreurs dans la détermination des capacités thermique.....	38
2.4.4 Détermination de l'enthalpie de transition.....	39
2.4.5 Exemples des courbes expérimentales	42

2.4.6	Détermination des diagrammes de phase	44
2.5	Les limites des différentes techniques thermiques et de calorimétrie	46
2.5.1	Limites de la méthode ATD	46
2.5.1.1	Limites propres à l'outil	46
2.5.1.2	Limites due à la méthode	46
2.5.2	Limites de la méthode DSC	46
2.6	Conclusion	47

Chapitre Trois

Etude thermodynamique sur quelques matériaux de référence pour la mesure des températures et les enthalpies de changement de phases.

	Introduction	49
3.1	Définitions des matériaux de référence	49
3.2	Rôle des matériaux de référence	51
3.3	Utilisation des matériaux de référence	51
3.3.1	Étalonnage d'un appareillage	52
3.3.2	La validation d'une méthode de mesure	52
3.4	Les matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique	53
3.4.1	Étalonnage en température	54
3.4.2	Étalonnage en énergie	55
3.5	Matériaux de référence pour quelques mesures	56
3.5.1	Matériaux de référence pour les mesures de la capacité thermique	57
3.5.2	Matériaux de référence pour les mesures des l'enthalpies de changement de phase	60
3.5.3	Application au cas de l'étain	61
3.6	Conclusion	63

Chapitre Quatre

Applications sur l'étalonnage des thermocouples.

	Introduction	64
4.1	Généralités sur les thermocouples	64
4.2.	Historique	65
4.3	Principe de la mesure	66
4.4	Différents types de thermocouples ..	67
4.5	Les effets thermoélectriques	70
4.5.1	Effet Seebeck	70
4.5.2	Effet Peltier	71
4.5.3	Effet Thomson	73
4.6	Étalonnage et vérification des thermocouples	74
4.6.1	Méthodes d'étalonnages des thermocouples	74
4.6.2	La méthode des points fixes ..	75
4.6.2.1	Principe de la méthode	75
4.6.2.2	Exploitation des résultats	76
4.6.2.3	L'avantage principal de cette méthode	77
4.6.2.4	Les limites de cette méthode	77
4.6.3	La méthode par comparaison	77
4.8.3.1	Principe de la méthode	77
4.8.3.2	Les avantages principaux de cette méthode	78
4.8.3.3	Les limites de cette méthode	78

4.6.4	Les avantages et les inconvénients des méthodes d'étalonnages	78
4.7	Conclusion	79

Chapitre Cinq

Applications sur Al_2O_3 .

	Introduction	81
5.1	Déscretisation des équations de transferts thermiques	81
5.2	Intégration de l'équation de transfert	82
5.3	Déscretisation des différents termes de l'équation de transfert	83
5.3.1	Terme de stockage	83
5.3.2	Terme de conduction suivant r	83
5.3.3	Terme de conduction suivant z.....	84
5.3.4	Terme source	84
5.4	Schéma implicite	85
5.5	Conditions aux limites	85
5.6	Résolution des systèmes d'équations linéaires (méthode de Jacobi)	86
5.7	Présentation du code de calcul pour la résolution de l'équation de la chaleur.....	86
5.7.1	Structure générale	87
5.7.2	Fonctions du module d'entrée	88
5.7.3	Fonction du module de calcul	89
5.7.4	Fonction du module de sortie	90
5.8	Résultats de simulation	92
5.9	Interprétation des résultats	93
5.9.1	Distribution de la température	93
5.9.2	Variation de la température	94
5.9.3	les lignes isothermes de la température	96
5.9.4	Variation du point de mesure (Position du thermocouple)	101
5.9.5	Variation la vitesse de réchauffement β et le point de mesure	101
5.9.6	Variation de la température par différentes vitesses de réchauffement	102
5.9.7	Variation de la capacité calorifique C_p	103
5.9.8	Variation de l'enthalpie ΔH	104
5.10.1	Distribution de flux thermique	106
5.10.2	Variation du point de mesure (Position du thermocouple)	106
5.10.3	Variation la vitesse de réchauffement β et le point de mesure	107
5.10.4	Variation de la capacité calorifique C_p	108
5.10.5	Variation de l'enthalpie ΔH	109
5.11	Conclusion	109

Chapitre Six

Perspectives concernant les matériaux de référence pour l'étalonnage à haute température.

	Introduction	110
6.1	Mesure des température thermodynamiques	110
6.2	Appareils des mesures	113
6.2.1	Appareillage d'DSC aux très hautes températures	113
6.2.2	Appareillage d'ATD aux très hautes températures	113
6.3	Les laboratoires engagés dans un programme	115
6.3.1	NIST (Etats-Unis d'Amérique)	115
6.3.2	Université Oslo (Suède)	118

6.3.3	PTB (Allemagne)	119
6.3.4	Université du Japon	119
6.4	Conclusion	119
	Conclusion générale	121
	Références	



Table des figures

1.1	Enregistreur Saladin-Le Chatelier	6
1.2	Appareillage utilisé dans l'analyse thermique directe	7
1.3	Courbe de refroidissement	8
1.4	Courbe de refroidissement d'un métal pur et d'un alliage	9
1.5	Diagramme binaire présentant une miscibilité totale à l'état liquide et solide	9
1.6	Système d'alliage binaire présentant un eutectique et la courbe d'analyse thermique simple	10
1.7	Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'un métal pur	11
1.8	Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle	12
1.9	L'appareillage ATD	13
1.10	Dispositif d'ATD	13
1.11	Porte- échantillon	14
1.12	Les capteurs à base thermocouples	15
1.13	Allure générale des enregistrements	16
1.14	Courbe schématique d'un signal d'ATD	17
1.15	Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion	19
1.16	La surfusion en analyse thermique différentielle	19
1.17	Courbe d'analyse DSC	21
1.18	Calorimètre Tian-Calvet	22
1.19	DSC à fluxmètre thermique	23
1.20	Principe d'un appareil DSC à compensation de puissance	24
1.21	DSC à compensation de puissance	24
1.22	Sous-ensemble de calorimétrie	26
1.23	Courbe expérimentale de transition de phase et fusion de CuBr	27
1.24	Courbe expérimentale de mesure de Cp du Fer	27
2.1	Forme générale d'une courbe d'ATD ou d'DSC	31
2.2	Évaluation de la constante de vitesse d'une réaction	31

2.3	Détermination de l'ordre n d'une réaction en fonction du facteur de forme S=a/b du Thermogramme correspondant	32
2.4	Variation du coefficient d'étalonnage K en fonction de la température T	33
2.5	Allure des signaux calorimétriques observés lors de la détermination de la capacité Thermique d'un matériau inconnu à partir de celle d'un matériau connu	35
2.6	Courbe d'ATD ($\Delta T=f(T)$)	36
2.7	Courbe d'DSC ($C_p=f(T)$)	38
2.8	Courbe d'ATD	40
2.9	Courbe d'ATD	42
2.10	Courbe d'ATD de la température de chauffage	43
2.11	Courbe d'DSC	43
2.12	Etablissement d'un diagramme de phase binaire	45
3.1	Matériaux de référence pour la mesure des capacités calorifiques	58
3.2	Capacité calorifique des différents matériaux de référence en fonction de la température	59
4.1	Exemple de montage d'un thermocouple	64
4.2	Schéma de principe d'un thermocouple	66
4.3	Effet Seebeck	71
4.4	Effet Peltier	72
4.5	Effet Thomson	73
4.6	La puissance thermique de Thomson	74
4.7	Étalonnage d'un thermocouple dans un point fixe	75
4.8	Modélisation d'une loi d'écart pour un thermocouple de type S	76
5.1	Organisation du code du calcul thermique	87
5.2	Diagramme des opérations dans un traitement par volumes fins	88
5.3	Fonction du module d'entrée	89
5.4	Fonction du module de sortie	90
5.5	Organigramme de principe de la méthode des volumes finis pour la Résolution de l'équation de la chaleur	91
5.6	Le maillage utilisé	92

5.7	La symétrie de maillage utilisé	93
5.8	Distribution de la température dans l'échantillon	94
5.9	Variation de la température en fonction de r	95
5.10	Variation de la température en fonction de z	96
5.11	Les lignes isothermes de la température par différentes vitesses de réchauffements.....	97
5.12	Variation des lignes isothermes de la température par différentes valeurs de temps de réchauffements.....	100
5.13	Variation du point de mesure (position du thermocouple)	101
5.13	Variation de la température par différentes vitesses de réchauffement et de points de mesure	102
5.14	Variation de température au cours de différentes vitesses de réchauffement...	103
5.15	Variation de la capacité thermique au cours de différentes vitesses de réchauffement	104
5.16	Variation de l'enthalpie de changement de phase au cours de différentes vitesses de réchauffement	105
5.17	Distribution du flux thermique dans l'échantillon	106
5.18	Variation de flux thermique en fonction de température	107
5.19	Variation de flux thermique par différents points de mesure	107
5.20	Variation de flux thermique par différentes vitesses de réchauffement et de points de mesure	108
5.21	Variation de la capacité thermique au cours de différentes vitesses de réchauffement	108
5.22	Variation de l'enthalpie de changement de phase au cours de différentes vitesses de réchauffement	109
6.1	Schéma de l'amplificateur de température	111
6.2	Mesures réalisées sur les cellules Co-C du LNE et du NMIJ en utilisant un thermocouple Pt/Pd du NMIJ	112
6.3	Calorimètre HT1000 avec introducteur d'échantillon thermostaté	113
6.4	Four à induction pour ATD à hautes températures	114
6.5	Dispositif d'analyse thermique directe à haute température (2400C°)	115

Liste des tableaux

1.1	Classification des techniques d'analyses thermiques	3
2.1	Mesure de la capacité calorifique massique du Quartz Pour chaque température	37
3.1	Quelques valeurs de la capacité calorifique pour les matériaux recommandés..	60
3.2	matériaux de références inorganiques suggérées par la mesure des données thermodynamiques	61
3.3	Mesure de l'enthalpie de l'étain	62
4.1	Types de thermocouples les plus courants	69
4.2	Points fixes de l'étalonnage	76

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux purs sont très rarement utilisés dans les constructions industrielles car ils présentent souvent des caractéristiques principales très limitées. La plupart des matériaux de construction sont constitués de différents éléments : on parle alors d'alliages.

L'étude des transformations dans les métaux et alliages est basée sur la connaissance des principaux paramètres thermodynamiques ou de réaction.

On ne peut pas analyser l'évolution d'un système chimique de composition donnée, placée dans des conditions physiques ou chimiques déterminées sans connaître tout d'abord ce que doit être l'état d'équilibre de cette substance dans ces conditions.

La plupart des transformations s'accompagnent toujours d'un changement dans la nature et le nombre de phase en présence.

Les matériaux de référence sont définis selon la norme relative aux termes fondamentaux et généraux de la métrologie comme étant « les matériaux dont une ou plusieurs propriété(s) est (sont) suffisamment bien définie (s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution des valeurs aux matériaux ».

Le travail présenté dans le mémoire décrit les différentes techniques d'analyse thermique et de calorimétrie utilisées ou associées pour l'étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications.

Notre travail est subdivisé en six parties :

La première partie est un rappel théorique sur les différentes techniques d'analyse thermique et de calorimétrie, l'appareillage, leurs principes, leurs avantages et inconvénients.

Dans la deuxième partie, nous décrivons l'interprétation et l'exploitation des thermogrammes des différentes techniques d'analyse thermique et calorimétrique utilisées.

La technique d'analyse thermique simple repose sur l'enregistrement de la température d'un échantillon pendant un échauffement ou un refroidissement régulier.

Les phénomènes endothermiques ou exothermiques sont mis en évidence et correspondent aux lignes des thermogrammes traversées.

La méthode d'analyse thermique différentielle permet d'atteindre les températures des changements d'états. Elle est très simple dans son principe mais nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre.

Dans le même chapitre nous allons présenter une autre technique il s'agit de la calorimétrie qui sert à mesurer les enthalpies de formation des matériaux à haute température.

Dans la troisième partie, nous présentons une étude thermodynamique sur quelques matériaux de référence pour la mesure des températures et les enthalpies de changement de phases ainsi que la mesure des capacités calorifiques car un analyseur thermique ou un calorimètre doit être étalonné en température et en énergie avec l'aide des matériaux de référence.

La quatrième partie est consacrée aux applications sur l'étalonnage des thermocouples qui sont les éléments de base pour la réalisation des capteurs des analyseurs thermiques.

La technique du thermocouple utilise un circuit comportant deux conducteurs de nature différente. Il apparaît une force électromotrice f.e.m. lorsque la variation de température est appliquée entre les deux soudures du thermocouple ainsi une différence de potentiel directement exploitable à l'entrée d'un amplificateur.

Les effets thermoélectriques sont très utilisés en pratique : l'effet Seebeck est à la base du fonctionnement des thermocouples très utilisés en thermométrie et en calorimétrie et l'effet Peltier permet de produire localement du froid.

Dans la cinquième partie, nous présenterons les principaux résultats numériques d'une étude par la méthode des volumes finis sur l'alumine Al_2O_3 .

Dans la sixième partie, nous décrivons les perspectives concernant les matériaux de référence pour l'étalonnage à haute température.

En fin, on termine ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE UN

Le principe d'analyse thermique et de

calorimétrie

Introduction

L'analyse thermique est définie comme un groupe des méthodes par les quelles les propriétés physiques où chimiques d'une substance, d'un mélange et /où réactif sont mesurées comme une fonction de la température où du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée.

Le programme peut prévoir le réchauffement où le refroidissement, où bien le maintien de la température constante (isothermique), où encore n'importe quelle séquence de ces derniers.

Les méthodes thermiques sont des techniques multi-composants et comprennent l'analyse thermique simple, l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, et la calorimétrie de balayage différentielle, (tableau 1.1).

Techniques	Propriétés physiques mesurées
Analyse thermique directe	Température
Analyse thermique différentielle	Température
Calorimétrie à flux thermique	Enthalpie
Thermogravimétrie	Masse
Variation de masse isobare	Masse
Détection des gaz émis	Masse
Analyse thermique émanante	Masse
Analyse thermomécanique	Caractéristiques mécaniques
Thermoélectrométrie	Caractéristiques électriques
Thermoptométrie	Caractéristiques optiques
Thermomagnétométrie	Caractéristiques magnétiques
Thermoacoustimétrie	Caractéristiques acoustiques
Thermosonimétrie	Caractéristiques acoustiques

Tableau 1.1 : Classification des techniques d'analyses thermiques [1].

Ces méthodes sont largement utilisées à la fois en contrôle qualité et dans les applications de recherche sur les produits industriels comme les polymères, les produits pharmaceutiques, les métaux et les alliages.

1-1-Historique:

L'analyse thermique, sous sa forme directe, a été pratiquée du jour où la température d'un échantillon de matière, régulièrement chauffé (ou refroidi) a été notée en fonction du temps.

Il est difficile d'indiquer exactement où et comment ce procédé d'investigation a débuté vers le milieu du **XIX**^e siècle, mais il est communément admis que l'analyse thermique a pris officiellement naissance avec l'enregistrement automatique de la température en fonction du temps. Ceci fut rendu possible par l'introduction dans les laboratoires des thermocouples comme instrument de mesure des températures. Dans cette perspective la priorité revient donc à le **Chatelier** avec son étude classique sur les argiles (1887).

Sa technique d'enregistrement est originale mais peu pratique. La position du spot d'un galvanomètre branché sur un thermocouple est photographiée sur une plaque fixe à intervalles de temps réguliers (2 secondes). On observe ainsi sur la plaque photographique les portions successives du spot. Elles sont d'autant plus écartées que la variation de la température est plus rapide.

On notera que le Chatelier utilise une vitesse d'échauffement très grande (plus de 120 °C/mn). De nos jours les vitesses sont en général comprises entre 1 et 20 °C/mn.

Un perfectionnement notable est intervenu en 1904 avec l'enregistreur de **Kurnakov**, instrument de facture remarquablement moderne, comportant un papier photographique enroulé sur un tambour rotatif. Le spot du galvanomètre laisse ainsi une trace continue sur le papier qui se déplace régulièrement avec le temps. Le dispositif enregistreur s'est perfectionné progressivement dans les années qui suivaient. De nos jours ce sont les potentiomètres enregistreurs à plume qui sont le plus souvent utilisés. En dehors du dispositif enregistreur, des améliorations portant sur l'appareillage sont intervenues parallèlement. Mais, faute d'études théorique sur le problème général de l'analyse thermique, l'empirisme est resté longtemps la source des diverses mises au point.

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été imaginée par **Roberts Austen** en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'échantillon et le témoin doivent être placés côte à côte dans la même enceinte qui conduit l'échauffement ou le refroidissement à un régime régulier. C'est le thermocouple qui permet d'introduire ce procédé, puisqu'il suffit de placer une des soudures dans l'échantillon et l'autre dans le témoin pour mesurer une différence de température.

Le dispositif fut très vite repris et perfectionné par différents chercheurs : **Carpentier** et **Keeling**, **Burgess** et **Fenner**, etc., l'effort s'est poursuivi jusqu'à nos jours.

Il s'est développé principalement dans le sens d'une augmentation de la symétrie du montage qui regroupe dans un bloc l'échantillon, le témoin et les thermocouples.

Au début, il fallait réaliser un double enregistrement (différence de température en fonction du temps, et température de l'échantillon en fonction du temps), afin de pouvoir raccorder les accidents du différentiel avec la température. On remarquera que c'est encore le procédé le plus généralement utilisé, car il est souvent nécessaire de contrôler le temps c'est-à-dire le rythme de l'échauffement ou du refroidissement. Mais des 1903, **Saladin** eut l'idée d'enregistrer directement la différence de température en fonction de la température. Son dispositif revu et simplifié par le Chatelier fut longtemps en usage sous le nom d'appareil **Saladin-Le Chatelier**. (figure1-1). Il s'agit de deux galvanomètres tributaires du même pinceau lumineux. Celui-ci après passage sur le miroir du premier galvanomètre, traverse un prisme de liassajous ce qui a pour effet de faire passer les déplacements d'un plan horizontal, à un plan vertical, le pinceau aborde alors le miroir du second galvanomètre et atteint finalement une plaque photographique fixe. Sur celle-ci les déplacements du premier galvanomètre (ΔT) se lisent sur l'axe vertical et ceux du second (**T**) sur l'axe horizontal. L'utilisation de cet appareil délicat exigeait un grand entraînement de la part de l'expérimentateur (figure1-1).

Depuis, différents fabricants ont réalisés des appareils plus commodes qui enregistrent directement (ΔT) en fonction de **T**. Le premier fut mis en circulation des 1910 par la Leeds and Northorup company (enregistreur XY). Des nombreux fabricants proposent l'enregistreur à deux plumes qui donne simultanément ΔT et **T** en fonction du temps. C'est-à-dire à la fois les analyses thermiques différentielle et directe [1].

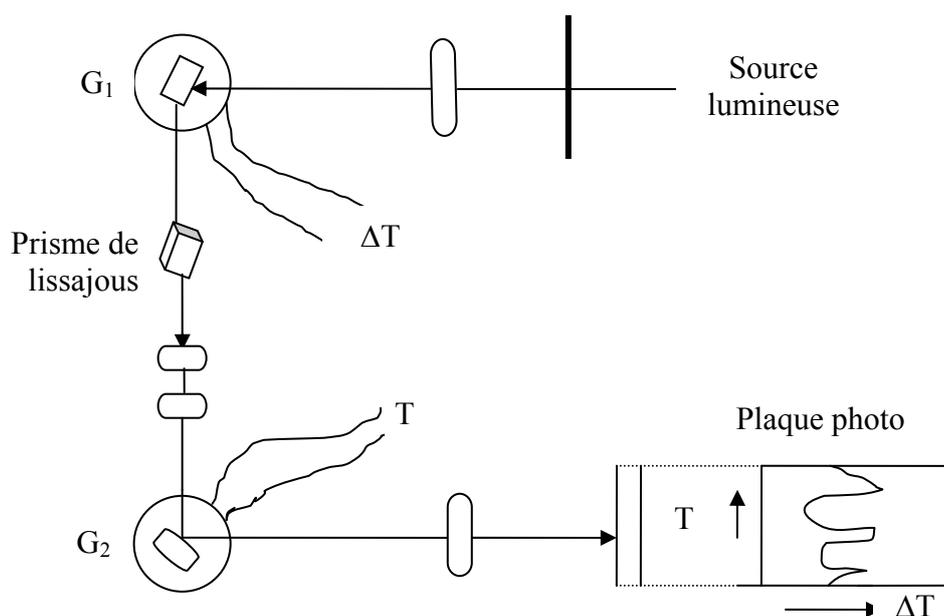


Figure 1-1 : Enregistreur Saladine-Le Chatelier [1].

1-2-L'analyse thermique simple :

L'analyse thermique simple où directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement où un refroidissement. Ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures.

Dans cette perspective la priorité revient donc à **le Chatelier** en 1887 [1] avec son étude classique sur les argiles.

Sa technique d'enregistrement est originale mais peut pratique, et rapidement dans les années qui suivent l'enregistrement des courbes de refroidissement c'est-à-dire le passage de l'état liquide à l'état solide, fut appliqué à l'étude des métaux et des alliages. La vitesse de refroidissement sera nécessairement très faible [2].

1-2-1-Principe de la méthode :

Cette méthode a pour but de tracer la courbe donnant au refroidissement (où au chauffage), la variation de la température d'un corps, en fonction du temps [$\Delta T=f(t)$].

Elle est principalement, utilisée pour étudier les transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas assez suffisante pour mettre en évidence des effets thermiques accompagnant les transformations allotropiques qui se produisent à l'état solide.

On peut citer comme exemple la transformation au refroidissement des alliages Fer-Nickel à faible teneur en Nickel :

Sol.solide γ (CFC) \rightarrow Sol.solide α (CC)

Ti α (HCP) \rightarrow Ti β (CC)

Elle est donc employée pour tracer les liquidus et solidus des diagrammes d'équilibre, et aussi, connaissant le diagramme d'équilibre, pour déterminer la composition d'un alliage [2].

1-2-2-L'appareillage :

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 1-2. Dans un creuset un métal ou un alliage est mis, et placé au sein d'un four électrique, un thermocouple, entouré, d'une protège couple est relié à un enregistreur permettant de tracer la courbe de refroidissement ou de chauffage donnant la variation de température en fonction de temps.

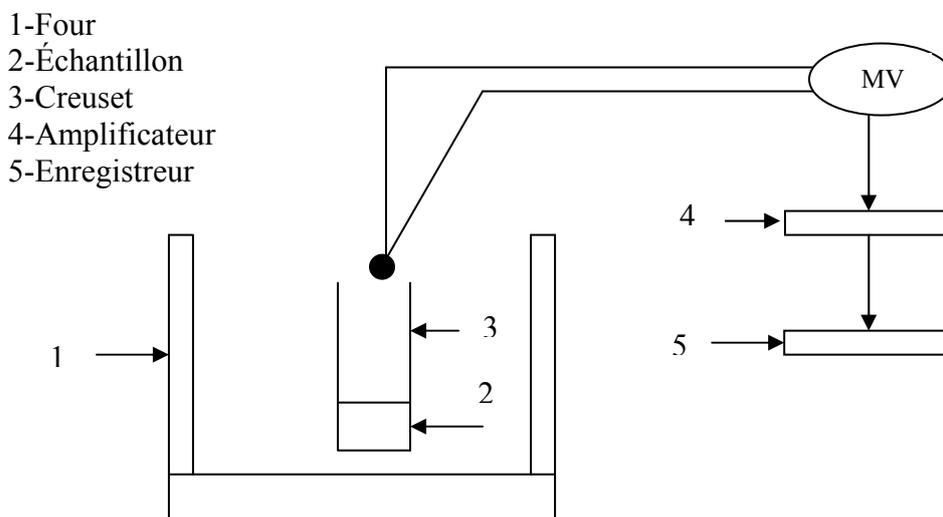


Figure 1-2 : Appareillage utilisé dans l'analyse thermique directe [3].

Les thermocouples les plus utilisés dans les différents intervalles de températures sont les suivants [2] :

Jusqu'à 750 °C : Fer-Constantan (Cu 60%-Ni 40%) de type T, où la force électromotrice : f.e.m = 5.82 mV pour 100 °C.

Jusqu'à 1050 °C : Chromel (Cr 90%-Ni 10%)-Alumel (Ni 95%-Al-Si-Mn : 5%) de type K, où la force électromotrice : f.e.m = 4.13 mV pour 100 °C.

Jusqu'à 1600 °C : Platine Rhodié (Pt 90%-Rh 10%) de type S, où la force électromotrice : f.e.m = 1 mV pour 100 °C.

1-2-3- Allure générale des enregistrements :

Si le corps étudié subit une transformation avec changement de phase, un dégagement de chaleur se produit et modifié l'allure de la courbe de refroidissement. (figure 1-3).

L'allure de la courbe de refroidissement d'un métal pur est différente de celui d'un alliage. Cette différence est illustrée sur les figures 1-4a et 1-4b.

L'anomalie se traduit par un palier, le phénomène correspond à une transformation isotherme, la longueur de ce palier est proportionnelle à la quantité de métal solidifié.

A partir des courbes de refroidissement d'une série d'alliages à différentes concentrations, on peut construire les diagrammes de phases.

La figure 1-5 correspond à celle d'une miscibilité totale à l'état liquide et l'état solide.

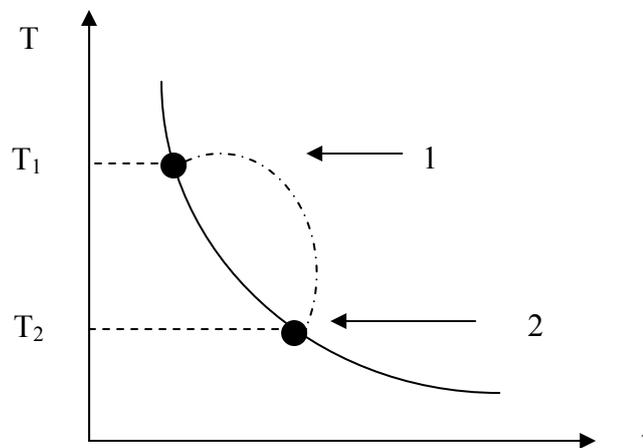


Figure 1- 3 : Courbe de refroidissement [3].

1-Sans changement de phases.

2- Avec changement de phases.

T₁-Début de transformation.

T₂-Fin de transformation.

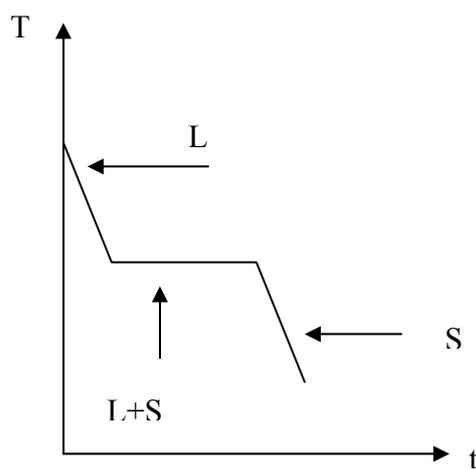


Figure 1-4 a : Courbe de refroidissement d'un métal pur [2].

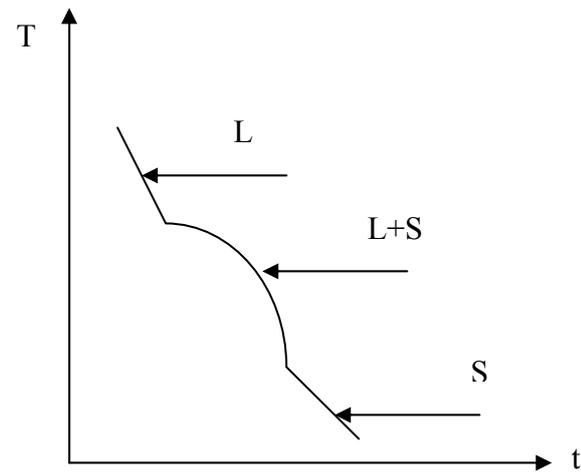


Figure 1-4b : Courbe de refroidissement d'un alliage [2].

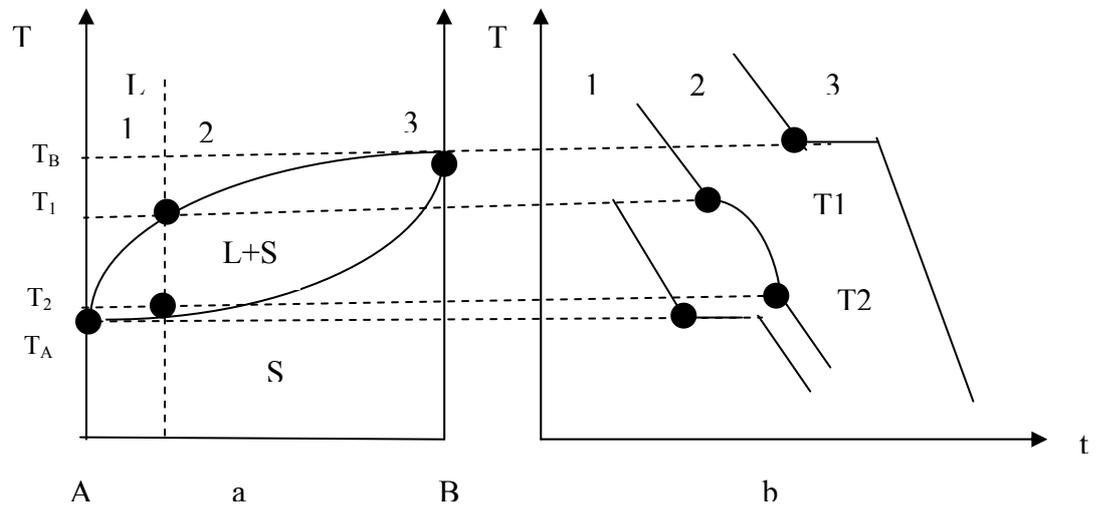


Figure 1-5 : a)-Diagramme binaire présentant une miscibilité totale à l'état liquide et solide

b)-Courbe d'analyse thermique simple [2].

1-2-4-Exemples des courbes enregistrés :

La figure ci-dessus présente un diagramme d'équilibre entre phases binaires où figure une transformation eutectique.

Nous avons choisi différentes compositions (figure 1-6) pour suivre la variation de la température des différents alliages (de 1 jusqu'à 4) où l'alliage ayant la composition 1 représente la phase α et nous avons remarqué que cette courbe est identique à celle d'un corps pur, la

présence d'un petit palier n'indique que le temps nécessaire pour que la solidification de l'alliage soit complètement achevée.

L'alliage 4 a la même allure mais avec un palier de longueur maximale et c'est l'alliage ayant la composition eutectique.

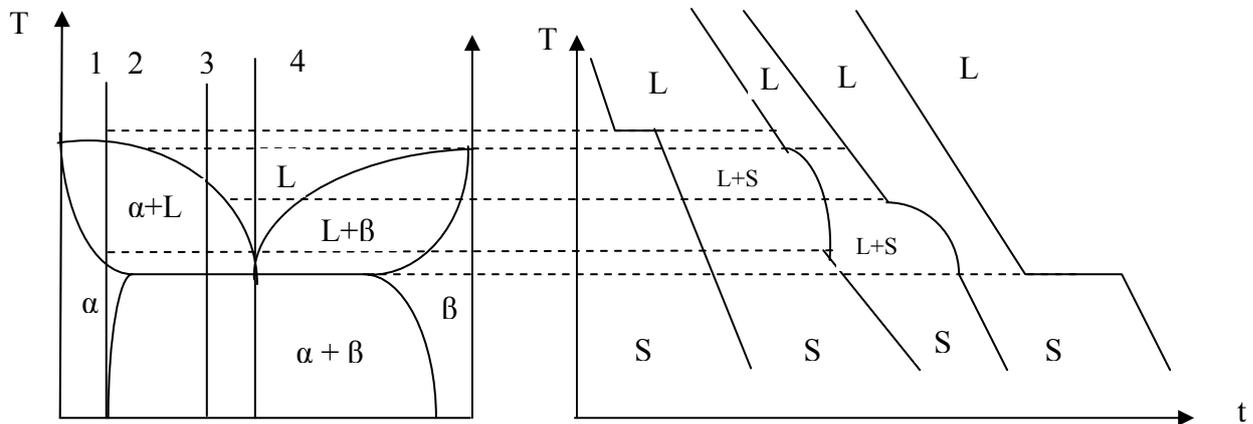


Figure 1-6a : Système d'alliage binaire présentant un eutectique [3].

Figure 1-6b : Courbe d'analyse thermique simple à la composition repérée en (a) [3].

1-2-5-Les avantages :

Cette méthode permet de :

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

1-2-6-Les inconvénients :

L'utilisation de l'analyse thermique simple est limitée essentiellement dans l'étude des transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas toujours suffisante pour mettre en évidence les effets thermiques accompagnant les transformations de la structure qui se produit dans l'état solide.

- Il faut signaler que l'exploitation des courbes d'analyse thermique pour tracer des diagrammes d'équilibres est délicate pour deux raisons liées à la solidification réelle.

- 1- Le début de solidification s'opère avec un certain retard.

Ce phénomène de surfusion est suivi lorsque la solidification s'amorce enfin, d'une remontée de la température jusqu'à la température du palier de solidification dans le cas d'un métal pur (figure 1-7 a).

Pour une solution solide, ceci oblige à déterminer la température de début de solidification par extrapolation comme il est indiqué sur la figure 1-7 b.

2- La température de fin de solidification est généralement très mal définie, à cause de la non homogénéité du solide.

- Elle a une faible sensibilité au phénomène parasite lié aux particularités du montage, ou de la morphologie des substances étudiées.

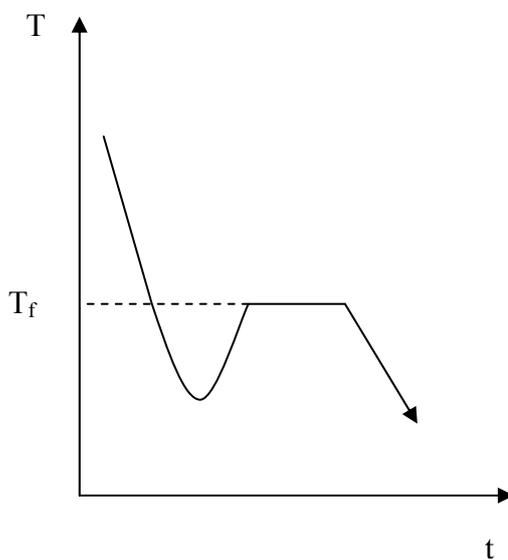


Figure 1-7 a : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'un métal pur [3].

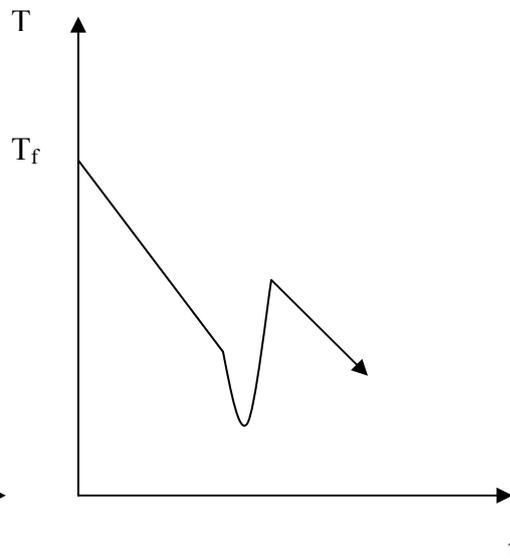


Figure 1-7 b : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'une solution solide [3].

1-3-L'analyse thermique différentielle (ATD):

Si un matériau ou alliage subit un changement de phase, en faisant varier sa température, ce changement se traduit généralement par une anomalie dans l'évolution de son énergie interne.

Cette anomalie se manifeste par un dégagement ou absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle. Cette technique a été imaginée par **Roberts-Austen** en 1899 [2].

1-3-1- Principe de la méthode :

L'analyse thermique différentielle (**ATD**) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon à étudier et un matériau choisi comme référence, soumis à la même loi d'échauffement [4]. L'étalon où le matériau de référence est choisi de telle manière qu'il ne représente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré. La variation de température peut entraîner des changements d'état physico-chimiques de l'échantillon.

L'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier (**e**) et l'étalon (**E**) sont parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure 1-8).

Un trou ménagé dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un thermocouple destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans **E**.

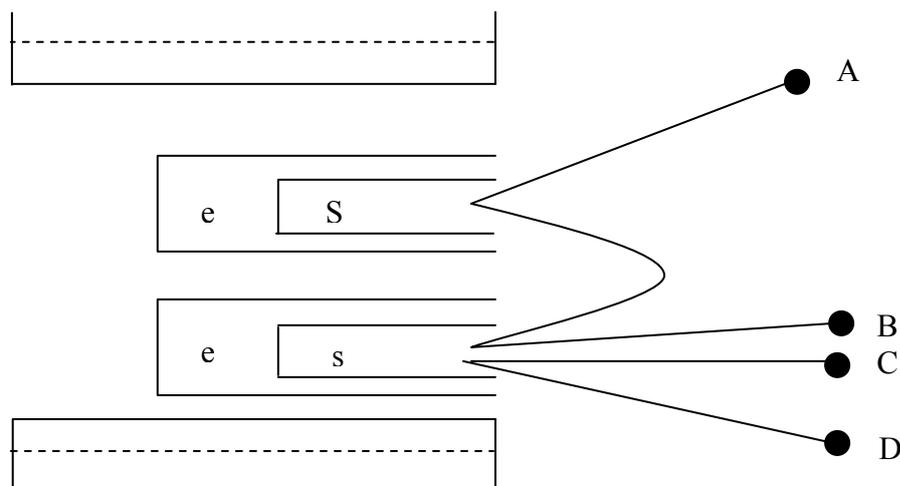


Figure 1-8 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle [2].

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre **S** et **s** est constituée par exemple, par un fil de platine et les autres branches du couple par un fil de platine Rhodié.

Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple A-B.

Les extrémités A et B du couple différentiel et C-D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon en fonction de la température [2].

1-3-2-L'appareillage :

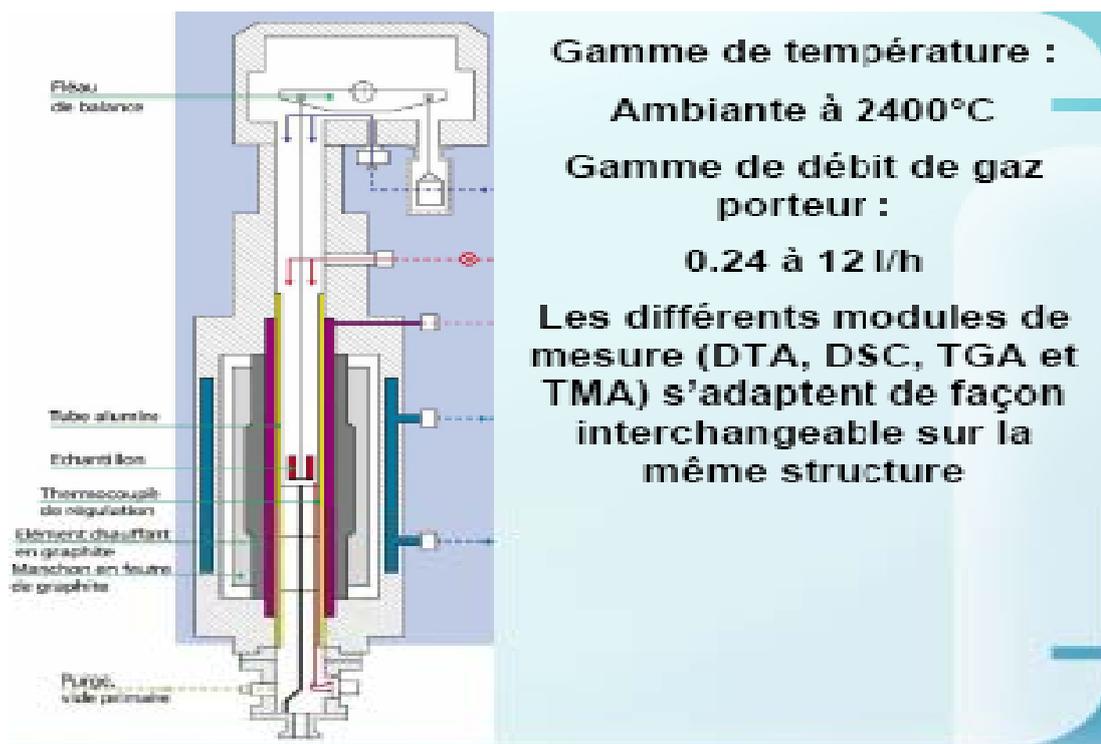


Figure 1-9 : L'appareillage ATD [5].

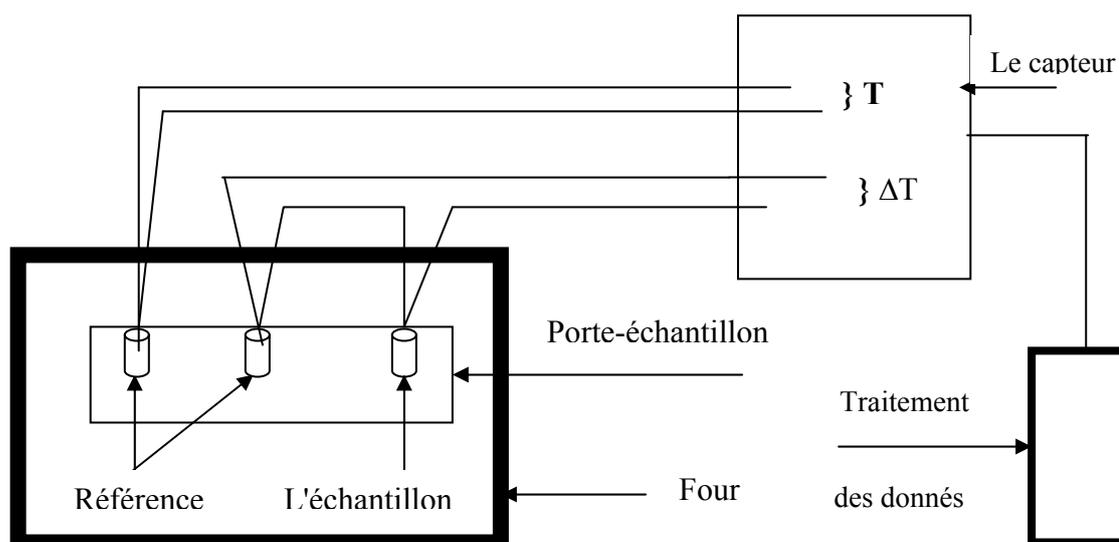


Figure 1-10 : Dispositif d'ATD [6].

Un analyseur ATD comprend (figure1-10) :

1- Four électrique vertical :

Qui utilise divers éléments chauffant selon les modèles (Nichel, Chrome,...). Il est de forme cylindrique et équipé d'un système de guidage vertical. Un système pneumatique permet de manœuvrer le four en position haute ou basse.

Ce four a été réalisé spécialement par les établissements ERAY. Il permet d'atteindre une température maximale de 1100 °C.

Il est régulé en température par un régulateur EURO THERM 818 par l'intermédiaire d'un thermoélectrique de type K (Chromel-alumel).

2- Le porte échantillon :

Le porte d'échantillon est une pièce cylindrique (36 mm de diamètre 80 mm de longueur), et de nature variable selon les applications et selon les échantillons, il est percé longitudinalement de trois trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger des tubes de silice à doigt de gant (les creusets sont aluminium, alumine où platine sont les plus utilisés), (figure 1-11).

L'un contient la référence et les deux autres contiennent les échantillons à étudier.

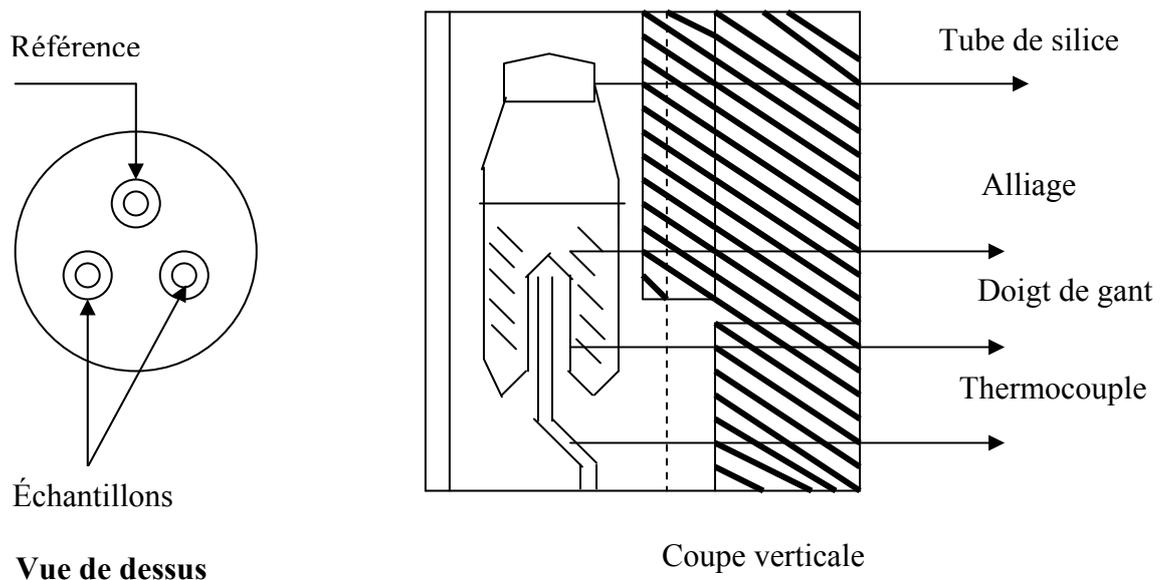


Figure 1-11 : Porte- échantillon [6].

3- Le capteur à base de thermocouples :

Selon la gamme de température de l'analyseur, la nature de thermocouple (Chromel-Constantan, Chromel-Alumel,...), une des deux soudures du thermocouple est placée dans le creuset qui contient l'échantillon et l'autre dans l'un des creusets qui contiennent l'étalon, et dans l'autre creuset est placée la soudure d'un thermocouple pour s'assurer que l'étalon ne présente aucune transformation et donne la température du four, le capteur délivre le signal différentiel correspondant à la différence de température entre l'échantillon et la référence et trace directement la courbe résultante.

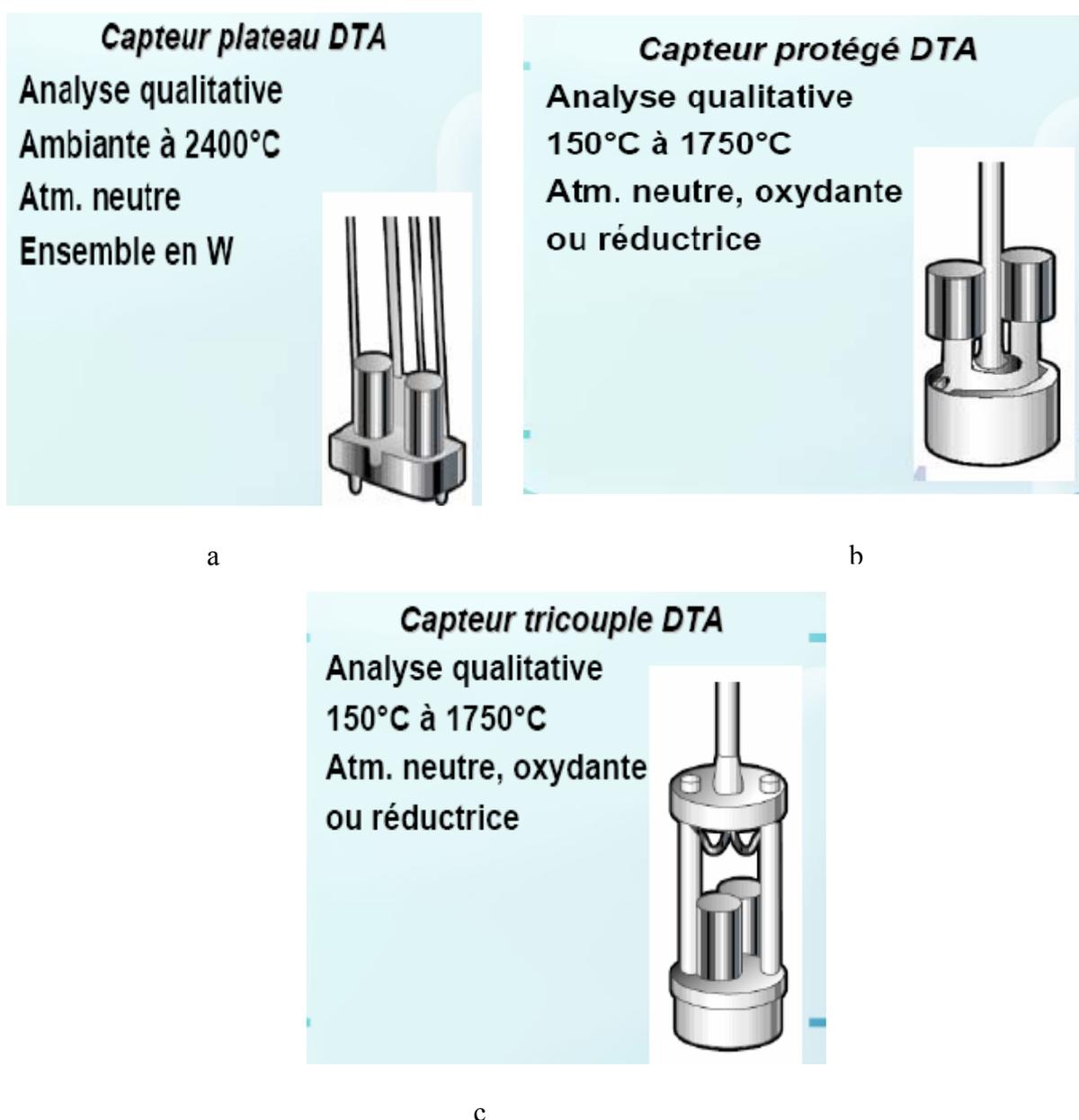


Figure 1-12 : Les capteurs à base thermocouples [5].

4- Le dispositif d'acquisition et traitement des données :

Dans l'analyse thermique différentielle (ATD), on fait varier lentement la température de l'échantillon pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamiquement stable et qui serait étalée sur un temps très long et la différence de température (ΔT) serait très petite, et les circuits de mesure de la température devront permettre d'évaluer deux grandeurs :

- d'une part, la température du bloc ou du témoin, ou mieux celle de l'échantillon en fonction du temps, ce qui constitue en soi une analyse thermique directe (AT).

- d'autre part, la différence de température existante entre l'échantillon et le corps de référence en fonction du temps, ce qui conduit à une analyse thermique différentielle (ATD).

Les courbes $\Delta T=f(t)$ sont enregistrées graphiquement où à l'aide d'un micro-ordinateur permettant la numérisation des données ΔT expérimentales et l'exploitation des thermogrammes.

1-3-3- Allure générale des enregistrements :

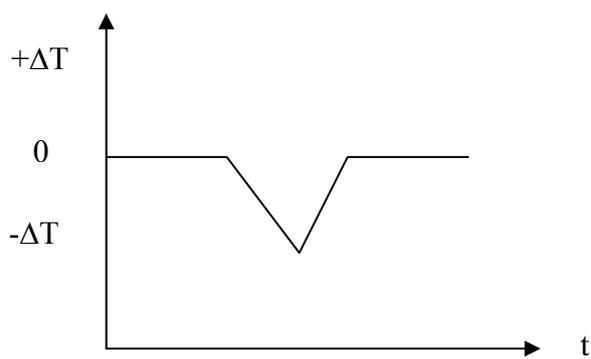


Figure 1-13 a : Allure générale des enregistrements [2].

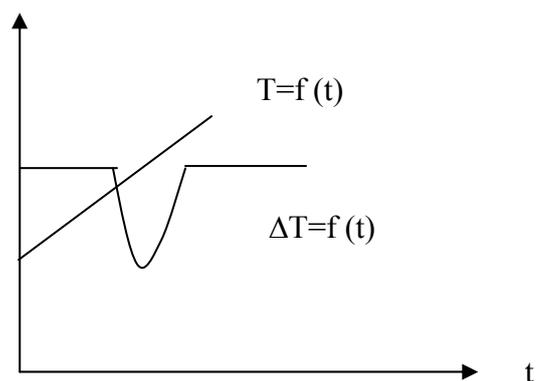


Figure 1-13 b : Allure générale des enregistrements [6].

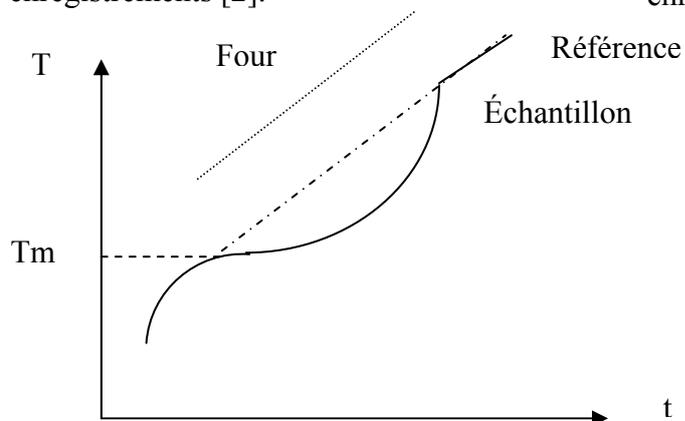


Figure 1-13 c : Allure générale des enregistrements [7].

1-3-4- Exemples des courbes obtenues :

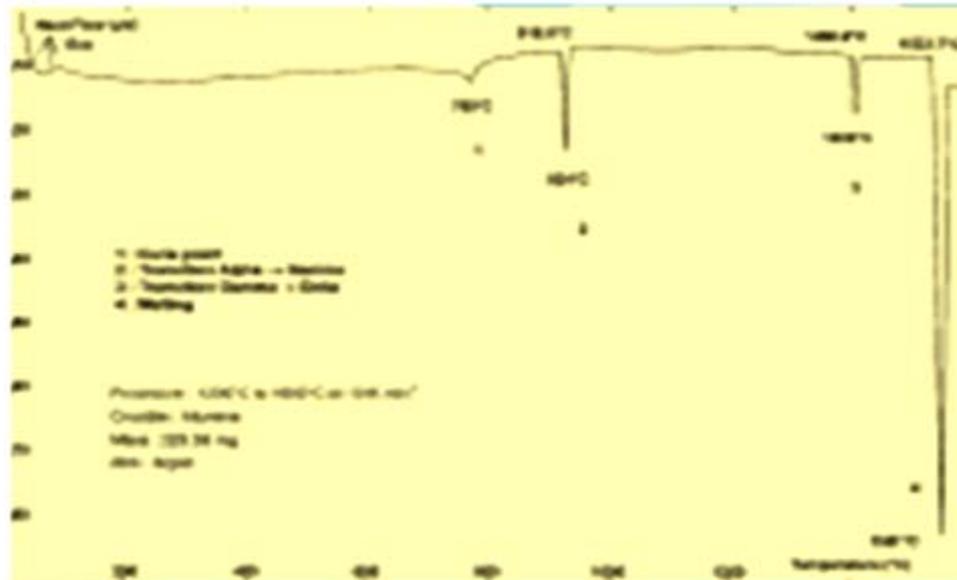


Figure 1-14 : Courbe schématique d'un signal d'ATD de fer [5].

1-3-5- Les avantages :

L'exploitation des signaux enregistrés au cours des (ATD) permet de :

- Déterminer les températures de transformation des phases telles que : la fusion, la solidification.
- Tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.
- Dans l'analyse thermique différentielle (ATD) il est possible d'apercevoir des petits accidents thermiques pratiquement invisibles qu'en analyse thermique directe dans sa très grande sensibilité que réside l'intérêt principal de cette technique.
- Un autre avantage se trouve dans la disparition des petits accidents parasites qui en analyse thermique directe peuvent quelque fois parvenir des légères irrégularités dans le rythme de l'échauffement (où du refroidissement) ou encore de quelques autres imperfections du montage.
- La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) fournit une information très riche sur les transformations allotropiques, mais elle doit être utilisée en complément avec d'autres méthodes tel que : l'analyse calorimétrie à balayage, l'analyse enthalpique différentielle, la diffraction du rayon X, la micrographie optique, la microsonde.

1-3-6- Les inconvénients :

- La méthode d'analyse thermique différentielle est très simple dans son principe mais elle nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre.

- Elle présente un caractère dynamique, la température de l'échantillon doit varier lentement pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamique stable, donc la transformation serait étalée sur un temps très long et la différence de température entre l'échantillon et l'étalon serait très petite, pour cela on doit varier la température assez rapidement. Donc le signal obtenu ne se produit pas exactement à la température de l'équilibre.

- Si le phénomène est réversible, les signaux correspondant à la transformation au chauffage et au refroidissement ne se produisent pas à la même température et l'amplitude dépend de la vitesse de refroidissement ou d'échauffement.

La figure 1-15 montre l'évolution du pic de fusion en analyse thermique différentielle (ATD) pour une espèce chimique dans des conditions identiques, mais subissant des vitesses de chauffages différentes.

Sur cette figure on observe que le pic est rétréci tandis que sa hauteur grandit au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente. Si la vitesse est plus faible. Le pic est peu discernable (figure 1-15).

Dans l'analyse thermique différentielle le problème de surfusion se pose aussi, la courbe (a) représente la solidification d'une espèce chimique pure sans surfusion, et la courbe (b) correspondant à la surfusion notable. La cristallisation débute à une température plus basse (figure 1-16).

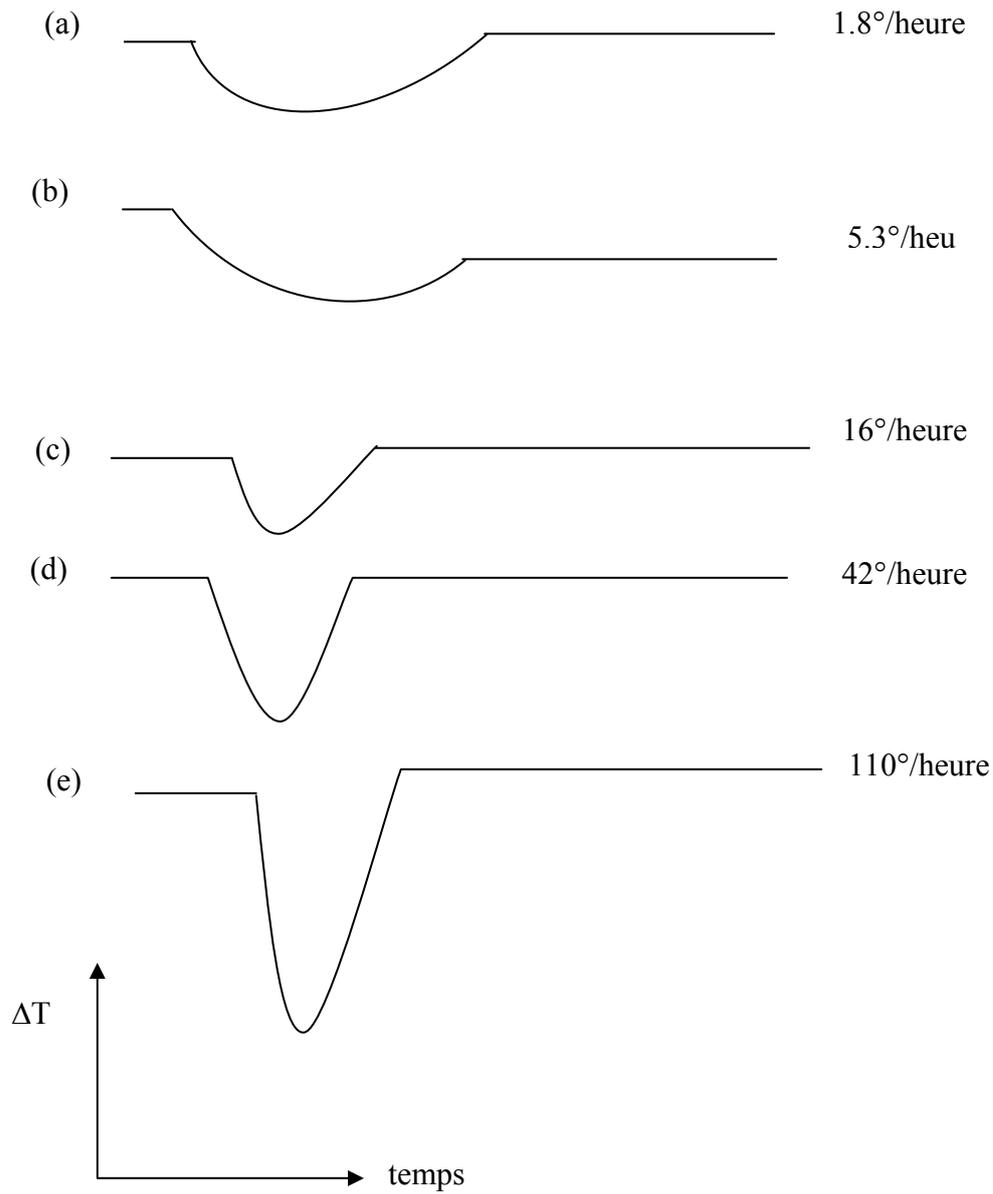


Figure 1-15 : Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion [3].

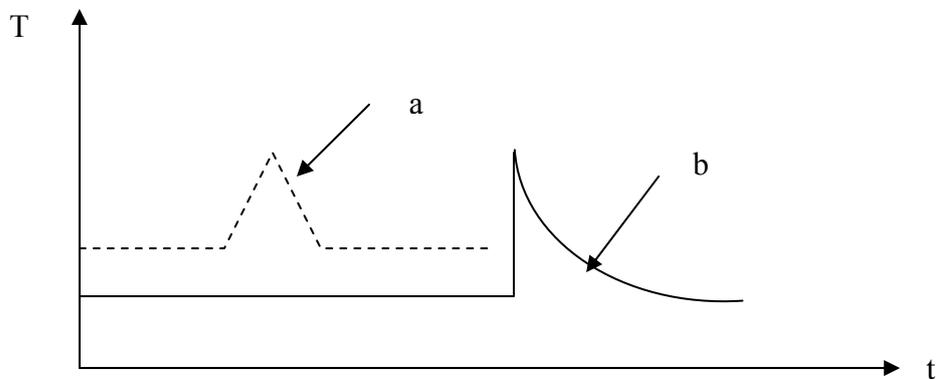


Figure 1-16 : La surfusion en analyse thermique différentielle [1].

a)-Solidification sans surfusion.

b)-Solidification avec surfusion.

1-3-7- Place de l'analyse thermique :

Les diagrammes d'équilibres sont essentiellement caractérisés par les phénomènes invariants. Donc l'établissement d'un diagramme consiste avant tout à rechercher les invariants et à les définir, c'est-à-dire préciser la composition des phases en équilibre.

L'analyse thermique appartient au groupe isoplétique, donc il occupe une place de choix, car la traverse d'un invariant s'accompagne d'un palier de température.

Donc l'existence des équilibres invariants est relevée par l'analyse thermique qui précise la nature de phase en présence, et malgré sa place de choix parmi les méthodes d'études des systèmes, elle est loin d'être suffisante à résoudre tous les problèmes. Elle est défailante dans le cas des équilibres solide-solide. Donc il faut lui joindre d'autres méthodes ou techniques.

1-4- La calorimétrie (DSC) :

Par rapport à la méthode (ATD), la calorimétrie est la mesure des transferts thermiques que l'on réalise dans des enceintes appelées calorimètres. Elle a pour but de déterminer les quantités de chaleurs mise en jeu au cours d'une transformation ou une réaction.

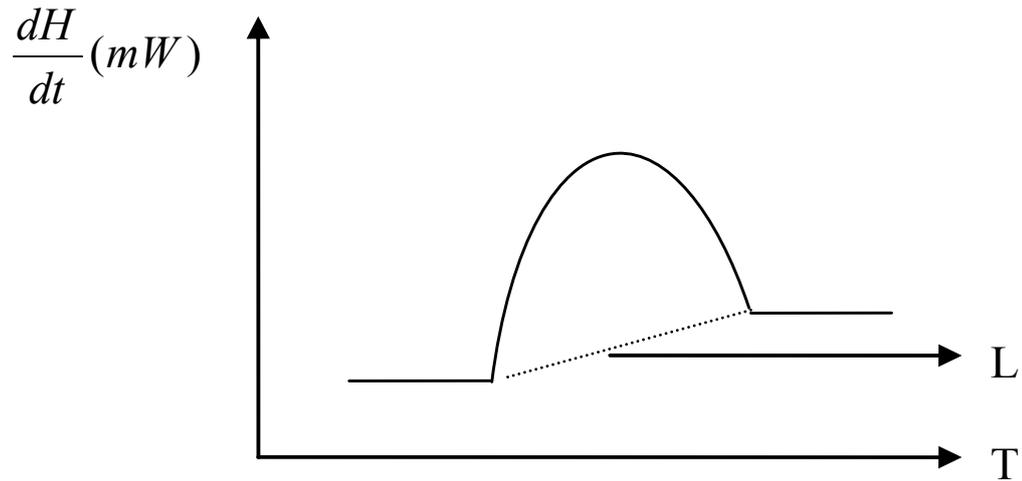
La méthode calorimétrie (DSC) mesure à des temps déterminés la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps.

Cette différence est entre le flux qui traverse la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et ce lui du témoin (substance de référence).

1-4-1-Définition de DSC :

L'analyse calorimétrique différentielle se propose d'être à la fois sensible, précise en température et quantitative, le mot différentiel indique, ici encore, que ces expériences utilisent toujours deux détecteurs disposés de telle sorte que la substance inerte de référence subisse les mêmes perturbations thermiques que l'échantillon (perturbations thermiques externes aux calorimètres, anomalies ou imperfections de la programmation en température).

Le signal utile (figure 1-17) correspond alors à la différence entre les signaux des deux détecteurs (affectés, respectivement, à la référence et à l'échantillon).



L : ligne de base (zéro expérimental) (convection)
 H : enthalpie
 t : temps
 T : température

Figure 1-17 : Courbe d'analyse DSC [8].

Il existe deux grands types d'appareils d' (DSC) où (ACD), dont l'un rentre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à conduction (ACD à fluxmètre thermique).

Et l'autre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à compensation (ACD à compensation de puissance).

1-4-1-1-DSC à fluxmètre thermique :

Cette méthode de calorimétrie fluxmétrique est fondée sur le principe du calorimètre **Tian-Calvet** qui permet, des mesures quantitatives exactes même sur des systèmes ouverts, c'est-à-dire échangeant de la matière avec le milieu extérieur pendant la mesure calorimétrique elle-même.

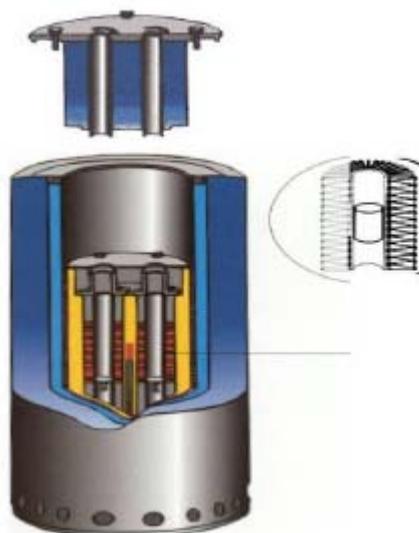


Figure 1-18 : Calorimètre Tian-Calvet [9].

Le système (figure1-18) est constitué d'un bloc thermostatique enveloppant complètement la zone expérimentale dans laquelle se trouve le capteur sensible, lui-même enveloppant la zone où est placé l'échantillon. Le capteur, qui est une thermopile, contrôle ainsi la totalité des échanges thermiques entre l'échantillon et l'environnement formé par l'enceinte thermostatique.

Une sensibilité élevée est obtenue par un grand nombre d'éléments thermocouples constituant le fluxmètre : environ 200 thermocouples Pt-PtRh (type S) en série enveloppant chacune des deux cellules de 20 Cm³ d'un calorimètre Tian-Calvet haute température.

Cette sensibilité peut être encore doublée en fonctionnement isotherme, les seuils de sensibilité de mesure sont de l'ordre de 30 μ W en programmation de température et de 15 μ W pour une expérience à température constante. Ils peuvent être améliorés d'un facteur 10 pour des appareils limités à 650K et de construction presque entièrement métallique, comme cela est représenté sur la figure1-19.

Aux températures plus élevées, les principaux éléments du thermostat et de la thermopile (hormis les thermocouples et les résistances chauffantes ou de mesure) sont habituellement en alumine.

Une simplification de construction intéressante est obtenue en plaçant une thermopile unique entre la cellule d'expérience et la cellule de référence : on s'affranchit alors de bien des problèmes d'ajustage, de dilatation et de cohésion, mais au détriment, malheureusement, de l'effet intégrateur et de la sensibilité [8].

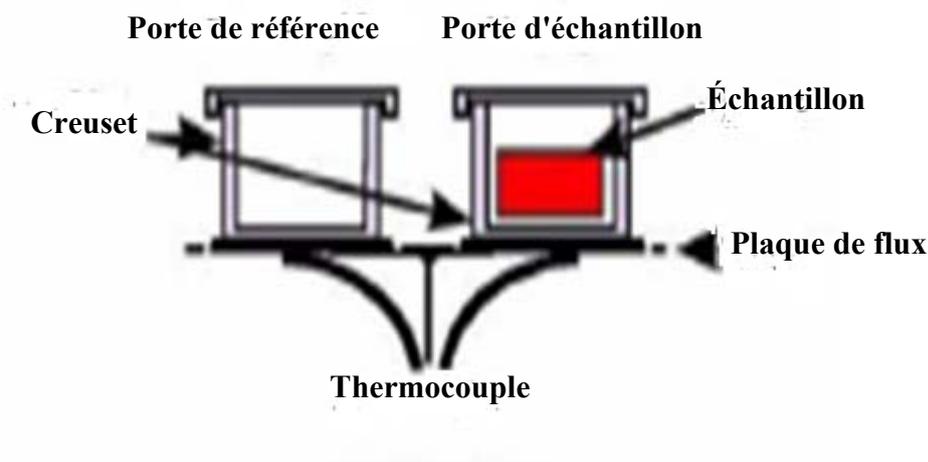


Figure 1-19 : DSC à fluxmètre thermique [5].

1-4-1-2-DSC à compensation de puissance :

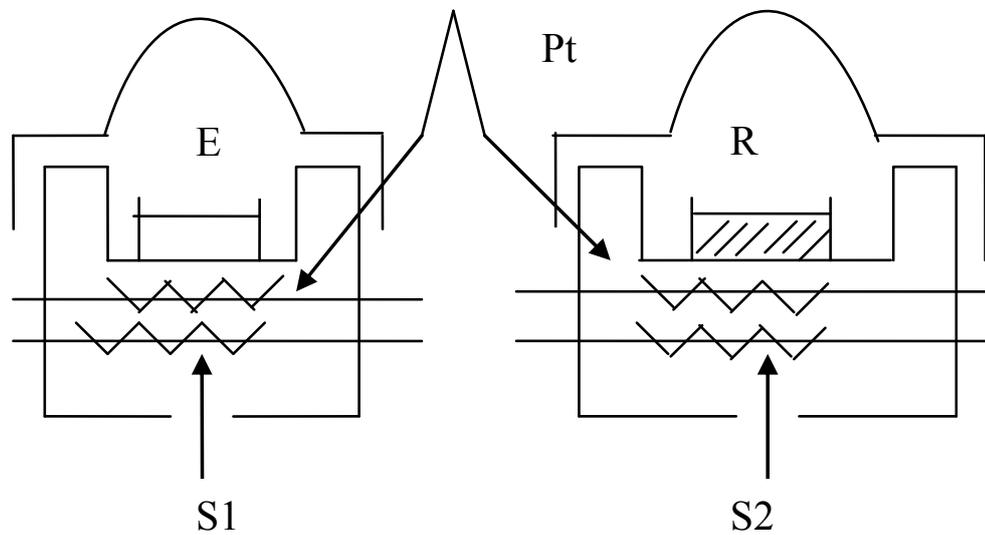
Dans les systèmes à compensation de puissance (figure 1-20) [8], l'échantillon et la référence sont pourvus chacun d'éléments chauffants S_1 et S_2 . Il existe deux boucles de contrôle de la température.

L'une sert à programmer l'augmentation de température de l'échantillon ou de la référence à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle permet, lorsqu'un déséquilibre thermique existe entre la substance et la référence (à cause, par exemple, d'un effet exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire à néant cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique.

Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

On enregistre la puissance de compensation, dH/dt , en fonction de la température (ou du temps t , sur le même axe).

La sensibilité de ces appareils est souvent de l'ordre de 0.1 mW <<pleine échelle>>. Normalement, quelques milligrammes d'échantillon sont utilisés. La plage d'utilisation en température va de -175 à +725 °C (balayage d'azote liquide).



E : échantillon
 R : référence
 S₁, S₂ : résistances chauffantes
 Pt : résistance thermométrique

Figure 1-20 : Principe d'un appareil DSC à compensation de puissance [8].

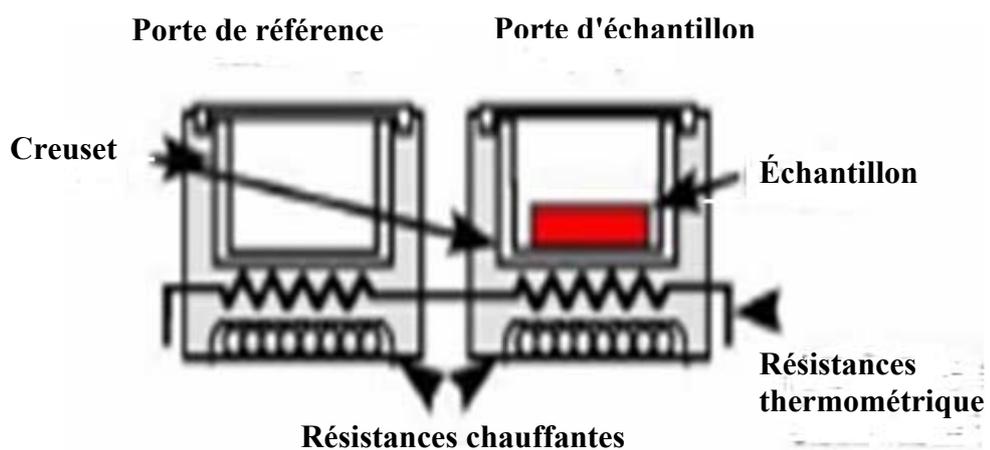


Figure 1-21 : DSC à compensation de puissance [5].

1-4-2- Principe de la méthode :

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances à la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, pour la combler la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe.

On enregistre un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur.

1-4-3-L'appareillage :

Le dispositif comprend cinq sous-ensembles fonctionnels :

Partie (1): Elle correspond au bloc calorimétrique détaillé sur la figure 1-22:

Le four est traversé selon la longueur par deux tubes cylindriques d'alumine frittée, parallèles et symétriques. Le premier reçoit l'échantillon, la deuxième reçoit le témoin.

Chacun des tubes est entouré par un réseau des thermocouples différentiels qui constitue son fluxmètre. Les deux fluxmètres montés en opposition constituent le capteur calorimétrique.

La partie externe de l'enceinte est maintenue à température constante par une circulation d'eau.

Partie (2) : Le coffret d'alimentation regroupe trois fonctions :

- Alimentation générale électrique.
- Étage de puissance de la régulation de température.
- Contrôle de la circulation d'eau.

Partie (3) : Le sous-ensemble électrique de base comporte trois éléments :

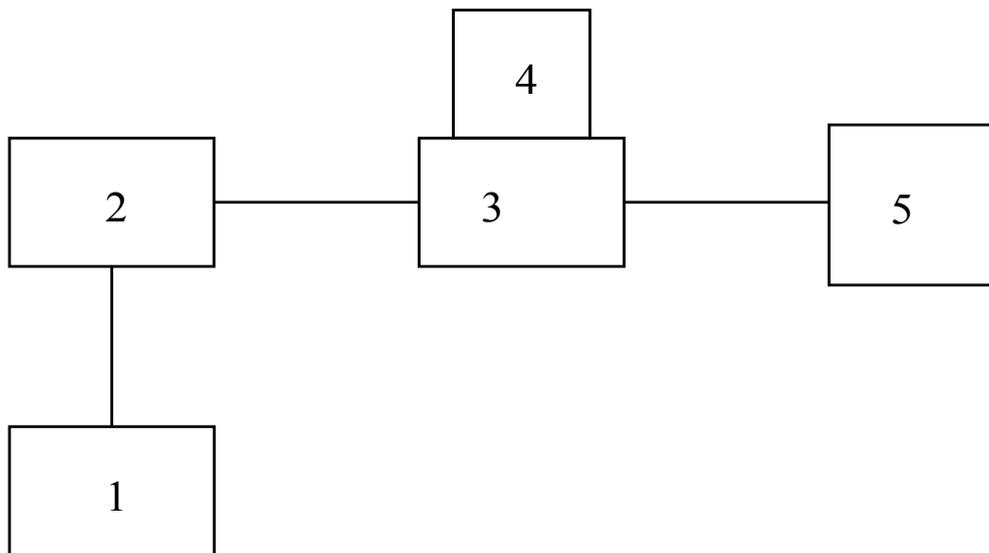
- Le régulateur de température du four. Ce régulateur est à action proportionnelle, intégrale et dérivée.
- Le programmeur de température : ce programmeur à fonctionnement numérique permet un choix étendu des cycles thermiques (pentes et paliers) et assure une reproductibilité rigoureuse des cycles successivement répétés.
- L'amplificateur de mesure du signal calorimétrique : l'amplitude du signal peut être réglé à l'aide de potentiomètre. Ceci permet de travailler sous différentes sensibilités pré-réglées, comprises dans la gamme 25 μV à 1 Volt.

Partie (4) : Elle comporte deux éléments :

- Un voltmètre numérique de calibre nominal $\pm 1V$. L'affichage de la tension est effectué sur ± 10000 points. Il est destiné à traduire, sous forme numérique, le signal analogique. Dans ce but, son entrée est reliée à la sortie de 1 Volt de l'amplificateur de la partie (3).

Partie (5) : Ce sous-ensemble est constitué des éléments suivants :

- Une unité centrale.
- Un lecteur de diskette associé.
- Une imprimante.



- 1- Bloc calorimétrique.
- 2- Coffret d'alimentation.
- 3- Sous-ensemble d'électronique de base.
- 4- Sous-ensemble d'électronique numérique.
- 5- Sous-ensemble de traitement

Figure 1-22 : Sous-ensemble de calorimétrie [6].

1-4-4- Exemples des courbes obtenues :

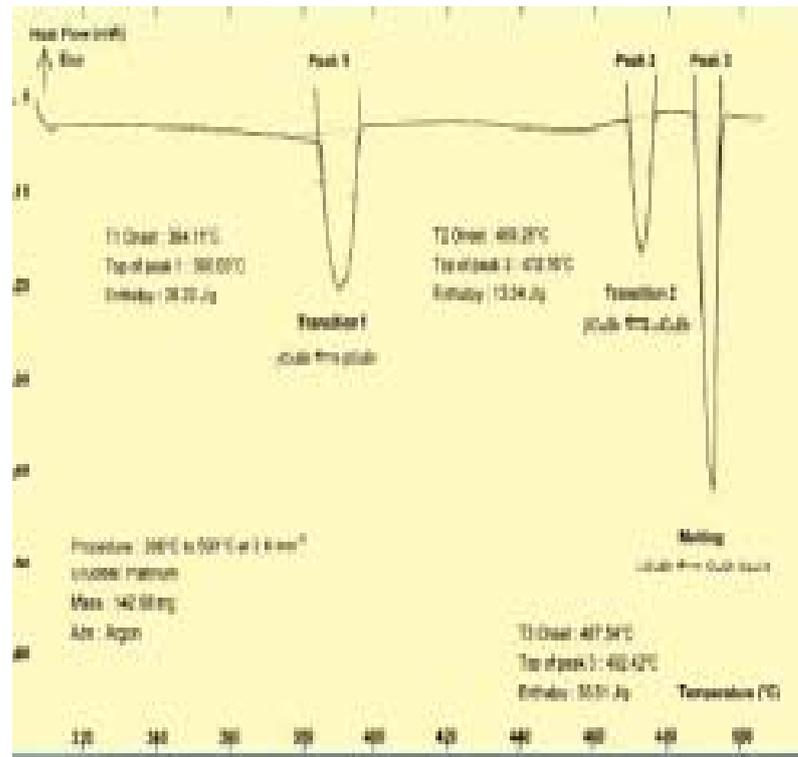


Figure 1-23 : Courbe expérimentale de transition de phase et fusion de CuBr [5].

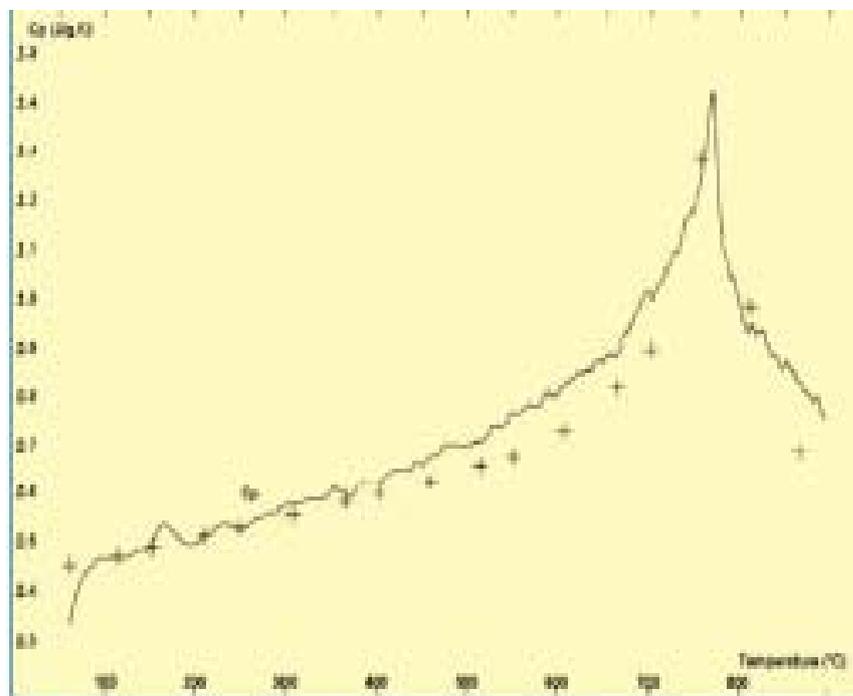


Figure 1-24 : Courbe expérimentale de mesure de Cp du Fer [5].

1-4-5- Les avantages :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) présente les avantages suivants :

- La disponibilité du matériel sur le plan commercial est certainement l'aspect positif le plus souvent avancé.
- La calorimétrie offre un domaine de température de travail très large.

Les autres techniques font généralement appel, pour un tel domaine, à plusieurs appareils.

D'autres part, les mesures peuvent être effectuées aussi en descente qu'en montée de température.

- Un autre avantage important de la calorimétrie tient dans la faible quantité d'échantillon nécessaire (très inférieur au Cm^3). Cet argument peut être décisif pour le choix de cette technique. Enfin, sur le plan pratique, la calorimétrie apparaît comme étant de mise en œuvre très rapide [10].

1-4-6- Les inconvénients :

La plupart des inconvénients de l'DSC sont nés des avantages précédemment cités. Sa facilité de mise en œuvre entraîne trop souvent une utilisation sans connaissance de ses principes. On ne saurait trop conseiller à l'utilisateur voulant déterminer des capacités thermiques (ou tout autre donnée thermodynamique) de se comporter comme un <<calorimétriste>> et non comme un <<analyste>>. Le principal défaut de cette technique est qu'elle est tellement facile d'en user que bien souvent on en <<abuse>> [10].

Conclusion

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température.

Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique.

L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients thermiques et permet d'avoir des réactions proches de l'équilibre thermodynamique.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à la mesure des cinétiques de réaction.

L'analyse thermique différentielle est définie par la manière suivante :

"Technique où la différence de température entre la substance analysée et un matériau de référence est mesurée en fonction de la température, lorsque ces deux composés sont soumis à une même programmation contrôlée de température".

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériaux inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode d'analyse thermique différentielle, toute transformation est détectable pour toutes les catégories des matériaux.

L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température va varier par rapport à la référence.

Le thermocouple va mesurer cette variation, celle-ci va être enregistrée

$$\Delta T = T_S - T_R = f(T \text{ ou } t).$$

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

L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie (DSC) présentent certains avantages par rapport à la calorimétrie :

- Ce sont des procédés rapides.*
- Une faible masse d'échantillon (quelques milligrammes) est nécessaires.*
- Il est possible de réaliser des mesures à très basse ou très haute température.*

Les inconvénients sont les suivants :

- La précision est au mieux de 2% pour des appareils modernes d'analyse calorimétrie (DSC) dont la sensibilité est de l'ordre de 10^{-2} mW.*
- Il est nécessaire d'étalonner la tête d'analyse thermique sur la totalité de l'intervalle de température.*
- Il est difficile de déterminer la surface d'un pic du fait d'une part de l'évolution de la ligne de base pendant la transition, d'autre part d'un recouvrement des pics voisins [11].*

CHAPITRE DEUX

L'interprétation et l'exploitation des thermogrammes

des différentes

techniques thermiques

Introduction

L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie (DSC) sont des méthodes classiques dans le domaine de la caractérisation des transformations physico-chimiques, dans les laboratoires de recherche académiques et industriels. Ces techniques se sont beaucoup développées durant ces dernières vingt années grâce à l'apparition d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires, plus rapides et plus faciles à utiliser du fait de développement de l'électronique et de l'informatique.

En permettant la caractérisation du comportement des matériaux, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques de transformation où de réaction (la capacité thermique, enthalpie, entropie,).

On distingue différents types d'applications :

- *Calorimétrie : détermination des capacités calorifiques, des enthalpies et des entropies accompagnant une transformation;*
- *Thermométrie : détermination des températures de changement de phase (transition solide-solide, fusion, transition vitreuses (verres, polymères)) ;*
- *Cinétique : la technique permet en particulier de déterminer des grandeurs tels que : l'énergie d'activation et l'ordre d'une réaction chimique;*
- *Analytique : détermination de la pureté d'un échantillon.*

Ces techniques ont à présent dans le monde leur place entière dans les laboratoires universitaires, les laboratoires publics et privés, les laboratoires industriels de recherche.

2-1- L'exploitation des thermogrammes :

Un grand nombre d'études se proposent pour relier la forme des thermogrammes aux divers facteurs expérimentaux. Certains facteurs dépendent des caractéristiques de l'instrument (configuration de la tête de mesure, nature du porte-échantillon, place des couples thermoélectriques, conditionnement de l'atmosphère, vitesse de chauffage où de refroidissement, etc.) [14,15], d'autres dépendent des caractéristiques de l'échantillon (granulométrie, conductivité thermique, capacité thermique, compacité, masse, ...).

Le thermogramme d'une réaction où d'une transition de phase se présente généralement sous la forme illustrée par la figure 2-1 [16]. La donnée expérimentale exploitée est différente suivant l'étude poursuivie :

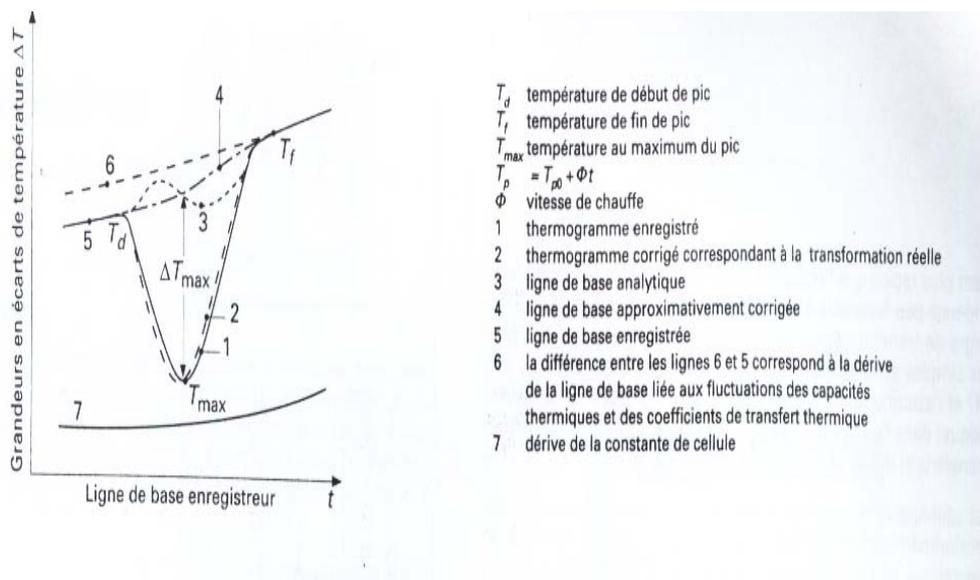
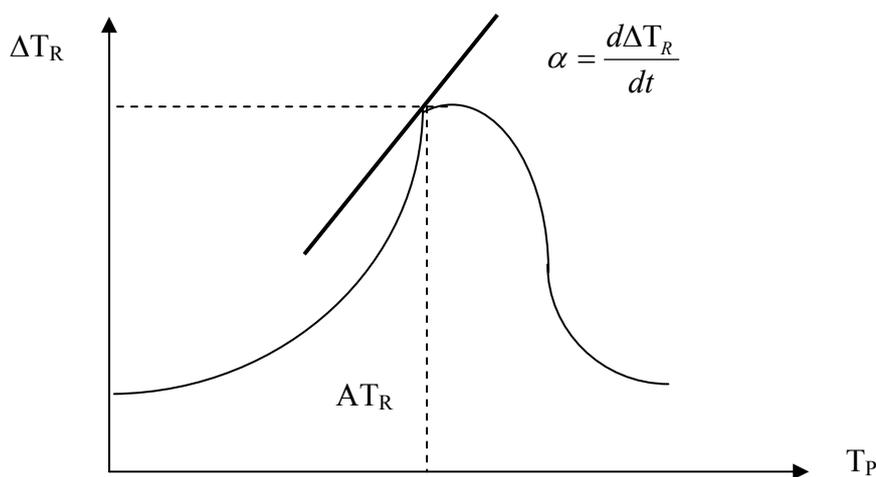


Figure 2-1 : Forme générale d'une courbe d'ATD [11].

a) Pour une mesure d'enthalpie, on prend en compte la surface comprise entre la portion de courbe T_d T_{max} T_f et une ligne de base estimée (courbe 4 de la figure 2-1);

b) Le caractère cinétique d'une réaction se déduit de la forme générale du thermogramme dans l'intervalle de température correspondant les figures 2-2, 2-3;



Programmation linéaire de température $\Delta T_p = \phi \cdot t$ Φ
 : vitesse de chauffe.

Figure 2-2 : Évaluation de la constante de vitesse d'une réaction [11].

Avec :

ΔT_R : La différence de température entre l'échantillon et le bloc.

α : La pente du thermogramme.

A : Surface totale du pic.

T_P : La température du four.

ϕ : Vitesse de chauffe.

A_{T_R} : Surface partielle du pic à la température T_R .

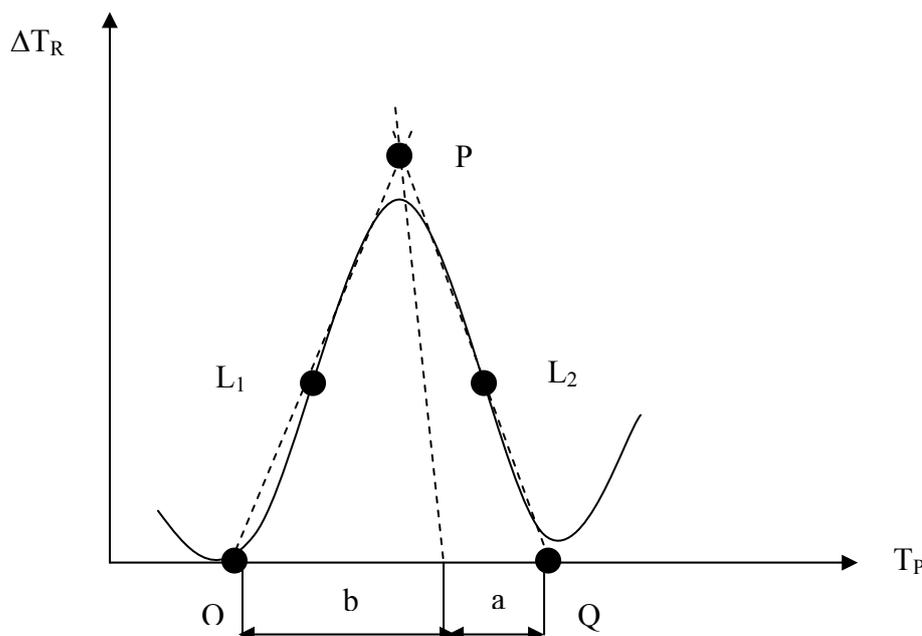


Figure 2-3 : Détermination de l'ordre n d'une réaction en fonction du facteur de forme $S=a/b$ du thermogramme correspondant [11].

2-2- Étalonnage de la tête de mesure :

Si ΔH_m est l'enthalpie massique de transition ou de réaction de la masse m d'échantillon, K est un coefficient d'étalonnage, et A la surface du pic du thermogramme comprise entre les courbes 1 et 4 (figure 2-1), on peut écrire en première approximation:

$$\Delta Q = -m \cdot \Delta H_m = -m \cdot K_{ATD} \dots\dots\dots (2.1)$$

Le coefficient d'étalonnage K_{ATD} est déterminé au moyen des diverses substances dont les énergies de transition sont connues. En général les étalons sont caractérisés par une énergie de fusion, ou de transition solide₁→solide₂.

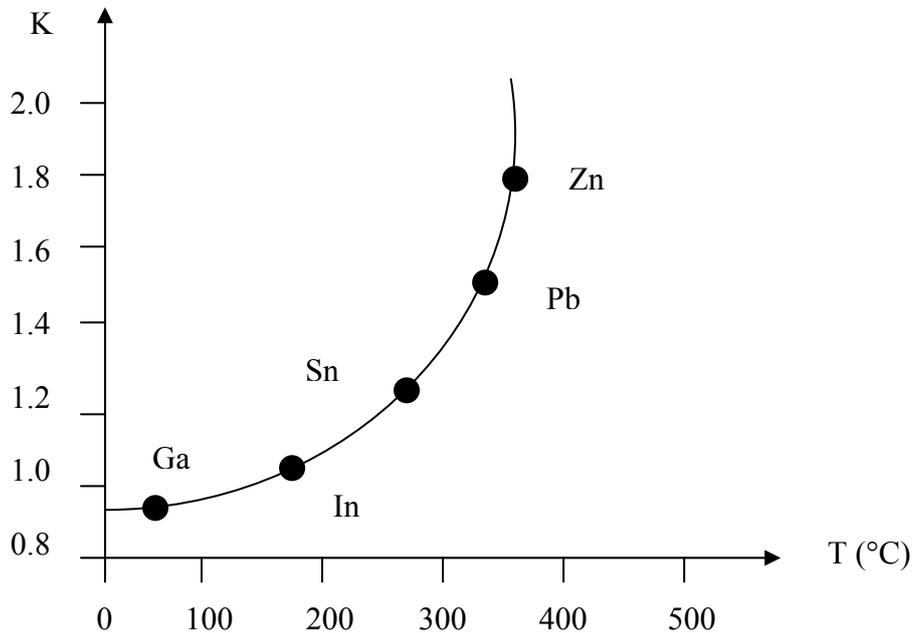
W.W.Wendlandt a dressé une liste de 45 substances utilisées pour l'étalonnage des appareils ATD-DSC. Il est également possible d'étalonner l'instrument au moyen d'une substance de référence dont la capacité thermique massique est bien connue.

Celle de l'alumine Al_2O_3 est connue à $\pm 0.2\%$ près [17]. La valeur de K est alors déduite soit, du déplacement ΔT de la ligne de base quand le porte-échantillon est d'abord vide puis rempli de poudre de l'alumine, soit de la surface A comprise entre les deux lignes de base dans l'intervalle de température exploité.

Des études systématiques dans le cas de divers appareillages d'ATD ont permis de modéliser la dépendance du coefficient d'étalonnage K et celle de la constante de temps τ de la cellule en fonction de la capacité thermique massique, de la vitesse de chauffage et de la température. Dans cette étude, les trois modes de transfert thermique ont été considérés : Conduction, convection et rayonnement. Le coefficient K varie également avec la nature de l'atmosphère (N_2 , He , ...).

Une courbe d'étalonnage établie au moyen de cinq substances de référence pour une tête de mesure particulière est représentée sur la figure 2-4.

K est rendu indépendant de la température dans certains appareils pour en faciliter l'exploitation [11].



Vitesse de chauffe : $0,4 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On connaît par ailleurs les enthalpies et les températures de transformation de chacune des substances étudiées.

Figure 2-4 : Variation du coefficient d'étalonnage K en fonction de la température T [11].

2-3- Correction de ligne de base :

Dans le cas où le changement de capacité thermique massique est important, ou lorsque la vitesse de balayage en température est élevée, une méthode calorimétrique sophistiquée doit être employée pour définir une ligne de base correcte du pic réactionnel et mesurer les températures avec précision.

C'est à ces conditions qu'une réaction peut être valablement caractérisée par la température à laquelle elle se produit, par sa variation d'enthalpie ou /et par ses paramètres cinétiques.

Une simulation électrique analogique a également été utilisée pour rendre compte de la réponse d'un appareil d'analyse thermique différentielle [11].

2-4- Applications générales de l'ATD et DSC :

2-4-1- Détermination de la capacité thermique :

La capacité calorifique à pression constante, C_p , est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpies en fonction de la température pour une phase donnée.

Elle s'exprime en $(J.K^{-1}.Kg^{-1})$ où éventuellement en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (capacité thermique molaire), à condition d'avoir défini la mole [12].

Elle est définie par l'expression suivante (où H est la fonction d'enthalpie) :

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \dots\dots\dots (2.2)$$

La capacité thermique des produits alimentaires peut être déterminée par analyse thermique différentielle (ATD) ou la calorimétrie (DSC), par comparaison avec celle d'un échantillon de capacité thermique connue. La méthode la plus courante nécessite la réalisation de trois thermogrammes, comportant un palier à température initiale, une rampe de chauffage à vitesse constante entre cette température et une température finale, et un autre palier à cette même température (figure 2.5).

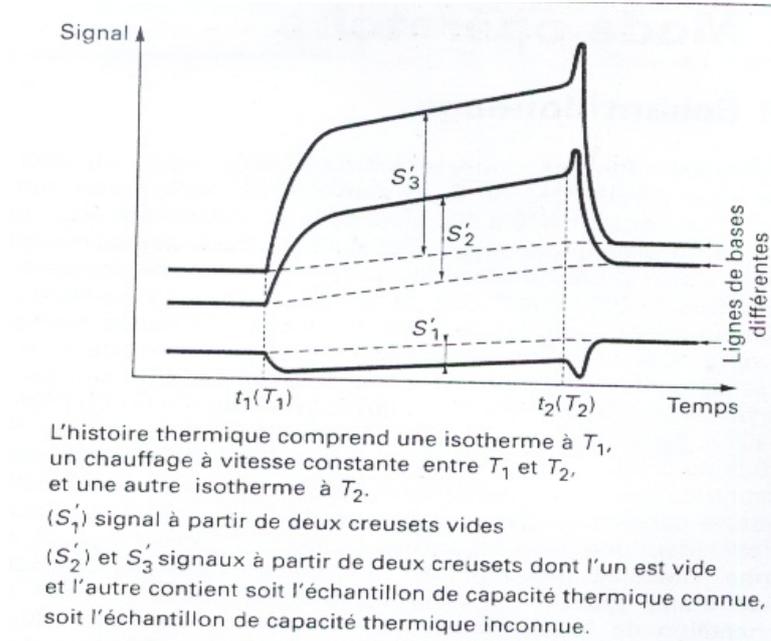


Figure2-5 : Allure des signaux calorimétriques observés lors de la détermination de la capacité thermique d'un matériau inconnu à partir de celle d'un matériau connu [13].

Les signaux S'_1 , S'_2 et S'_3 correspondant à ces trois thermogrammes sont établis respectivement, en utilisant :

- Pour S'_1 : deux creusets vides de masse très voisine (ligne de base instrumentale);
- Pour S'_2 : le creuset vide et le creuset contenant l'échantillon (masse m) de capacité thermique (C_p) connue (eau pure, pastille de saphir, par exemple);
- Pour S'_3 : le creuset vide et le creuset contenant l'échantillon de capacité thermique inconnue ($m'C_p'$).

En l'absence de toute réaction, une programmation linéaire de la température entraîne une variation linéaire du flux de chaleur échangé entre le four et chacun des creusets vides est éliminée par soustraction du signal 1 (creusets vides) au signal 2 (échantillon connu), puis au signal 3 (échantillon inconnu). Il en résulte des signaux représentés par les équations suivantes :

$$\frac{dH}{dt} = m \cdot C_p (T) \cdot \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots (2.3)$$

$$\frac{dH}{dt} = m' \cdot C_p '(T) \cdot \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots (2.4)$$

Avec m et m' : masses des échantillons (déterminées à ± 0.01 mg avec une balance de précision);

C_p et C_p' : Capacités calorifiques massiques de l'échantillon connu et de l'échantillon inconnu respectivement.

On en déduit $C_p'(T)$, capacité thermique massique du matériau inconnu d'après l'expression (2.5):

$$C_p'(T) = m \cdot C_p(T) \cdot \frac{(dH / dt)}{m' (dH / dt)} \dots\dots\dots(2.5)$$

La détermination de la capacité calorifique par l'analyse thermique différentielle (ATD) ou bien par la calorimétrie (DSC) introduit des erreurs dues à l'appareil et aussi au mode d'échantillonnage (masse et épaisseur de l'échantillon, vitesse de chauffage, creuset percé ou plus ou moins hermétiquement scellé) en rapport avec la variation de la pression de vapeur dans l'échantillon. Ces incertitudes sont liées au gradient thermique dans le creuset.

2-4-2-Exemple des courbes expérimentales :

Mesure de la capacité calorifique massique de Quartz C_p^{quartz} .

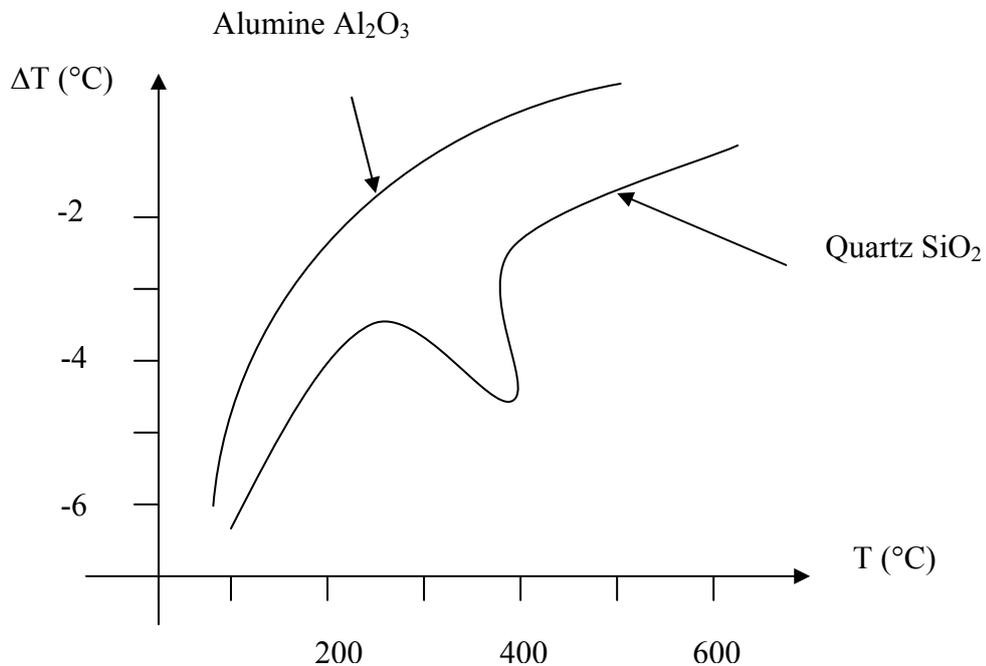


Figure 2-6 : Courbe d'ATD ($\Delta T=f(T)$) [18].

Standard Al_2O_3 : $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 80,35\text{mg}$.

Echantillon Quartz : $m(\text{Quartz}) = 59,70\text{mg}$.

Chauffage : $dT/dt = 0,333\text{K/S}$.

$$C_p^{Std} = K' \cdot \frac{\Delta T^{Std} - \Delta T^{vide}}{m^{Std}} \cdot \frac{dt}{dT}$$

et :

$$C_p^{Std} = K' \cdot \frac{\Delta T^{Std}}{m^{Std}} \cdot \frac{dt}{dT}$$

On a alors :

$$\left. \begin{aligned} C_p^{Quartz} &= K' \cdot \frac{\Delta T^{Quartz}}{m^{Quartz}} \cdot \frac{dt}{dT} \\ C_p^{Al_2O_3} &= K' \cdot \frac{\Delta T^{Al_2O_3}}{m^{Al_2O_3}} \cdot \frac{dt}{dT} \approx 0,47 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$C_p^{Quartz} = C_p^{Al_2O_3} \cdot \frac{m^{Al_2O_3}}{m^{Quartz}} \cdot \frac{\Delta T^{Quartz}}{\Delta T^{Al_2O_3}}$$

Température	ΔT^{Quartz}	$\Delta T^{Al_2O_3}$	$C_p^{Al_2O_3}$	C_p^{Quartz}
200	-4,2	-3,9	0,47(~cte)	0,68
300	-3,95	-3,25	0,47(~cte)	0,77
400	-3,30	-2,50	0,47(~cte)	0,83
500	-2,90	-2,00	0,47(~cte)	0,91
700	-2,00	-1,00	0,47(~cte)	1,26

Tableau 2.1 : Mesure de la capacité calorifique massique du Quartz pour chaque température [18].

Remarque :

Les relations qui permettent de mesurer de la capacité calorifique (pente d'un segment) sont :

1/ Pour l' **ATD** :

$$C_p = K' \cdot \frac{(\Delta T_2 - \Delta T_1)}{m} \cdot \frac{dt}{dT}$$

Avec :

m : Masse échantillon.

k' : Constante de l'appareil.

dT/dt : Vitesse de chauffage.

ΔT_2 : Température différentielle (Vide).

ΔT_1 : Température différentielle (Echantillon).

2/ Pour **DSC** :

$$C_p = \frac{\delta Q^{ech}}{dT} = \left(\frac{\delta Q}{dt} \right) \cdot \left(\frac{\delta T}{dt} \right) - C_p^{réf}$$

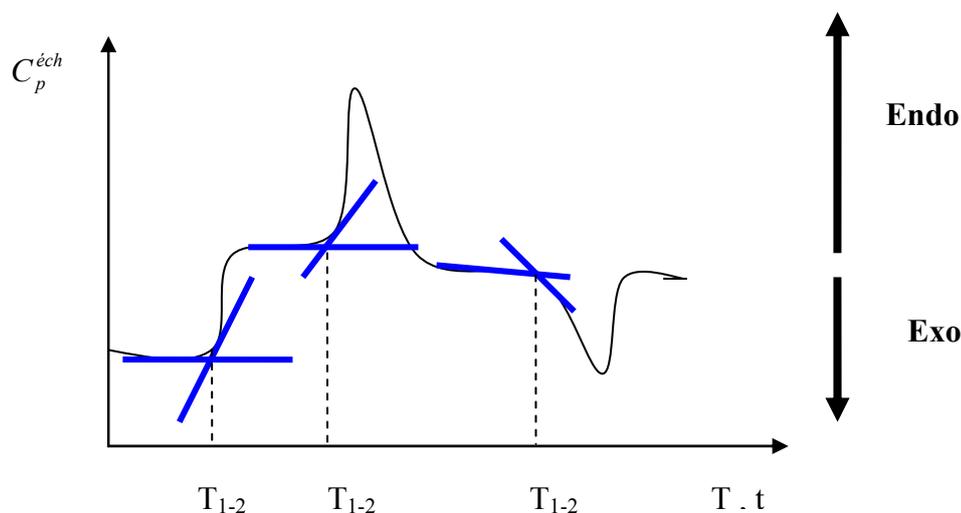


Fig. 2-7: Courbe d'DSC ($C_p=f(T)$) [18].

2-4-3-Causes d'erreurs dans la détermination des capacités thermiques:

La première cause d'erreur est due à l'appareil lui-même ; par exemple, l'environnement électrique peut être la cause des diverses perturbations qui se traduisent par une mauvaise reproductibilité des mesures. Un manipulateur expérimenté pourra relativement aisément en déceler les causes.

Les erreurs les plus pernicieuses sont celles qui conduisent à des résultats parfaitement reproductibles mais entachés d'une déviation systématique. Cela ne devrait pas se produire, dans la mesure où l'utilisation des substances étalons permet un contrôle rigoureux des résultats.

Les causes d'une mauvaise précision des mesures sont souvent cachées dans l'ensemble des différents processus conduisant à la mesure: il est bien évident que l'appareil d'enregistrement du signal calorimétrique S doit posséder une sensibilité et une reproductibilité au moins égales à celle du calorimètre. Il en va de même de la précision avec laquelle sont effectuées les différentes pesées (produit, substance étalon et cellules).

Il convient de conserver un esprit très critique sur les résultats. Il est inconcevable, par exemple, d'afficher des résultats ayant une précision meilleure que le pour-cent, si l'on ne tient pas compte du gaz de remplissage des cellules, le remplissage de celles-ci à l'air dans des conditions d'humidité différentes peut entraîner des écarts notables entre les résultats obtenus en montée de température et ceux obtenus en descente de température. Ces écarts sont dus à la vaporisation ou à la condensation de l'eau contenue dans la cellule.

Un remplissage maximal de la cellule de mesure limite cette source d'erreur.

Il convient également de connaître le comportement du produit étudié. S'il apparaît évident qu'un liquide puisse se vaporiser dans la cellule de mesure (supposée parfaitement étanche), il faut alors apprécier si la condition à «pression constante» (nécessaire pour obtenir la capacité thermique C_p) est toujours vraie dans le domaine de température envisagé, ou s'il faut effectuer les corrections nécessaires pour passer d'une mesure à pression de vapeur saturante (C_s) à une valeur à pression constante (C_p).

L'énergie de vaporisation (ou de condensation) d'un liquide est une quantité très nettement supérieure à l'énergie liée à l'échauffement de cette même substance; cette remarque est tout aussi valable pour les substances solides présentant une forte tension de vapeur.

Cette source d'erreur est pernicieuse car le phénomène est graduel et, de ce fait, n'apparaît pas brutalement au cours des mesures [10].

2-4-4-Détermination de l'enthalpie de transition:

Jusqu'en 1945 il était admis de manière intuitive que la surface du pic obtenu en ATD était à peu de chose près proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié.

C'est seulement avec Speil, puis Kerr et Kulp que fut établie l'équation (2.6) [1] :

$$m \cdot \Delta H = g \cdot \lambda \int_{t_a}^{t_b} \Delta T \cdot dt \dots\dots\dots (2.6)$$

Où l'intégrale représente l'aire du pic et $g \cdot \lambda$ une constante de proportionnalité, avec:

m : Masse de la matière réagissante;

ΔH : Variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante;

ΔT : Variation de température entre échantillon et témoin;

t : Temps; t_a et t_b correspondent au début et à la fin du pic.

Le terme $g \cdot \lambda$ est un coefficient du transfert de chaleur ($\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) que l'on peut décomposer en deux paramètres :

λ : Conductivité thermique ($\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$) ;

g : Coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

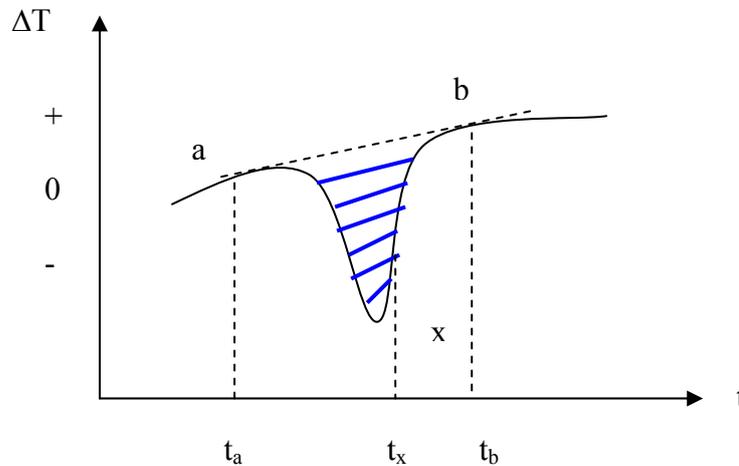


Fig.2-8: Courbe d'ATD [1].

La figure 2-8 représente en ATD une réaction endothermique (pic négatif), et la partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de la formule (2.6).

Au point à l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Puis la réaction endothermique.

Quand elle est terminée, la différence de température redevient progressivement nulle jusqu'en b. Pour un point tel que x, la balance thermique à partir du point a, concernant l'échantillon s'écrira:

$$m_1 \cdot C_1(T_1 - T_0) = m \int_{t_a}^{t_b} \frac{dH}{dt} \cdot dt + K_1 \int_{t_a}^{t_x} (T - T_1) \cdot dt \dots\dots\dots (2.7)$$

Pour le témoin on aura:

$$m_2 \cdot C_2(T_2 - T_0) = K_2 \int_{t_a}^{t_x} (T - T_2) \cdot dt \dots\dots\dots (2.8)$$

dH: Chaleur absorbée par gramme d'échantillon, à la suite de la réaction endothermique pendant l'intervalle de temps dt;

m : Masse de substance réagissant dans l'échantillon;

m_1 : Masse totale de l'échantillon désigné par 1;

m_2 : Masse totale du corps témoin de référence ;

K_1 et K_2 : Coefficients respectifs de transfert de chaleur pour l'échantillon et le témoin ;

T : Température du bloc au temps $t = t_x$;

T_1 et T_2 : Températures respectives de l'échantillon et du témoin à $t = t_x$;

T_0 : Température de l'échantillon et du témoin à $t = t_a$;

C_1 et C_2 : Chaleurs spécifiques moyennes entre t_a et t_x pour l'échantillon et le témoin.

En général on s'arrange pour que l'échantillon et le corps référence aient la même masse. On peut admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues. De même l'échantillon et le corps témoin ont des géométries identiques, et on peut encore admettre que leurs conductibilités thermiques sont voisines.

On confondra alors K_1 et K_2 , il s'ensuit [21] que si l'on retranche l'équation (2.8) de l'équation (2.7), il reste:

$$m_1 \cdot C_1 (T_1 - T_2) = m \int_{t_a}^{t_x} \frac{dH}{dt} \cdot dt - K_1 \int_{t_a}^{t_x} \Delta T \cdot dt \dots\dots\dots (2.9)$$

En prenant a et b comme limites d'intégration, il se trouve alors que: $T_1 - T_2 = 0$,

D'où :

$$m \cdot \Delta H = K_1 \int_{t_a}^{t_b} \Delta T \cdot dt \dots\dots\dots (2.10)$$

En remarquant que ΔH (endothermique) doit être compté ici négativement contrairement aux conventions de la thermodynamique, car ΔT qui représente $(T_1 - T_2)$ prend une valeur négative (figure 2-8).

On retrouve dans la relation (2.6) ; le terme K est peut être décomposé en deux paramètres λ et g , ainsi qu'il a été dit plus haut. Cette relation indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante pour un phénomène thermique déterminé (ΔH) et un appareillage donné (g). Il reste que cette proportionnalité changera d'un échantillon à l'autre si la conductibilité thermique (λ) varie.

On remarquera que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission K concernant l'échantillon et le témoin ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules est rigoureusement identique ainsi que le remplissage, et si les propriétés thermiques sont les mêmes. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoin sont toujours plus ou moins différentes, ce qui enlève toute signification valable à l'égalité [1] :

$$m_1 \cdot C_1 = m_2 \cdot C_2 \dots\dots\dots (2.11).$$

2-4-5-Exemples des courbes expérimentales :

Mesure de l'enthalpie (chaleur latente) de changement d'état par la relation suivante :

$$A = \frac{m \cdot h}{g \cdot K} \cong S_{GCD}$$

Avec : m : Masse échantillon ;
 h : Enthalpie massique;
 g : Facteur de forme (constante d'appareil);
 K: Conductivité thermique de l'échantillon.

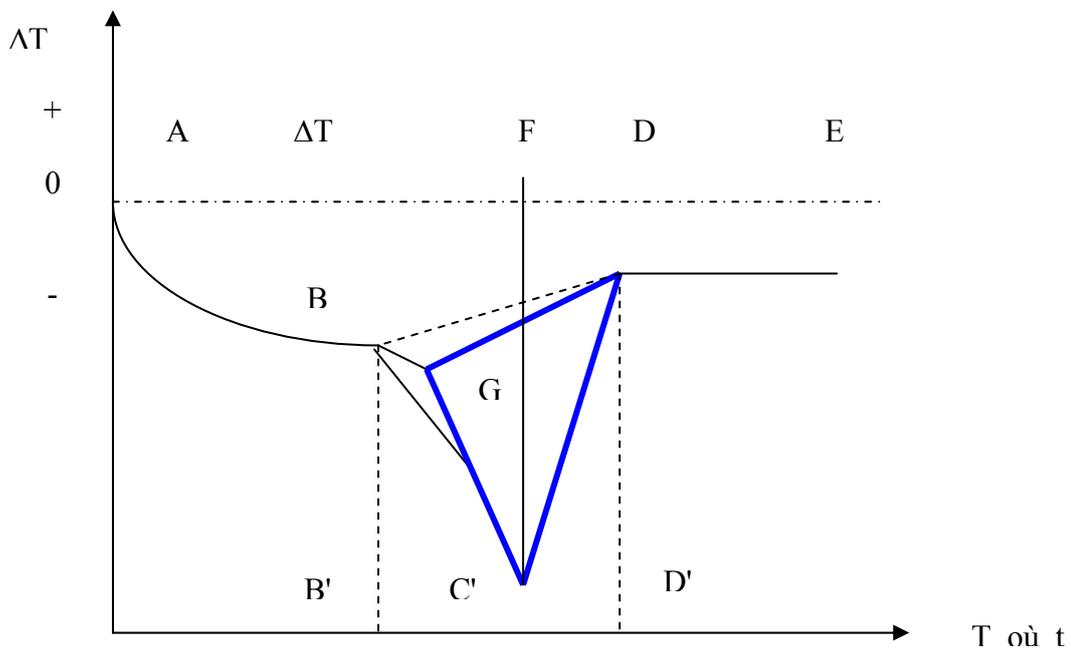


Fig. 2-9 : Courbe d'ATD [18].

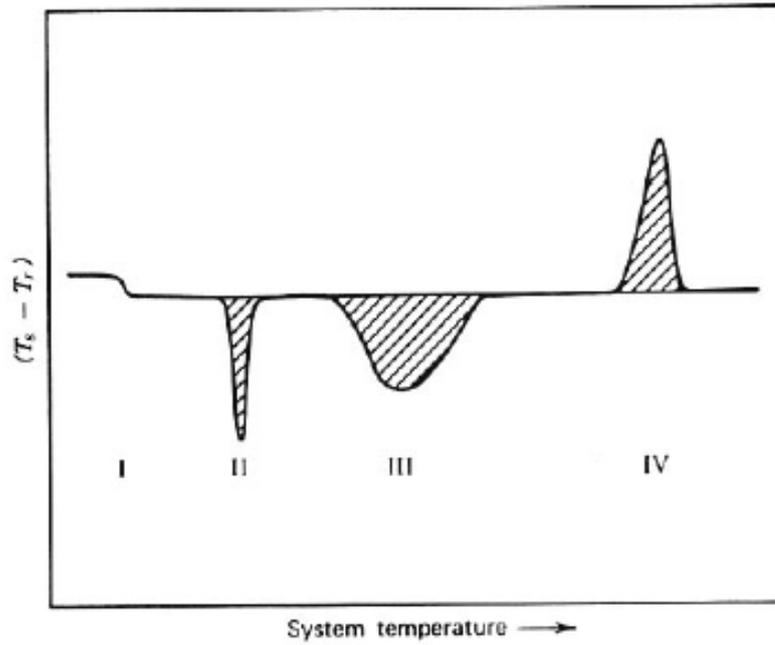


Fig.2-10 : Courbe d'ATD de la température de chauffage I : transition de deuxième ordre (ex : transition vitreuse), II et III (pics endothermiques (ex : fusion où décomposition) [22].

Remarque :

Les relations qui permettent de mesurer la chaleur latente (aire de déflexion)

Sont :

1/ par **ATD** :

$$\Delta H^{échan} = \int_{déflexion} \frac{dq^{échan}}{dt} \Big|_p \cdot dt = \int_{déflexion} Cp \cdot dt$$

2/ par **DSC** :

$$\Delta H^{échan} = \int_{pic} \Delta \cdot \frac{\delta Q}{dt} \cdot dt + Cp^{réf} \cdot \Delta T$$

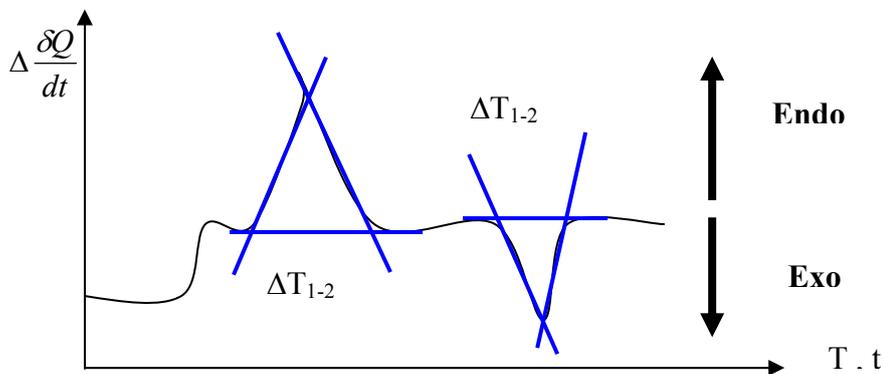


Fig. 2-11 : Courbe d'DSC [18].

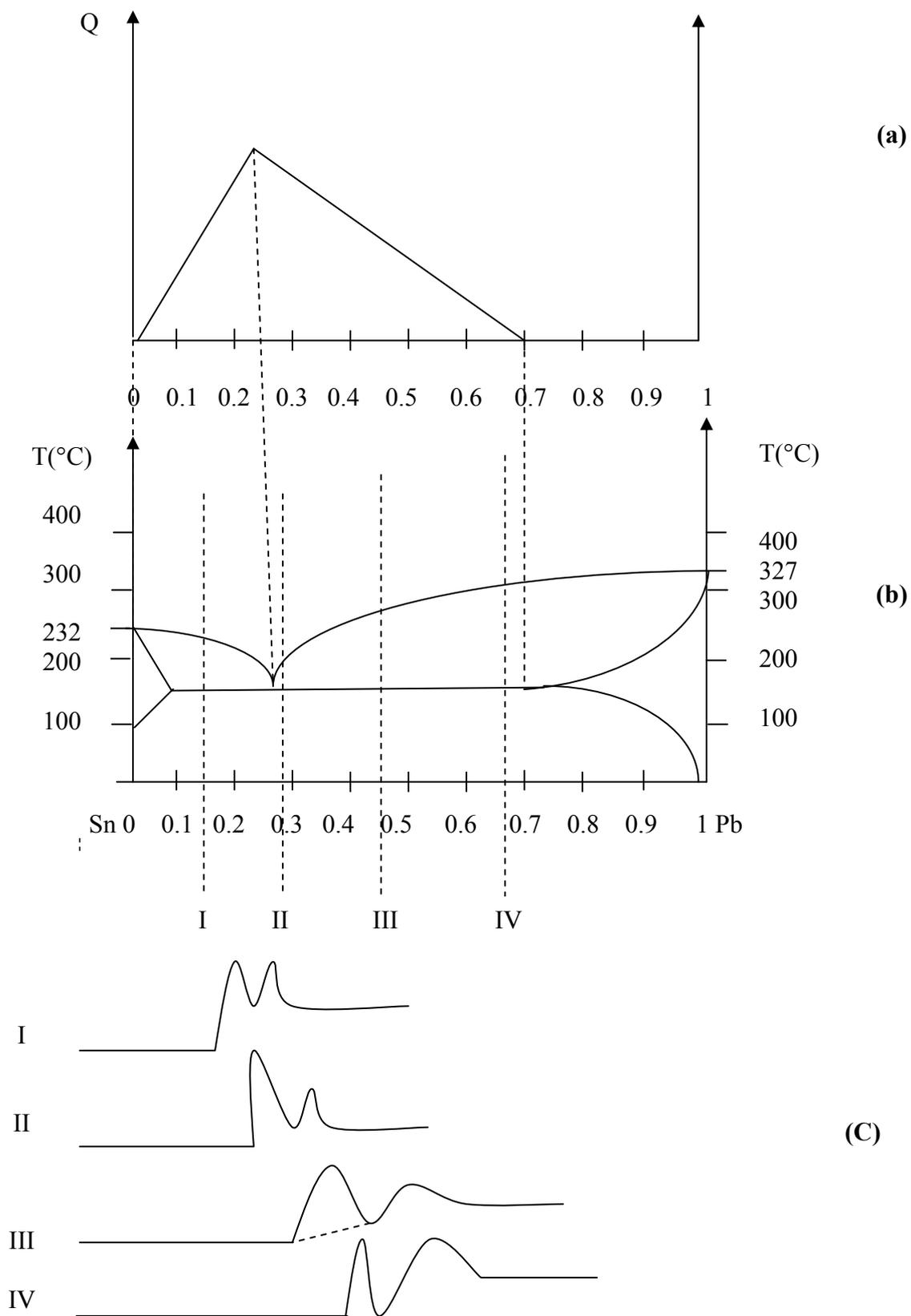
2-4-6-Détermination des diagrammes de phase :

La relation entre la fusion et la solubilité des systèmes à plusieurs composants en fonction de la température peut être décrite par le diagramme de phase.

La microcalorimétrie en programmation de température permet facilement l'établissement des diagrammes de phases. Si l'analyse thermique permet de situer en plus d'exploiter quantitativement le signal pour donner un diagramme $\Delta H = f(x)$, si x est la fraction molaire de l'un des échantillons du mélange. On obtient ainsi le diagramme de Tamann, qui représente l'effet thermique en fonction de la composition du mélange, le long d'une ligne de variance nulle.

Cela permet de déterminer la formule de composés définie ou de définir la composition d'un eutectique. La technique de calorimètre DSC peut être utilisée comme un moyen de routine dans ce domaine [19], notamment dans le contrôle des alliages [8].

L'exemple du diagramme SnPb est donné sur la figure 2-12 avec quelques enregistrements calorimétriques correspondants à diverses concentrations. Le diagramme de Tamann est tracé en unité arbitraire qu'il est possible de convertir en quantité de chaleur si l'on est intéressé par l'enthalpie de fusion de l'eutectique [20].



- (a) : Diagramme de Tamann.
- (b) : Diagramme de phase SnPb.
- (c) : Enregistrement pour différentes compositions.

Fig. 2-12 : Établissement d'un diagramme de phase binaire [20].

2-5-Les limites des différentes techniques thermiques :

2-5-1- Limites de la méthode ATD :

Les limites de la méthode d'analyse thermique différentielle sont de deux types, des limites propres à l'outil et des limites qui sont dues à la méthode d'analyse thermique différentielle.

2-5-1-1-Limites propres à l'outil :

- Utilisation, en général d'un creuset ouvert;
- Evaluation approximative des chaleurs de transformation ;
- Peu de possibilités de travailler sous pression.

2-5-1-2-Limites due à la méthode :

- Utilisation d'un faible masse d'échantillon ;
- Pas de possibilité d'étudier des mélanges dynamiques;
- Pas de possibilités d'étudier la cinétique de réaction.

2-5-2-Limites de la calorimétrie :

La calorimétrie est une méthode qui suscite certaines remarques en terme d'exploitation des paramètres de sécurité. Des limites d'études et inconvénients pouvant survenir au cours d'une analyse.

En effet :

- Pas des caractéristiques de gaz émis (TGA);
- Pas des caractéristiques des vitesses de montée en pression;
- Les températures et chaleurs de réaction sont très sensibles aux impuretés du milieu. Il faut toujours se poser la question de la représentativité réelle de ces mesures;
- Certains produits attaquent les cellules : il est souvent nécessaire de prévoir un chemisage en graphite ou des cellules en matériaux spéciaux pour éviter l'apparition des pics non significatifs;

- La calorimétrie se limite à l'étude des liquides et solides homogènes pour les quels il est difficile d'obtenir des informations concernant la production et l'évolution de la pression au cours de la réaction;
- Les quantités mise en œuvre sont très faibles comme c'est le cas en analyse thermique différentielle.

D'une manière globale, on peut considérer que l'analyse par la calorimétrie est peu coûteuse. Les creusets sont même parfois réutilisables après un bain de soude. Le temps d'analyse est relativement court et leur mise en ouvre relativement simple tout comme l'interprétation des résultats.

Bien que les résultats obtenus soient approximatifs, l'analyse par la calorimétrie apparaît comme étant une étape préliminaire importante dans l'étude de la stabilité d'un produit [23].

Conclusion

Dans ce chapitre on a donné l'interprétation et l'exploitation des paramètres thermodynamiques des différentes techniques thermiques, et les principes applications des méthodes d'analyse thermique et de calorimétrie.

Les méthodes d'analyse thermique et calorimétrie sont utilisées pour déterminer les paramètres thermodynamiques comme les températures et les chaleurs latentes de changement d'état (fusion, cristallisation, sublimation, évaporation, ..), les enthalpies de réaction, la capacité calorifique,

L'interprétation et l'exploitation des courbes d'analyse thermique simple pour tracer les diagrammes d'équilibre est délicate pour des raisons qui sont liées à la solidification, il s'agit de la surfusion et le non-homogénéité du solide.

L'analyse thermique différentielle (ATD) nous permis de déterminer avec précision les températures de transformations des phases telles que la fusion, la solidification.

Dans cette méthode nous remarquerons la disparition des petits accidents parasites qui se présentent dans l'analyse thermique simple.

L'analyse calorimétrie différentielle est utilisée pour la détermination des enthalpies de formation à différentes phases à fin de tracer le diagramme de phase.

La courbe d'analyse thermique différentielle donne la courbe de gradient de température en fonction de la température où de temps $\Delta T=f(T \text{ où } t)$, cette courbe comportera des pics, a chaque pic correspond une réaction. De plus, de la pente du pic on peut déduire directement la

capacité calorifique C_p , et l'aire de ce pic qui donne directement la chaleur de changement d'état ΔH .

La courbe d'analyse calorimétrique différentielle donne la courbe de la puissance échangée en fonction de la température. Cette courbe comportera des pics, à chaque pic correspond une réaction. De plus, de l'aire du pic on peut déduire directement la chaleur consommée ou dégagée par la transformation.

Les principales applications de l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie, sont :

- 1- Mesure de température caractéristique T_c ;
- 2- Mesure la capacité calorifique C_p (Pente thermogramme);
- 3- Mesure de chaleur de changement d'état ΔH ;
- 4- Mesure des températures de transitions : transition du premier ordre (transition de phase, fusion, cristallisation), transition cristallines où dans les polymères, transitions ordre désordre, transition vitreuse;
- 5- Mesure des variations d'enthalpies au cours de ces mêmes transitions.

CHAPITRE TROIS

Étude thermodynamique sur quelques matériaux de référence

pour la mesure des températures

et les enthalpies de changement de phases

Introduction

De la même façon que le physicien, effectue des mesures des grandeurs thermodynamiques comme les températures et les chaleurs latentes de changement d'état (fusion, cristallisation, sublimation, évaporation,...), les enthalpies de réaction, la capacité calorifique,...etc. Il est conduit à se référer à des étalons pour exécuter ses mesures, le chimiste analyste, le technicien des matériaux sont très souvent amenés à faire appel à des références pour assurer la validité de leurs analyses et de leurs essais.

Dans le domaine des mesures physiques, la procédure la plus courante consiste à faire procéder à l'étalonnage de l'appareil de mesure de l'utilisateur ou de ses étalons. Ces équipements présentant une stabilité adaptée, un réétalonnage périodique indique à l'utilisateur la relation existant entre les indications fournis par son appareil et le niveau vrai de la grandeur mesurée [24].

Dans différents domaines de mesure, cette procédure d'étalonnage extérieure de l'appareillage n'est plus applicable, c'est, par exemple, le cas de la plupart des appareils d'analyse thermique et de calorimétrie, pour lesquels le signal de réponse de l'instrument dépend de nombreux facteurs qu'il est pratiquement impossible de contrôler sur une longue période, ou d'une série d'analyse à une autre, et pour lesquels un étalonnage doit être fait pour chaque série d'analyse. C'est peut être aussi le cas d'équipement difficilement démontables ou transportables de leur poste de travail. Dans ce cas, la mise à disposition de référence à l'utilisateur se fait en lui proposant un échantillon d'un " Matériau ou substance dont une (ou plusieurs) propriété(s) est (sont) suffisamment bien définies(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution des valeurs aux matériaux" [25], il s'agit d'un matériau de référence.

3-1-Définitions des matériaux de référence :

La terminologie concernant les matériaux de référence doit être encore être clarifier [26] car de nombreux termes sont utilisés, parfois de manière imprécise. Le VIM (Vocabulaire International des termes fondamentaux et généraux de Métallurgie), le guide ISO 30 (1992) ainsi que le guide EURACHEM sur la validation (1998) ne s'entendent pas complètement sur la notion de matériau de référence, de matériau de référence certifié.

Les définitions les plus consensuelles sont données dans le guide ISO REMCO (ISO committée on reference materials) [27,28].

•Matériaux de référence (RM):

Matériau ou substance dont une (ou plusieurs) valeur de la propriété est suffisamment homogène et bien définie pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution des valeurs aux matériaux.

•Matériaux de référence certifié (MRC):

Matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur de la propriété est certifiée par une procédure qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de la propriété sont exprimées et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.

Compte-tenu des multiples rôles et usages des matériaux de référence, le comité 4E/RM [29] considère plusieurs types des matériaux de référence :

- Substances pures caractérisées pour la pureté chimique ou la présence d'impuretés.
- Solutions étalons et mélanges gazeux, souvent préparés gravimétriquement et utilisés pour le calibrage des instruments.
- Matériaux de référence à matrice, caractérisés pour la composition des constituants majeurs, mineurs ou traces, ces matériaux sont préparés à partir des matrices qui contiennent les composés d'intérêt ,ou de manière synthétique en dopant une matrice par les composés.
- Matériaux de référence physico-chimiques caractérisés pour des propriétés telles que point de fusion, viscosité, densité optique, résistance au choc.
- Matériaux de référence d'une propriété spécifique comme l'indice d'octane, la dureté, l'odeur, le point éclair, etc.

D'autres classes sont aussi rencontrées : matériaux de référence secondaires et matériaux de référence de tertiaires, matériaux de référence <<maison >>.

Pour assigner une valeur à la propriété du matériau de référence et donc certifier ce matériau de référence, plusieurs méthodes ou combinaison des méthodes sont utilisées : méthode primaire, méthode avec biais connu, méthode indépendante ou de référence, comparaison interlaboratoire.

3-2-Rôle des matériaux de référence :

Les matériaux de référence sont des outils importants pour confirmer l'identité d'un analyste, pour le calibrage des instruments et la validation des méthodes. Ils sont aussi une des composantes les plus importantes d'un système d'assurance qualité, même s'il n'est pas encore clairement établi comme ils doivent être utilisés. Ils peuvent jouer un rôle dans le contrôle qualité (surveillance d'un processus analytique), et l'estimation de l'incertitude.

Les matériaux de référence sont utilisés dans les processus de mesure dans les domaines de la chimie, de la biologie, de la chimie clinique, etc. Ils permettent de caractériser l'identité des matériaux (structure chimique, type de fibres, espèces microbiologiques, etc.).

Le rôle des matériaux de référence dans la validation des méthodes est essentiel. Ils permettent d'estimer les biais. C'est-à-dire la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie, dans les limites de l'incertitude de la valeur certifiée et de la méthode soumise à la validation. Mais dans les domaines où la matrice de l'échantillon a une grande importance, comme la biologie ou l'environnement, les matériaux de référence doivent être rigoureusement choisis et appropriés en termes de matrice ("matrix match") et d'interférence possibles, de concentration de l'analyte, d'homogénéité et de stabilité [30].

3-3-Utilisation des matériaux de référence :

Les matériaux de référence sont utilisés pour deux objectifs :

- L'étalonnage d'un appareillage.
- La validation d'une méthode de mesure.

Ces deux objectifs sont complémentaires: le premier est une opération préalable à la mesure, assimilable à la mise en place des fondations de l'exercice; le second est une opération qui vient une fois que l'exercice a été conduit à son terme, pour vérifier les résultats obtenus.

Le lecteur est invité à s'entraîner à bien différencier dans ses actions entre celles qui répondent à l'objectif d'étalonnage et celles qui ressortissent à l'objectif de validation. Il portera une attention particulière à ne pas essayer de compenser l'absence d'une action de type étalonnage par une action de type validation, mais à donner à chaque aspect de son problème une attention semblable, en rapport avec son besoin [31].

3-3-1-Étalonnage d'un appareillage :

Les matériaux de référence sont d'utilisation quotidienne dans les analyses chimiques par les méthodes instrumentales comparatives : spectrométrie d'émission optique, fluorescence X, analyseurs de gaz, etc., où ils reçoivent des dénominations variables (échantillons types, échantillons étalons, repères, etc.).

L'utilisation de ces matériaux de référence est aussi courante dans divers types de mesures physiques; une liste non exhaustive des exemples les plus courants comporte : la viscosimètre, les propriétés optiques de transmission et de réflexion, la conductivité thermique, le PH, l'indice d'octane, la turbidité, la plupart des propriétés thermodynamiques ainsi que diverses propriétés conventionnelles dites technologiques, telles que les duretés [31].

3-3-2-La validation d'une méthode de mesure :

La vérification de la fidélité et/ou de la justesse d'une méthode de mesure peut entraîner l'emploi d'un matériau de référence, soit par un seul laboratoire pour vérifier son processus de mesure, soit dans le cadre d'un programme interlaboratoire pour établir les critères d'aptitude d'un processus.

La limite de fidélité est généralement exprimée en termes d'écart, et celle de justesse en termes de biais.

En résumé, les éléments guidant le choix d'un matériau de référence sont cités dans l'encadré 1 :

Encadré 1: Choix d'un matériau de référence

L'utilisation doit choisir le matériau de référence en tenant compte:

- de la propriété qui s'applique à son processus de mesure (un matériau de référence ne doit pas servir à d'autres fins que celles pour lesquelles il a été conçu);
- du niveau de cette propriété (par exemple la concentration);
- de la matrice, aussi proche que possible de celles des échantillons à mesurer;
- de la forme ;
- de la quantité ;
- de la stabilité des propriétés dans le temps : délai de validité, prescriptions de stockage du fabricant ;
- des incertitudes de fidélité et de justesse annoncées par le fabricant.

3-4-Les matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique :

Comme toute technique d'analyse, les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie nécessitent l'utilisation des matériaux de référence pour l'étalonnage des capteurs.

Ces étalonnages sont des différents types selon les techniques :

ATD/DSC : étalonnage en température et en énergie;

TGA : étalonnage en température et en variation de masse ;

TMA/Dilatométrie: étalonnage en température et en variation de longueur.

Pour qu'un matériau puisse être considéré comme matériau de référence, différentes conditions doivent être respectées :

- être aisément disponible à l'état pur;
- être stable;
- ne pas être volatil;
- avoir une forme adaptable à l'expérience;
- ne pas être corrosif ou agressif physiologiquement ;
- ne pas réagir avec le creuset expérimental [31].

3-4-1-Étalonnage en température :

Pour un calorimètre type Tian-calvet, il est préférable de réaliser l'étalonnage en trois zones de températures qui se recouvrent : la première de la température ambiante jusqu'à 350 °C, la deuxième de 300 °C à 680 °C et la troisième de 600 °C à 1000 °C.

L'étalonnage du calorimètre en température est réalisé à l'aide de matériau de référence dont la température de fusion est utilisée comme repère thermométrique. Le matériau de référence est placé dans un creuset de silice, lui-même situé dans un tube d'alumine, la quantité de métal utilisée pour cette opération est de l'ordre du gramme. La hauteur de produit dans le creuset ne doit pas dépasser 1,5 Cm généralement.

Les matériaux de référence sont les métaux définissant les points fixes primaires [32] ou secondaires [33] de l'échelle internationale de température (EIT-90), ils doivent présenter une pureté d'au moins 5N (99,999 %) et être exempts d'oxydes ou de sulfures. Les matériaux de référence étalons préconisés sont l'Indium, l'Étain et le Plomb pour la première zone ; le Plomb, le Zinc et l'Antimoine pour la deuxième zone ; l'Antimoine et l'Argent pour la troisième zone. L'aluminium peut également être utilisé en remplaçant les creusets en silice par des creusets en alumine.

Compte tenu du faible nombre des points fixes de température disponibles au-delà de 600 °C, il est proposé d'utiliser un alliage de composition eutectique Ag-Cu (39,9 % d'argent et 60,1 % de cuivre) dont la température de fusion (égale à 779,8 °C), obtenue expérimentalement et optimisée par la méthode CALPHAD [34], est extraite de la base des données SSOL de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe).

Pour chaque matériau de référence, les températures de fusion sont mesurées pour différentes vitesses de chauffe, $\frac{dT}{dt} = \beta = 0,01K / \text{min}$, $\beta = 0,02K / \text{min}$ et $\beta = 0,05 K / \text{min}$.

Neuf mesures de température de fusion sont ainsi réalisées dans chaque zone de températures.

Des expressions polynomiales (3.1), donnant la correction de température à appliquer en fonction de la vitesse de chauffe β et de la température T, sont déterminées pour chacune des zones à partir de ces mesures.

$$\begin{aligned} C &= b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot \beta \\ C &= b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot \beta + b_3 \cdot \beta^2 \end{aligned} \dots\dots\dots(3.1)$$

Le polynôme retenu est celui qui donne les valeurs de températures corrigées les plus proches de celle des points fixes de températures utilisés [12].

3-4-2-Étalonnage en énergie :

Lorsqu'une éprouvette chute dans le calorimètre, celle-ci délivre un signal électrique proportionnel au flux thermique échangé entre l'éprouvette et la cellule de mesure. Le facteur de proportionnalité, appelé aussi " constante d'étalonnage" ou " sensibilité", exprimé usuellement en $\mu\text{V}/\text{mW}$, doit être déterminé en fonction de la température pour un étalonnage en énergie du calorimètre.

La méthode d'étalonnage en énergie la plus communément utilisée consiste à mesurer l'aire S sous la courbe délivrée par le calorimètre lorsqu'un matériau de référence passe de la température de l'introducteur à celle de la cellule, puis à comparer le résultat obtenu avec la valeur de référence ΔH_r .

La sensibilité du calorimètre à une température T est alors donnée par l'expression (3.2) :

$$K(T) = \frac{\Delta H_r}{S} \dots\dots\dots(3.2)$$

Le matériau utilisé est l'Alumine alpha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ certifiée par NIST (National Institute of Standards and Technology) avec une incertitude de 0,1% entre 70 K et 1173 K. Les valeurs indiquées dans le certificat d'étalonnage délivré par le NIST sont exprimées en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il faut donc rapporter ces valeurs au nombre de moles, soit $n = m/M$, m est la masse pesée et M la masse molaire en $\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$K(T) = \frac{m}{M} \cdot \frac{\Delta H_r}{S} \dots\dots\dots(3.3)$$

La variation d'enthalpie $[H_T - H_{298}]$ donnée dans le certificat doit être corrigée de deux termes comme suit:

$$\Delta H_r = [H_T - H_{298}] + C_p^T [T_m - T_t] + C_p^{298} [298,15 - T_i] \dots\dots\dots (3.4)$$

Avec :

- T_m : Température de la cellule (en K);
- T_t : Température de la table la plus proche de T_m (en K);
- T_i : Température de l'introducteur (en K);
- C_p^T : Capacité thermique de Al_2O_3 à T_t (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- C_p^{298} : Capacité thermique de Al_2O_3 à T_i (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- H_T : Variation d'enthalpie en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 0 K et T (K);
- H_{298} : Variation d'enthalpie en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 0 K et 298K.

Appliquons l'expression (3.4) dans le cas d'une mesure réalisée pour des températures de l'introducteur T_i et de la cellule T_m respectivement de 297,35 K et de 520,76 K. La température la plus proche de T_m trouvée dans le certificat est $T_i = 520$ K. Les termes H_T à 520 K et H_{298} sont égaux à $313003 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $10020 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. La capacité thermique molaire de l' Al_2O_3 à 520 K est $107,64 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Le second terme, correspondant à la correction due à l'écart de température entre 298,15 K et la température de l'introducteur, est $0,8 \times 79,01 = 63,21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (la capacité thermique molaire de l' Al_2O_3 à 298,15 K étant de $79,01 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Le facteur K a été déterminé à 520 K en réalisant une série de 10 mesures de variation d'enthalpie entre 298,15 K et 520 K avec de l'alumine alpha.

La valeur moyenne de K, ainsi obtenue, est de $4,85 \cdot 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \mu\text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ avec un écart type de $3,97 \cdot 10^{-6}$.

La masse des éprouvettes d'alumine alpha était de l'ordre de 20 mg à 30 mg, mesurée avec une résolution de 0,01 mg [12].

3-5-Matériaux de référence pour quelques mesures :

Les matériaux de référence sont précis pour une gamme de température et une capacité calorifique.

Pour certaines gammes de températures, il existe un matériau de référence possédant une capacité calorifique et une valeur d'enthalpie. Tandis que l'exactitude de l'enthalpie de fusion déterminée par la calorimétrie et par l'analyse thermique différentielle est souvent prétendue être à moins de 1%, le calibrage utilisé pour évaluer l'exactitude des valeurs de mesure de la calorimétrie ou bien par l'analyse thermique différentielle change souvent jusqu'à un degré comparable [35].

-La capacité calorifique :

Un instrument de la calorimétrie devrait être calibré en ce qui concerne l'enthalpie et la capacité calorifique puisque les facteurs de calibrage ne sont pas identiques à la même température [33]. Les normes précises de la capacité calorifique, pour l'alumine et le cuivre, sont disponibles.

La mesure de la capacité calorifique d'un matériau de référence par la calorimétrie est plus précise que celle de l'analyse thermique différentielle.

-Enthalpie :

Pour l'enthalpie, la situation est plutôt compliquée. Puisque le facteur de calibrage d'un instrument de la calorimétrie change avec la température, il devient nécessaire de faire un calibrage dans les zones de fonctionnement.

L'utilisation de DSC commercial a été limitée des températures au dessous de 1000K. En raison du développement de nouvelle calorimétrie à hautes températures. Des recommandations ont été faites pour un calibrage jusqu'à $T=1800K$ [34].

-La température

Le calibrage de la température le plus souvent est réalisé par la fusion des métaux purs et de toute façon l'information à jour par besoins 1990 sur les échelles internationales de la température (ITS-90) [35,36].

Le comportement de fusion dépend du type et de la quantité d'impuretés, même pour les métaux très purs [37].

Seulement les substances avec des puretés très grandes fondent avec un comportement macroscopique qui semble isotherme dans la sensibilité de meilleure thermométrie disponible.

3-5-1-Matériaux de référence pour les mesures de la capacité calorifique :

Un examen des matériaux de référence pour des mesures de la capacité calorifique a été fait dans le but d'actualiser les travaux précédents [38].

Aucune mesure expérimentale précise n'a été généralement effectuée depuis 1982 jusqu'à 1997 et seulement huit articles ont été publiés récemment et qui concerne : α -oxyde d'aluminium [39], cuivre [40], et de naphthalène [41] 1,4-diméthylbenzène [42,43], azote [44] et anhydride carbonique (dioxyde carbone) [45,46].

Bien que la dernière révision considérée présente aussi l'indium et le tungstène comme matériaux de référence. Dans le cas de l'indium aucun travail expérimental sur la capacité calorifique n'a été fait.

En revanche pour le tungstène des études expérimentales ont été effectuées [47] et les valeurs de la capacité calorifique pour le tungstène sont très semblables à ceux du platine et du molybdène [48].

La figure 3-1 représente les valeurs recommandées de la capacité calorifique pour des matériaux de référence couvrant principalement la température ambiante 10-500K.

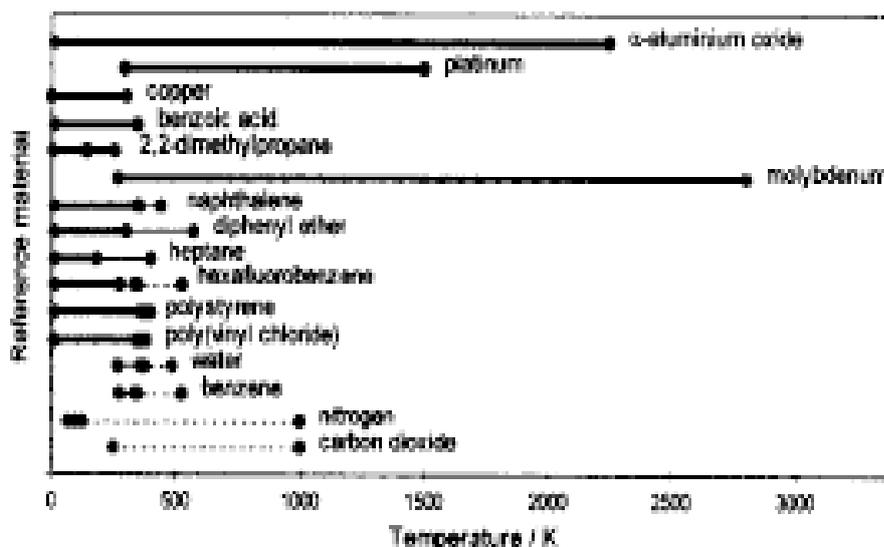


Fig.3-1 : Matériaux de référence pour la mesure des capacités calorifiques [51].

La gamme des hautes températures est couverte juste par trois matériaux solides (α -oxyde d'aluminium à 2250 K, platine à 1500 K et à molybdène à 2800 K).

La figure 3-2 montre l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour les substances inorganiques et organiques.

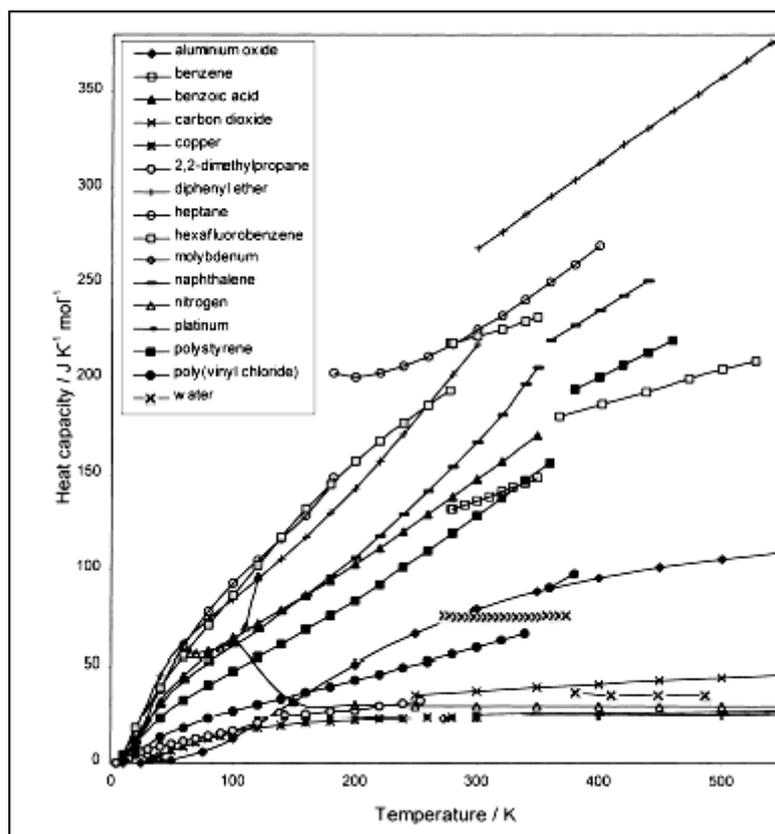


Fig.3-2 : Capacité calorifique des différents matériaux de référence en fonction de la température [49].

En général, les substances organiques ont des valeurs de la capacité calorifique élevées, alors que les valeurs basses de la capacité calorifique correspondent aux matériaux inorganiques.

Des données originales ont été mises à jour pour presque tous les matériaux de référence et des valeurs de la capacité calorifique et l'enthalpie sont présentées [50], qui s'accordent avec l'échelle internationale de la température (ITS-90).

Bien que dans certains cas ces valeurs ont été également employées et recommandées et qui tiennent compte de l'échelle internationale de la température 1990 (ITS-90) excepté l'azote de cuivre [50,51].

Le tableau 3-1, représente la variation de la capacité calorifique pour des valeurs différentes de la température pour quelques matériaux de référence.

Substances	$C_{p,m} / (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$			
	100 K	200 K	300 K	400 K
α -Oxyde Aluminium	12.852	51.12	79.43	96.10
Platine			25.89	26.47
Cuivre	16.00	22.58	24.45	
Acide Benzoïque	64.01	102.89	147.68	
2.2-dimethylpropane	17.20	28.02		
Molybdène			23.96	25.09
Naphtalène	60.29	106.7	167.0	235.8
Éther Diphényle	84.42	143.08	218.18	313.29
Héptane	92.84	201.32	225.53	270.08
Hexafluorobenzène	86.98	157.0	222.1	186.14
Polystyrène	47.75	84.16	128.4	201.0
Poly (Vinyle chloride)	26.8	43.0	59.4	
Eau			75.323	35.11
Benzène			136.5	115.11
Nitrogène	62.83/30.03	29.2	29.17	29.27
Dioxyde Carbone			37.5	41.4

Tableau 3-1 : Quelques valeurs de la capacité calorifique pour les matériaux recommandés [49].

3-5-2-Matériaux de référence pour les mesures des enthalpies de changement de phase :

Le tableau 3-2 représente les données thermodynamiques des quelques matériaux de référence inorganiques utilisées pour les mesures de l'enthalpie de changement de phase.

Substances	Température de transition (K)	Point de fusion (K)	$\Delta h_{trs} (Jg^{-1})$	$\Delta h_{fus} (Jg^{-1})$
KNO ₃	400.9		25.1	
	403.2		45.2	
	398.2		50	
AgI	403.2		50.5	
	422.2		27.9	
RbNO ₃	436.2, 498.2, 558.2		26.2, 21.6, 8.7	
	439.2, 501.2, 551.2		27.0, 18.5, 9.9	
AgNO ₃	441.2	484.2	13.4	71.4
	433.2	483.2	15	67.9
KClO ₄	572.7		100.5	
	571.2		93.8	
	572.2		91.5	
Ag ₂ SO ₄	703.2		25.1	
	699.2		41.9	
	696.2		42.8	
CsCl	749.2		17.2	
			14.4	
Quartz	846.2		8.4	
	847.2		8	
	849.2		9.3	
K ₂ SO ₄	856.2		46.1	
	858.2		28.5	
	859.2		29	
K ₂ CrO ₄	938.2		54.4	
	947.2		33.9	
	947.2		27	
	941.2		35	
	940.5		35.7	

Tableau 3.2 : matériaux de référence inorganiques suggérées pour la mesure des données thermodynamiques [49].

3-5-3-Application au cas de l'étain :

Cette procédure d'essai a été appliquée à l'étude de la capacité thermique de l'étain. Des mesures ont été réalisées à quinze températures différentes comprises entre 298.15 K et 521.84K.

Les résultats de mesure sont présentés dans le tableau 3-3. Ils sont comparés aux données issues des tables des données thermodynamiques de Barin et de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) relatives aux capacités thermiques, aux fonctions d'enthalpie libre.

Les écarts relatifs entre les mesures présentées dans ce chapitre et celles tirées des travaux de **SGTE** (Scientific Group Thermodata Europe) et **Barin** sont compris entre 0.1% et 4.7%.

L'enthalpie de fusion de l'étain a également été calculée à 505.08K à partir des deux dernières valeurs d'enthalpies mesurées pour la phase solide et des deux premières pour la phase liquide. La valeur obtenue est de 7147.26 J.mol⁻¹, à comparer avec celles proposées par SGTE et Barin, respectivement 7193.90 J.mol⁻¹ et 7029.12 J.mol⁻¹, ce qui représente un écart relatif de 0.7% et 1.7% [13].

T (K)	$\Delta H_{298.15}^T (J.mol^{-1})$		
	Bernard Legendre	Barin	SGTE
298.15	0.00	0.00	0.00
370.45	1971.13	1999.67	2006.24
380.47	2281.60	2284.34	2291.43
395.63	2650.92	2718.48	2726.14
420.29	3307.85	3438.41	3447.70
430.75	3581.40	3726.14	3736.16
440.89	3930.21	4024.35	4035.30
451.09	4160.76	4342.06	4354.21
461.25	4519.04	4647.38	4661.09
471.35	4907.07	4949.31	4964.84
481.51	5200.54	5256.55	5274.44
491.57	5420.54	5562.62	5583.34
501.83	5746.66	5876.66	5900.89
511.83	13278.55	13202.18	13394.73
521.84	13695.97	13498.16	13688.16

Tableau 3-3 : Mesure de l'enthalpie de l'étain [12]

Conclusion :

Dans ce chapitre on a donné une étude thermodynamique sur quelques matériaux de référence pour la mesure des températures et les enthalpies de changement de phases ainsi que la mesure des chaleurs spécifiques.

Les matériaux de référence que l'on représenté par (MR) sont destinés à remplir essentiellement les deux fonctions suivants :

- étalonner (calibrer) les appareils qui mettent en œuvre des méthodes d'analyse;*
- garantir la justesse et la fiabilité de ces méthodes analytiques.*

Les matériaux de référence sont classés en trois types pour les mesures des capacités thermiques et les enthalpies de changement de phases : (matériaux de référence primaire, secondaire, tertiaire).

CHAPITRE QUATRE

Applications sur l'étalonnage des thermocouples

Introduction

Les thermocouples comptent parmi les capteurs de températures les plus employés en raison de la diversité des matériaux utilisés dans leur fabrication et de l'éventail des caractéristiques physiques qui en résultent.

Les appareils de mesure modernes sont très compacts et l'on acquiert généralement toute la chaîne de mesure, comportant élément sensible, élément de transmission et élément de lecture. Toutes les opérations d'interpolation et de correction sont réalisées électroniquement, seul l'affichage de la température est accessible.

Ces appareils sont, bien entendu, normalisés et étalonnés avant mise en service, mais l'utilisateur se posera souvent la question de la durée de validité de cet étalonnage.

4-1-Généralités sur les thermocouples :

Dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs de nature différente, il circule un courant lorsqu'on maintient entre les deux jonctions une différence de température, (figure4-1).

Ce phénomène, lié à l'effet Joule (inverse de l'effet Seebeck), est utilisé pour la réalisation des sondes thermométriques est dépend de la nature des deux conducteurs et des températures des deux jonctions : celles-ci appelées respectivement soudure chaude et soudure froide. Une des jonctions est en général maintenue à une température de référence (par exemple 0 °C), l'autre servant de capteur.

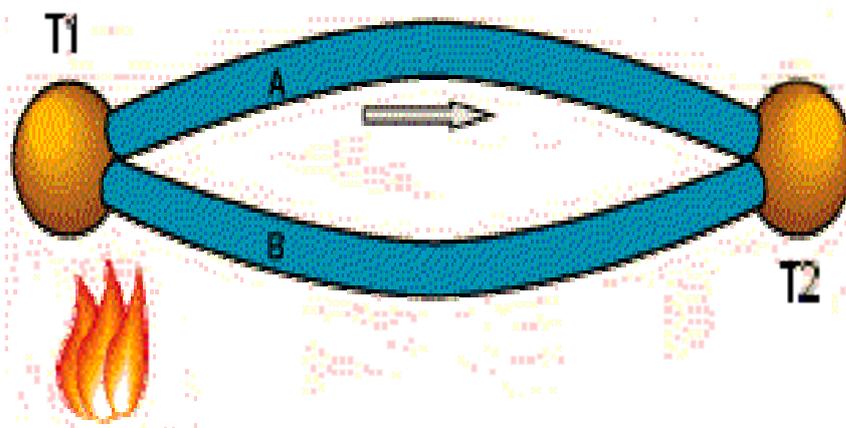


Fig.4-1 : Exemple de montage d'un thermocouple [52].

Le thermocouple le plus précis est constitué de platine et d'alliage platine+10%de rhodium; la sensibilité est de l'ordre de 10 microvolts par degré. D'autres couples métalliques fournissent jusqu'à 70 microvolts par degré, mais les jonctions entre des corps tels que tellure ou bismuth, ainsi que les couples formés des cristaux de germanium dopés n et p, délivrent des forces électromotrices beaucoup plus considérables, ils sont toutefois difficilement manipulables. Le thermocouple le plus réfractaire (utilisable jusqu'à 2800 °C) est formé de tungstène et d'un alliage de tungstène et de 26% de rhénium [52].

4-2-Historique :

En 1822-1823, Thomas Seebeck décrit, dans un mémoire à l'académie des sciences de Prusse, un phénomène qui correspond bien à la découverte du courant thermoélectrique se produisant dans un circuit fermé, formé des conducteurs différents et dont les jonctions sont à des températures différentes.

L'explication par Seebeck de ce phénomène est erronée, mais les classements de matériaux qu'il a établis en fonction de ce que, actuellement, on nomme le pouvoir thermoélectrique sont tout à fait corrects.

Seebeck ne manque pas de noter le phénomène provoqué par une différence de température le long d'un conducteur homogène; ce phénomène sa redécouvert trente ans plus tard par William Thomson.

Vers 1834, Jean-Charles Athanase Peltier publie dans les annales de physique et chimie un article sur les anomalies de température observées aux jonctions de conducteurs de nature différentes. Les expériences de Peltier sont confirmées, en 1838, par Antoine-César Becquerel et surtout Heinrich Lenz, mais les applications de Peltier concernant le phénomène découvert sont incorrectes.

Il faut attendre 1857 pour avoir, avec Thomson, une vue d'ensemble convenable des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck, effet Thomson) et une formulation encore admise aujourd'hui, le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques a été, pour la première fois, effectué d'une manière satisfaisante par E.Altenkirch1909 [53].

4-3-Principe de la mesure :

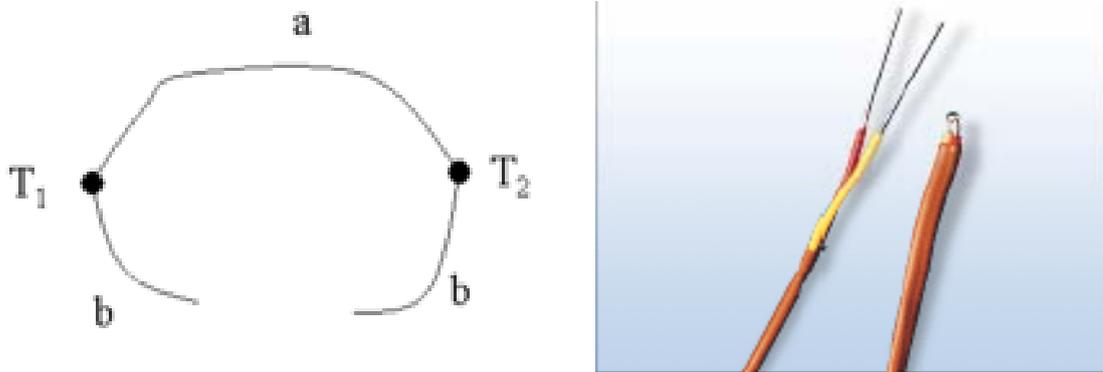


Fig.4-2 : Schéma de principe d'un thermocouple [54].

Le schéma ci-dessus présente le principe de la mesure de température par thermocouples. Les deux métaux a et b, de natures différentes, sont reliés par deux jonctions (formant ainsi un thermocouple) aux températures T_1 et T_2 . Par effet Seebeck, le thermocouple génère une différence de potentiel qui dépend de la différence de température entre les jonctions T_1 et T_2 .

Notons que les thermocouples ne mesurent pas à proprement parler une température mais une différence de température. Pour mesurer une température inconnue, l'une des deux jonctions doit être maintenue à une température connue, par exemple celle de la glace fondante ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il est également possible que cette température de référence soit mesurée par un capteur (température ambiante, par exemple). La mesure de température est donc une mesure indirecte, puisque les thermocouples mesurent en fait une différence de potentiel électrique.

Il est donc nécessaire de connaître la réponse du thermocouple utilisé en fonction de la température pour pouvoir relier la différence de potentiel électrique à la différence de température. La mesure passant par la détermination d'une différence de potentiel, sa précision dépend fortement du Voltmètre utilisé.

Prenons par exemple un thermocouple cuivre/constantan avec respectivement, selon le schéma "a" : du constantan et "b" : du cuivre. En instrumentation industrielle, on appelle la jonction des deux métaux "soudure chaude"(cuivre et constantan); c'est celle qui sera exposée à la température à mesurer. L'autre, appelée "soudure froide", n'est autre que la connexion de la sonde thermocouple avec le module de traitement ou un bornier d'armoire intermédiaire (liaison

du conducteur en constantan de la sonde et du fil de raccordement avec le module de calcul, généralement de cuivre en électricité).

C'est en fait un thermocouple "parasite" dont la différence de potentiel se soustrait à celle de la soudure chaude. Par construction, on placera cette soudure froide dans un milieu calorifugé et surtout équipé d'une régulation de température. La température étant connue, on corrigera le signal de sortie du module de traitement des signaux.

- T_1 la soudure chaude mesure 100 °C;
- T_2 la soudure froide est exposé à 20 °C.

Alors : le signal non corrigé sera de 80 °C.

Si on prend en compte la température de soudure froide, on ajoutera 20 °C aux 80 °C calculés initialement.

Pour finir, il existe plusieurs types de thermocouples différents. Tous sont utilisés pour une gamme précise de température de quelques degrés à quelques milliers de degrés. Les signaux électriques de ces sondes sont de l'ordre du microvolts au millivolts et non linéaires. Les signaux sont traités par des modules électriques intégrant une fonction adaptée au thermocouple qui linéarise le signal et le corrige avec la soudure froide.

L'avantage du thermocouple est la fiabilité, encombrement, mise en œuvre [54].

4-4-Différents types de thermocouples :

Il existe différents types de thermocouples, correspondant chacun à une gamme de température ou à une plus ou moins grande précision, leurs propriétés peuvent également dépendre du type d'isolation (gaine) utilisée pour les fils métalliques, la liste suivante, non exhaustive, donne les références de quelques-uns de ces thermocouples.

- **Type K** : Chromel (alliage nickel+chrome)/Alumel (alliage nickel+aluminium).

Le thermocouple de type K est le plus standard, il permet une mesure dans une gamme de température large : -200 °C à 1200 °C. Il est également bon marché.

•**Type E** : Chromel / Constantan (alliage cuivre+nickel).

Ce thermocouple est intéressant pour la mesure de température basse. Il a également l'avantage de ne pas de réponse magnétique.

•**Type N**: Nicrosil (alliage nickel+chrome+silicium)/Nisil(alliage nickel+silicium).

Sa bonne stabilité et sa bonne résistance aux températures élevées et à l'oxydation rendent ce thermocouple intéressant pour les mesures à hautes températures.

•**Type J** : Fer/Constantan (alliage cuivre+nickel).

Fonctionne bien dans le vide mais n'est pas recommandé pour les basses températures.

•**Type T** : Cuivre / Constantan (alliage cuivre + nickel).

Particulièrement adapté pour une utilisation à basse température comme pour des applications cryogéniques.

•**Type R** : Platine-Rhodium (13%) Platine.

Adapté aux températures élevées.

•**Type S** : Platine-Rhodium (10%) Platine.

Adapté aux températures élevées.

•**Type B**: Platine-Rhodium (30%)/Platine-Rhodium(6%).

Adapté aux températures élevées, utilisé en grande partie en verrerie industrielle.

Type	Métal A (+)	Métal B (-)	Limites théoriques	Coeff. Seebeck α ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) à $T^\circ\text{C}$	Erreur standard	Erreur Mini
B	Palatine 30% Rhodium	Palatine 6% Rhodium	0 à 1820°C	5,96 μV à 600°C	0,5%	0,25%
E	Nickel 10% Chrome	Constantan	-270 à 1000°C	58,67 μV à 0°C	1,7% à 0,5%	1% à 0,4%
J	Fer	Constantan	-210 à 1200°C	50,38 μV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
K	Chromel	Alumel	-270 à 1372°C	39,45 μV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,2%
N	Nicrosil	Nisil	-270 à 1300°C	25,93 μV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
R	Palatine 13% Rhodium	Palatine	-50 à 1768°C	11,36 μV à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
S	Platine 10% Rhodium	Platine	-50 à 1768°C	10,21 μV à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
T	Cuivre	Constantan	-270 à 400°C	38,75 μV à 0°C	1% à 0,75%	0,5% à 0,4%

Tableau 4-1 : Types de thermocouples les plus courants [54].

Il existe d'autres types de thermocouples, comme ceux à base de tungstène (W) allié avec du Rhénium (Re) pour le rendre un peu plus malléable. Ils sont utilisés pour les très hautes températures dans le vide ou en atmosphère inerte. Ce sont les types **C** (W-5%Re/W-26%Re), type **D** (W-3%Re/W-25%Re) et type **G** (W/W-26%Re).

Pour des petits changements de températures, la variation de tension est proportionnelle à la variation de température : $\Delta e^*AB = \Delta\alpha^*T$, α : est coefficient de Seebeck.

Un des thermocouples le plus utilisé est le Chromel-Alumel ou thermocouple de type K, il possède une plage de mesure étendue (-100 à +1370 °C), une force électromotrice importante (41310 μV à 1000 °C avec soudure froide à 0 °C) et une courbe que l'on sait très bien linéariser pour obtenir sur toute l'étendue de mesure des précisions meilleures que 0.2% [54].

4-5-Les effets thermoélectriques :

Les phénomènes de transport de chaleur et d'électricité dans les conducteurs donnent lieu à différentes manifestations connues sous le nom d'effets thermoélectriques. Ces effets, que l'on distingue pour la commodité de l'étude, n'ont en fait pas d'existence séparée et sont la résultante de deux phénomènes de transport (chaleur et électricité) se produisant simultanément.

L'effet joule (effet irréversible) n'est pas considéré comme un effet thermoélectrique. Il est néanmoins présent dans tout conducteur résistif parcouru par un courant, indépendamment des effets thermoélectriques pouvant se manifester.

Trois effets thermoélectriques ont été établis expérimentalement : l'effet Seebeck (1821), l'effet Peltier (1834) et l'effet Thomson (1847). Nous allons rappeler les définitions et les relations établies par Thomson entre ces différents effets [53].

4-5-1- Effet Seebeck :

Si deux fils conducteurs de nature différente sont reliés à leurs extrémités et qu'une extrémité est maintenue à une température plus élevée que l'autre, une différence de tension apparaît et un courant électrique circule entre les jonctions froide et chaude. Ce phénomène est appelé l'effet Seebeck, du nom du physicien allemand Thomas Seebeck qui l'a observé pour la première fois en 1821.

Pour une combinaison de matériau donnée, la différence de tension ne dépend que de la différence de température entre les deux jonctions. Ce phénomène peut être utilisé pour une mesure précise de la température au moyen d'un thermocouple, dans lequel la jonction d'un fil électrique est maintenue à une température de référence (par exemple, dans un bain glacé), l'autre jonction étant placée à l'endroit où la température doit être mesurée. À des températures modérées (jusqu'à environ 260 °C), on utilise souvent des combinaisons de fils de cuivre et de fer, de fer et de constantan (alliage de cuivre-nickel), et de cuivre-constantan.

À des températures élevées (jusqu'à environ 1 649 °C), des fils de platine et d'alliage de platine-rhodium sont employés. Les fils très fins des thermocouples permettent des mesures précises de températures ponctuelles, (figure 4-3).

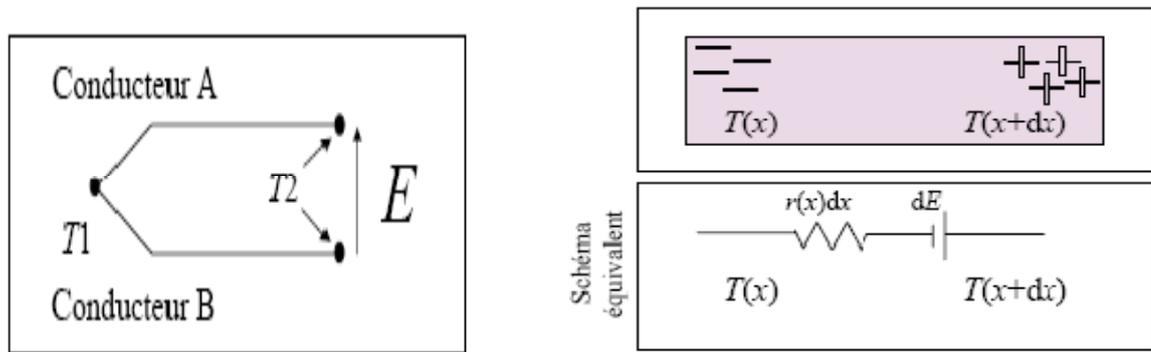


Fig.4-3 : Effet Seebeck [55].

On explique l'existence de la f.e.m E par celle d'un champ électrique dans un conducteur ouvert, siège d'un gradient de température.

$$\begin{aligned}
 dE &= S(x) \cdot \vec{\nabla} T \cdot d\vec{x} \\
 E &= \int S(x, T) \cdot \vec{\nabla} T \cdot d\vec{x} \dots\dots\dots(4.1) \\
 E &= S \cdot \Delta T
 \end{aligned}$$

S: Coef de Seebeck

$$E = (S_A - S_B) \cdot \Delta T \dots\dots\dots(4.2)$$

$$A = B \Rightarrow E = (S_A - S_B) \cdot \Delta T = 0 \dots\dots\dots(4.3)$$

4-5-2-Effet Peltier :

Si l'on fait circuler un courant dans un circuit conçu avec deux fils conducteurs de nature différente, et dont les raccordements sont à la même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Ce phénomène est l'effet Peltier, du nom du physicien français Jean Peltier, qui l'a découvert en 1834 sur les métaux.

Les systèmes à semi-conducteurs fonctionnant sur le principe de l'effet Peltier peuvent être utilisés comme des réfrigérateurs miniaturisés de faible puissance pour des applications spécifiques, en particulier en astronautique et en électronique pour le refroidissement des composants de puissance. En effet, si ces réfrigérateurs ont un rendement inférieur à celui des réfrigérateurs à compression, ils présentent de nombreux avantages : une longue durée de vie, une grande fiabilité, une grande précision et un encombrement minimum ; en outre, ils sont totalement silencieux, (figure 4-4).

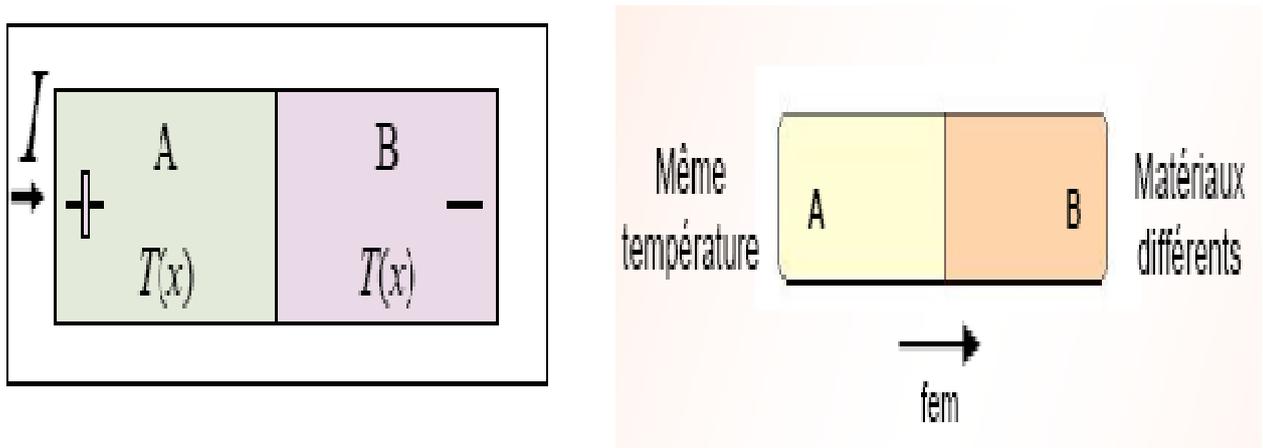
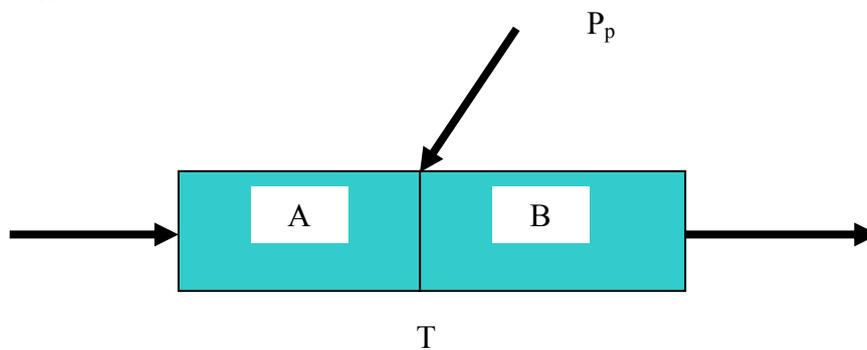


Fig.4-4 : Effet Peltier [55].

$$P_{u,p} = T(\epsilon_A - \epsilon_B).I_e = \Pi_{A/B}(T).I \dots\dots\dots(4.4)$$

Le coefficient de proportionnalité $\Pi_{A/B}(T)$ est le coefficient de Peltier de la jonction. Il dépend de la nature des matériaux et de la température de la jonction. L'unité pratique est le mV ; à 273K, on a par exemple pour une jonction Bi/Cu : $\Pi_{A/B} = 21mV$ et pour une jonction Fe/Cu : $\Pi_{A/B} = 3mV$.



Lorsque l'on inverse le sens du courant, l'effet thermique (absorption ou dégagement de chaleur) est lui-même inversé. L'effet Peltier est un effet réversible au sens thermodynamique du terme.

Le signe du coefficient de Peltier $\Pi_{A/B}$, entre deux matériaux A et B, est pris positif lorsqu'un courant électrique, circulant dans le sens de A vers B, entraîne une absorption de chaleur à la jonction [53].

4-5-3-Effet Thomson :

De la même façon que dans l'effet Peltier, si un courant circule dans un conducteur dont les extrémités ne sont pas à la même température, on observe un dégagement de chaleur à une extrémité et une absorption de chaleur à l'autre. Ce phénomène est l'effet Thomson, du nom du célèbre physicien anglais William Thomson (lord Kelvin) qui l'a découvert en 1852.

L'effet Peltier n'est pas une variante de l'effet Thomson, il se rajoute à ce dernier. L'effet Thomson a été découvert bien plus tard que les deux autres effets thermoélectriques car il est beaucoup plus faible : la tension de Thomson n'est que de 8,4 microvolts par degré ($8,4 \times 10^{-6}$ V/K) dans le fer, tandis que la tension de Peltier est de 3 millivolts par degré (3×10^{-3} V/K) pour le couple fer / cuivre. De manière générale, les effets thermoélectriques ont été découverts très tardivement par rapport à la naissance de l'électricité, car ils sont toujours masqués par l'effet Joule qui prédomine dans tous les conducteurs, et qui conduit à un dégagement de chaleur important dû à la résistance électrique des matériaux, (figure 4-5).

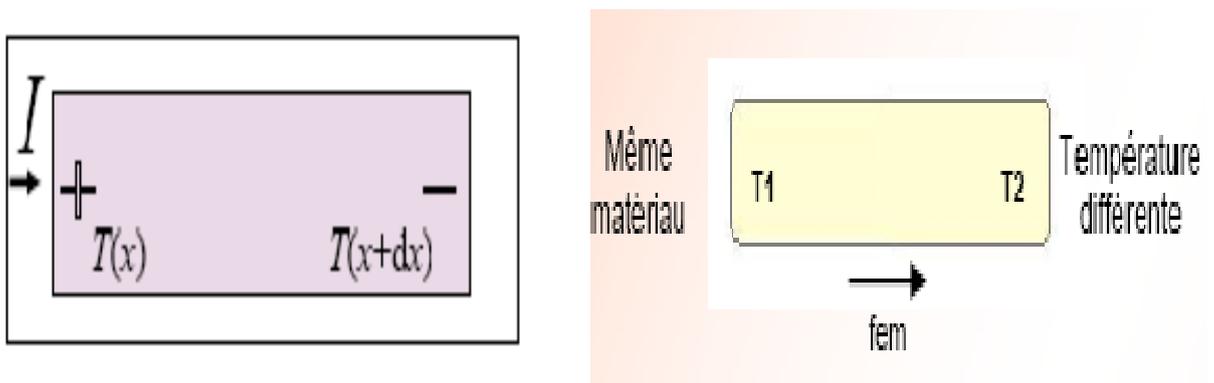


Fig.4-5 : Effet Thomson [55].

La puissance thermique de Thomson est donnée par la relation (4.5):

$$P_{u,T} = \tau_B \cdot \Delta T \cdot I \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

Lorsque $\tau > 0$, la puissance thermique Thomson $\delta P_{u,T}$ est négative si I et gradT sont de même sens, elle est fournie au milieu extérieur, (figure 4-6 a).

Si I et gradT sont de sens contraires, $\delta P_{u,T} > 0$, (figure 4-8 b). Si $\tau < 0$, c'est l'opposé [53].

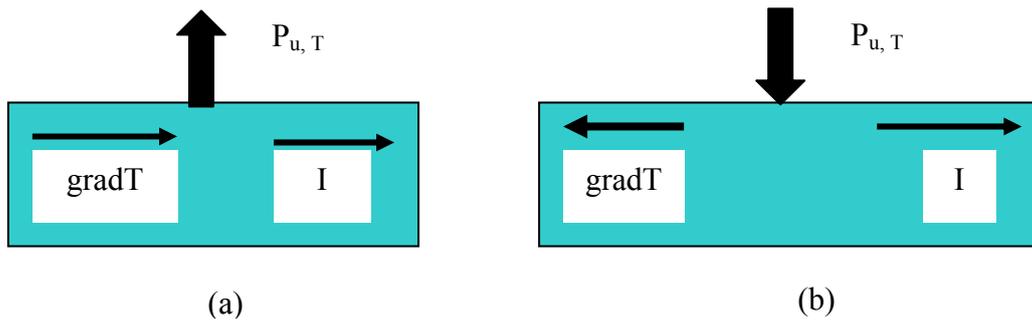


Fig.4-6 : La puissance thermique de Thomson [53].

L'unité pratique de τ est le $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$; par exemple pour le Cuivre. On a $\tau_B = 2.2 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ et pour le Fer $\tau_B = -8.4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ [53].

4-6-Étalonnage et vérification des thermocouples :

4-6-1-Méthodes d'étalonnages des thermocouples :

Les phénomènes étalons sont de deux natures :

- discontinus : les points fixes de l'EIPT (Echelle Internationale des points fixes de Températures);
- continus : les variations des propriétés des instruments d'interpolation étalons.

Il existe donc deux méthodes d'étalonnage des thermocouples :

- L'étalonnage dans des points fixes de l'échelle internationale de température : Cette méthode aboutit aux meilleures incertitudes d'étalonnages;
- L'étalonnage par comparaison dans un milieu homogène à un étalon thermométrique : cette méthode la plus couramment employée est moins onéreuse et moins contraignante à mettre en œuvre.

Le choix de l'une ou l'autre méthode dépend en premier lieu de l'incertitude nécessaire à l'utilisateur du capteur. Elle dépend aussi du type de thermocouple considéré car, dans bien des cas, les caractéristiques propres des thermocouples déterminent la composante majoritaire du bilan d'incertitude.

Ces méthodes d'étalonnages sont maintenant bien établies et seules des améliorations technologiques peuvent en accroître l'exactitude [58].

Quelles que soient les méthodes d'étalonnages utilisées, la valeur absolue de la température ainsi repérée est conditionnée par les qualités de l'appareil de mesure : la précision et la sensibilité.

Il en est de même de l'étendue de l'échelle exploitée qui fixe à l'erreur commise lors de l'interprétation graphique des phénomènes observés sur les courbes d'analyse thermique [1].

4-6-2-La méthode des points fixes :

4-6-2-1-Principe de la méthode :

La méthode des points fixes, utilisée par des laboratoires spécialisés, est réservée aux instruments de référence (étalon de référence). Ces points fixes définis par l' EIT 1990, permettant d'obtenir des températures bien déterminées avec une incertitude de quelques millièmes de degré Celsius. Ils servent à étalonner les sondes thermométriques étalon, ou thermomètres d'interpolation : essentiellement des thermosondes à résistance de platine (25 à 0 °C). Ces thermosondes appelées sondes à longue tige, car leur longueur est d'environ 500 mm, sont plongées dans les puits de mesure du point fixe, ce qui permet de mesurer la force électromotrice correspondant à la température, et d'établir la fonction de référence, pour l'interpolation des températures intermédiaires, (figure 4-7).

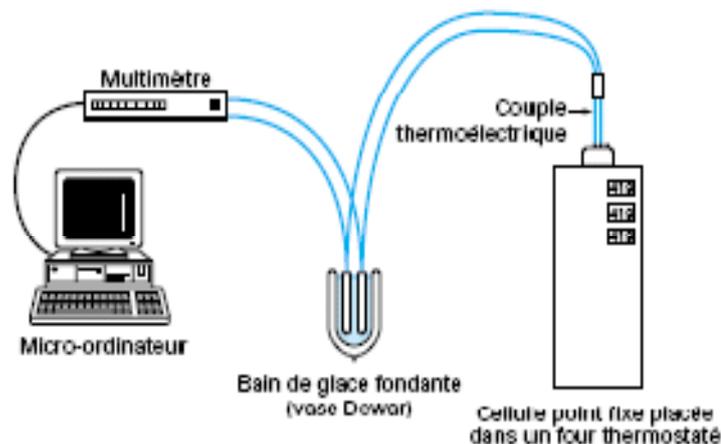


Fig.4-7 : Étalonnage d'un thermocouple dans un point fixe [56].

Le tableau 4-2 représente la nature de l'équilibre des points fixes et leurs températures définies dans l'EIT-90.

Corps	Symbole chimique	Nature de l'équilibre	Température 1990 (°C)	Moyens mis en œuvre
Eau	H ₂ O	Point de congélation	0,0	Bain de glace fondante
Gallium	Ga	Point de fusion	29,7646	Cellule scellée
Indium	In	Point de congélation	156,5985	Cellule scellée
Étain	Sn	Point de congélation	231,928	Cellule scellée
Zinc	Zn	Point de congélation	419,527	Cellule scellée
Aluminium	Al	Point de congélation	660,323	Cellule scellée ou minicellule
Argent	Ag	Point de congélation	961,78	Cellule scellée, minicellule ou méthode du fil
Or	Au	Point de congélation	1 064,18	Minicellule ou méthode du fil
Palladium	Pd	Point de congélation	1 553,54	Méthode du fil

Tableau 4-2 : Points fixes de l'étalonnage [56].

4-6-2-2-Exploitation des résultats :

L'étalonnage fournit la correspondance f.e.m, température pour un nombre discret des points. L'utilisation couple étalonné dans un large domaine de température nécessite que l'on définisse une loi d'interpolation.

L'une des méthodes consiste à déterminer les écarts des forces électromotrices par rapport aux valeurs données par les fonctions de référence d'une norme. Pour chaque point d'étalonnage.

Les polynômes des écarts sont ensuite modélisés et l'incertitude sur la connaissance du modèle déterminée, (figure 4-8).

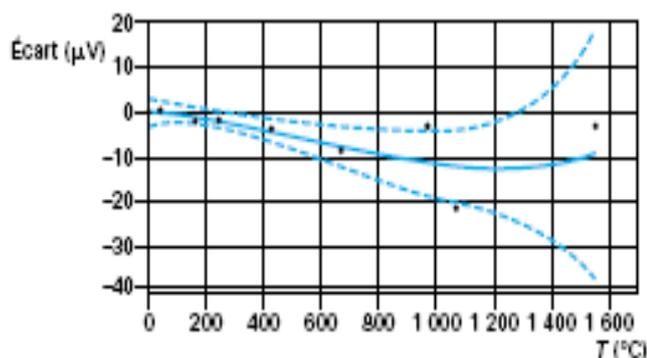


Fig.4-8: Modélisation d'une loi d'écart pour un thermocouple de type S [56].

Il est à noter que le nombre important des points fixes réalisés aux températures moyennes, du point de glace fondante au point d'argent (de 0 °C à 961.78 °C), permet d'avoir

une meilleure connaissance du comportement du thermocouple dans ce domaine de température et pour la-même, au-delà jusqu'au point de fusion du palladium (1553.54 °C).

Dans la pratique, les polynômes d'interpolation des écarts à leurs fonctions de référence sont rarement d'un degré supérieur à 3 [56].

2-6-2-3-L'avantage principal de cette méthode :

Fournir un étalonnage à une température connue avec une grande exactitude, sans être tributaire des caractéristiques d'un capteur de référence, susceptible de dériver dans le temps.

Rappelons que cette méthode, est celle utilisée pour réaliser l'Echelle Internationale de Température (EIT-90) [57].

2-8-2-5-Les limites de cette méthode :

-L'étalonnage ne peut être réalisé qu'en un certain nombre des températures déterminées.

-Au cours d'un changement de phase, le nombre des capteurs à étalonner est limité en fonction de la durée du palier de température.

- La géométrie des capteurs à étalonner ne peut pas être quelconque [57].

4-6-3-La méthode par comparaison :

4-6-3-1-Principe de la méthode :

La méthode par comparaison, plus couramment utilisée. Consiste à comparer les indications données par un étalon de référence à celle des moyens de mesure à vérifier ou à étalonner. Ces comparaisons s'effectuent soit dans des bains liquides, soit dans des fours, selon le domaine des températures considérées et l'exactitude nécessaire.

Des précautions sont à prendre pour s'assurer:

- de l'homogénéité de la température des bains ou des fours;
- de l'immersion correcte dans la cas des sondes à contrôler;
- du bon isolement électrique des jonctions dans le cas des thermocouples.

- Utilisation des bains liquides

Selon le domaine des températures considéré, on utilise:

- de l'alcool ou de l'eau glycolée pour les températures inférieures à 0 °C.

- de l'eau pour les températures supérieures à 0 °C jusqu'à environ 90 °C.
- des huiles silicones pour les températures allant jusqu'à environ 200 °C (au-dessus de ce seuil, des précautions d'utilisation doivent être observées en raison des émissions de vapeurs nocives et des risques d'inflammation).

-Utilisation des fours

A partir de 50 °C, on peut utiliser des fours dont la chaleur est fournie par résistance électrique. Pour améliorer l'homogénéité des températures, on a recours à des blocs métalliques (appelés blocs d'égalisation thermique) dans lesquels sont percés des canaux où sont introduites les sondes à contrôler et la sonde de référence.

Ces blocs sont en général en cuivre pour $T < 300$ °C, en alliage bronze-aluminium jusqu'à 1000 °C et en nickel pour les températures supérieures à 1350 °C.

4-6-3-2- Les avantages principaux de cette méthode :

- L'étalonnage simultané d'un grand nombre de capteur;
- L'étalonnage des capteurs de formes géométriques diverses;
- L'étalonnage à différentes températures [57].

4-6-3-3- Les limites de cette méthode :

Il est souvent difficile d'être sûr que les capteurs à étalonner et le capteur de référence est à la même température.

Les enceintes stables et uniformes sont difficiles à réaliser, surtout aux températures élevées et l'exactitude des résultats obtenus est directement reliée à l'étalonnage et à la stabilité du capteur de référence [57].

4-6-4- Les avantages et inconvénients des méthodes d'étalonnages :

L'échelle internationale pratique de température est définie par des points fixes et des relations d'interpolation entre ces points fixes, relatives à des instruments spécifiés et étalonnés eux-mêmes à des températures : entre 13.81 K et 903.89 K le thermomètre à résistance de

platine, entre 903.89 K et 1337.58 K le thermocouple platine rhodié (10% de rhodium) platine, ou-delà de 1337.58 K le pyromètre (loi du rayonnement du corps noir).

Notons qu'une nouvelle échelle prévue pour 1989 envisage [59] :

- Une extension de la définition entre 0.5 et 30 K et une modification des définitions entre 13.81K et 20 K [60] ;
- Un remplacement du couple Pt-Rh 10% Pt par la résistance de platine, ainsi qu'une modification de la relation d'interpolation de cette dernière dans la zone $T < 273.15\text{K}$;
- Un meilleur accord entre l'échelle pratique et celle du thermomètre à gaz;

Deux méthodes d'étalonnage en découlent :

- Étalonnage aux points fixes de l'Echelle Internationale;
 - Étalonnage par comparaison à un instrument étalonné au préalable; selon l'exactitude demandée ultérieurement à l'instrument testé, on emploiera un étalon primaire, secondaire, tertiaire ou un étalon d'utilisation.
- La méthode des points fixes, préférable en principe, présente de sérieuses difficultés, liées à la complexité de l'appareillage et aux précautions nombreuses qu'elle nécessite. Elle ne s'applique correctement qu'à des thermomètres de très bonne qualité, pour lesquels la variation des propriétés entre les points fixes ne s'écarte pas de manière excessive de celle des étalons primaires. Elle s'impose pour les mesures de grande précision, mais elle n'est pas recommandée pour l'usage courant. En effet, si on l'applique de façon expéditive, les risques d'erreurs sont tels que utilisation et son prix de revient ne sont plus justifiés.
 - La méthode de comparaison à un instrument étalon, sera bien plus rentable pour une précision tout à fait acceptable, on laissera aux spécialistes le travail délicat de fournir des étalons de comparaison. Cependant, un étalon sérieux coûte cher, n'est pas éternel et, dans la mesure où l'on doit étalonner un grand nombre des thermocouples, une installation des points fixes peut se justifier, en fonction des deux critères suivants: prix de revient et précision demande aux mesures ultérieures [58].

Conclusion :

Ce chapitre est consacré aux applications de l'étalonnage des thermocouples qui sont les éléments de base de mesure des températures.

La technique du thermocouple utilise un circuit comportant deux conducteurs de nature différente.

Il apparaît une force électromotrice *f.e.m.* lorsque la variation de température est appliquée entre les deux soudures du thermocouple ainsi une différence de potentiel directement exploitable à l'entrée d'un amplificateur.

L'effet Seebeck est l'apparition d'une différence de potentiel dans un circuit ouvert, lorsque les deux extrémités sont à des températures différentes.

L'effet Peltier est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, provoqué par le passage d'un courant électrique à travers la jonction de deux conducteurs portés à la même température.

L'effet Thomson est le dégagement ou l'absorption de chaleur, autre que l'effet Joule, provoqué par le passage d'un courant électrique à travers un conducteur homogène dont la température n'est pas homogène.

Les effets thermoélectriques sont très utilisés en pratique: l'effet Seebeck est à la base du fonctionnement des thermocouples très utilisés en thermométrie et en calorimétrie et l'effet Peltier permet de produire localement du froid [55].

Deux méthodes d'étalonnage sont couramment utilisées : la méthode par comparaison et la méthode des points fixes, il est difficile de faire un choix entre ces deux méthodes. Quand une grande exactitude est recherchée, disons égales ou supérieure à 0.01 °C, la méthode des points fixes est nécessaire.

Quand il y a un grand nombre des capteurs à étudier, ou si les tolérances sur l'exactitude sont plus larges, la méthode par comparaison est alors préférable.

Cependant, même dans ce cas, la possession d'un ou plusieurs points fixes permet le contrôle périodique des capteurs de référence et indique à partir de quel moment ils doivent être soumis à un réétalonnage complet [57].

CHAPITRE CINQ

Applications sur Al₂O₃

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à une étude numérique des phénomènes thermiques de l'alumine pour déterminer les températures de changements de phase, le flux thermique, la capacité thermique et l'enthalpie de changement de phase. Nous avons utilisée la méthode des volumes finis [61]. Il s'agit de la résolution de l'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques.

La structure générale du code de calcul est présentée par les deux fonctions suivantes :

- Définition de la géométrie et des caractéristiques physicochimiques

des matériaux de référence, (ex : masse volumique, conductivité thermique, ...);

- La résolution de l'équation de la chaleur par la méthode des volumes finis.

Nous avons développée un code de calcul qui permet le calcul du transfert thermique dans ces dispersions en déterminant la répartition spatio-temporelle dans les échantillons de la température, de flux thermique en plus de la capacité thermique avec l'enthalpie de changement de phase de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$.

5-1- Décrétisation des équations de transferts thermiques :

L'équation générale de transfert thermique par la conduction. En coordonnées cylindriques (r, z) celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$\left[\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \left[\lambda \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \right] - \left[\rho \cdot A \cdot \frac{\partial X_g}{\partial t} \right] \quad (5.1)$$

Où :

ρ , C_p et λ , désignent respectivement la masse volumique, la capacité thermique massique et la conductivité thermique de l'échantillon (grandeurs équivalentes), X_g désigne la proportion massique de la référence. Le coefficient A est donné par:

$$A = L_F + \left(\frac{X_E}{1 - X_E} \right) L_D$$

Où L_F et L_D représentent respectivement la chaleur latente de fusion de la référence et la chaleur de dissolution du l'échantillon. Lors du changement de phase.

5-3-Déscretisation des différents termes de l'équation de transfert thermique :**5-3-1-Terme de stockage :**

$$\begin{aligned}
\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \rho_p C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV dt &= \int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \rho_p C_p \frac{\partial T}{\partial t} 2\pi r dr dz dt \\
&= \int_t^{t+\Delta t} \rho_p C_p \frac{\partial T}{\partial t} dt \int_w^e 2\pi r dr \int_s^n dz \\
&= \pi \rho_p C_p T \Big|_t^{t+\Delta t} (r_e^2 - r_w^2) \Delta z \\
&= \pi \rho_p C_p (r_e^2 - r_w^2) \Delta z (T_p^{t+\Delta t} - T_p^t) \\
&= a_{p_0} (T_p^{t+\Delta t} - T_p^t)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Avec :

$$a_{p_0} = \frac{\pi \rho_p C_p (r_e^2 - r_w^2) \Delta z}{\Delta t} \tag{5.5}$$

5-3-2-Terme de conduction suivant r :

$$\begin{aligned}
\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} dV dt &= \int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} 2\pi r dr dz dt \\
&= \int_w^e 2\pi \lambda r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} dr \int_s^n dz \int_t^{t+\Delta t} dt
\end{aligned}$$

$$U = r \Rightarrow dU = dr$$

On pose : $dV = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} dr \Rightarrow V = \frac{\partial T}{\partial r}$

$$\int_w^e r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} dr = r \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_w^e - \int_w^e \frac{\partial T}{\partial r} dr = \left(r_e \frac{T_E - T_p}{\Delta r_{Ep}} - r_w \frac{T_p - T_w}{\Delta r_{pw}} \right)$$

Alors :

$$\begin{aligned}
\int_w^e 2\pi \lambda r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} dr \int_s^n dz \int_t^{t+\Delta t} dt &= \left(r_e \frac{T_E - T_p}{\Delta r_{Ep}} - r_w \frac{T_p - T_w}{\Delta r_{pw}} \right) 2\pi \lambda \Delta z \Delta t \\
&= [a_E (T_E - T_p) - a_W (T_p - T_W)] \Delta t
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Avec :

$$a_E = \frac{2\pi \lambda_e r_e \Delta z}{\Delta r} \tag{5.7}$$

$$a_W = \frac{2\pi \lambda_w r_w \Delta z}{\Delta r} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned}
\lambda \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot dV \cdot dt &= \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \lambda \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot dt \\
\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} &= \int_w^e \lambda \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot \int_s^n dz \int_t^{t+\Delta t} dt \\
&= 2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot r \Big|_w^e \cdot \Delta z \cdot \Delta t
\end{aligned} \tag{5.9}$$

5-3-3- Terme de conduction suivant z :

$$\begin{aligned}
\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \cdot dV \cdot dt &= \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot dt \\
&= \int_s^n 2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \cdot dz \cdot \int_w^e r \cdot dr \cdot \int_t^{t+\Delta t} dt = \pi \cdot \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_s^n \cdot r^2 \Big|_w^e \cdot t \Big|_t^{t+\Delta t} \\
&= \pi \cdot (\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_n - \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_s) \cdot (r_e^2 - r_w^2) \cdot \Delta t \\
&= \pi \cdot (\lambda_n \cdot \frac{(T_N - T_p)}{\Delta z} - \lambda_s \cdot \frac{(T_p - T_S)}{\Delta z}) \cdot (r_e^2 - r_w^2) \cdot \Delta t \\
&= a_N \cdot (T_N - T_p) - a_S \cdot (T_p - T_S) \cdot \Delta t
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Avec :

$$a_N = \frac{\pi \cdot \lambda_n \cdot (r_e^2 - r_w^2)}{\Delta z} \tag{5.11}$$

$$a_S = \frac{\pi \cdot \lambda_s \cdot (r_e^2 - r_w^2)}{\Delta z} \tag{5.12}$$

5-3-4- Terme source :

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \rho_p \cdot A \cdot \frac{\partial X_g}{\partial t} \cdot dV \cdot dt &= \int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \rho_p \cdot A \cdot \frac{\partial X_g}{\partial t} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot dt \\
&= 2 \cdot \pi \cdot \rho_p \cdot A \cdot \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial X_g}{\partial t} \cdot dt \cdot \int_w^e r \cdot dr \cdot \int_s^n dz \\
&= \pi \cdot \rho_p \cdot A \cdot X_g \Big|_t^{t+\Delta t} \cdot r^2 \Big|_w^e \cdot \Delta z \\
&= \pi \cdot \rho_p \cdot A \cdot (r_e^2 - r_w^2) \cdot \Delta z \cdot (X_g^{t+\Delta t} - X_g^t)
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Avec :

$$b = a_{p_0} T_p^t + \frac{\pi \cdot \rho_p \cdot A \cdot (r_e^2 - r_w^2) \cdot (X_p^{t+\Delta t} - X_p^t)}{\Delta t} \tag{5.14}$$

5-4-Schéma implicite :

Pour ce schéma, le coefficient $f=1$, on remarque, que la valeur $T_p^{t+\Delta t}$ ne peut plus être calculé directement, le schéma est dit alors, implicite.

Les coefficients de l'équation de discrétisation sont toujours positifs, il faut remarquer que ce schéma implicite est inconditionnellement stable, de plus il donne des résultats satisfaisants.

Dans notre cas, on a choisi le schéma implicite, qui présente plusieurs avantages, à savoir : son utilisation pour n'importe quel pas du temps donne un comportement physique satisfaisant, également il simplifie la discrétisation de l'équation de transfert thermique.

Après une substitution dans l'équation de transfert thermique et en appliquant un schéma implicite pour le temps, on obtient la forme discrétisée suivante :

$$a_{p_0} (T_p^{t+\Delta t} - T_p^t) + (a_e T_e - a_w T_w) + (a_n T_n - a_s T_s) = (a_e (T_e - T_p) - a_w (T_p - T_w)) + (a_n (T_n - T_p) - a_s (T_p - T_s)) + (S_p \cdot T_p) \cdot \Delta r \cdot \Delta z \quad (5.15)$$

Avec :

$$a_{p_0} = \frac{\Delta r \cdot \Delta z}{\Delta t} \quad (5.16)$$

5-5-Conditions aux limites :

Pour que le problème soit complètement défini, il faut déterminer la contribution des conditions aux limites sur les frontières du domaine de l'étude, ainsi que les conditions de passage entre les différents milieux constituant ce domaine.

L'équation de la chaleur (5.1) combinée aux conditions aux limites permet la détermination de la température T dans son domaine de résolution.

En général, les conditions aux limites peuvent être de deux types:

- a)- conditions de Dirichlet;
- b)- conditions de Neumann.

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_0} = h_1 (T - T_{pl}) \quad (5.17)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{z=0} = h_1 (T - T_{pl}) \quad (5.18)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=z} = h_2 \cdot (T - T_{plt}) \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (5.20)$$

5-6-Résolution des systèmes d'équations linéaires (méthode de Jacobi) :

Afin de discrétiser l'équation de transfert thermique, on trouve la relation générale qui à la forme suivante :

$$a_p \cdot T_{I,J} = (a_w \cdot T_{I-1,J} + a_e \cdot T_{I+1,J} + a_s \cdot T_{I,J-1} + a_n \cdot T_{I,J+1} + b_{I,J}) \quad (5.21)$$

La méthode de Jacobi consiste à estimer une solution $T_{I,J}^K$, dans l'itération K, pour calculer $T_{I,J}^{K+1}$ à partir :

$$T_{I,J}^{K+1} = (a_w \cdot T_{I-1,J}^K + a_e \cdot T_{I+1,J}^K + a_s \cdot T_{I,J-1}^K + a_n \cdot T_{I,J+1}^K + b_{I,J}) / a_p \quad (5.22)$$

La condition de convergence est : $|T_{I,J}^{K+1} - T_{I,J}^K| \leq \varepsilon$ (5.23)

Si la condition n'est pas correct on pose que : $T_{I,J}^K = T_{I,J}^{K+1}$ et on recalcule à la même formule jusqu'à vérifier la condition de convergence.

5-7-Présentation du code de calcul pour la résolution de l'équation de la chaleur :

La figure 5-1 présente l'organisation du code de calcul utilisé pour la résolution de l'équation de la chaleur. Ce code de calcul est structuré comme suit :

- Introduction des données, nous décrivons la géométrie du domaine, en introduisant les dimensions de la cellule du calorimètre (le diamètre $2R_0$ et de hauteur Z), aussi les propriétés physico-chimiques de matériau de référence $\alpha-Al_2O_3$ (conductivité thermique, la masse volumique), ainsi que la température;
- Procédure de calcul, permet le calcul par la méthode des volumes finis des caractéristiques thermiques

▪ Visualisation des résultats, nous présentons les résultats à l'utilisateur, la valeur de température, le flux thermique φ , la capacité thermique C_p dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ ainsi que l'enthalpie de changement de phase.

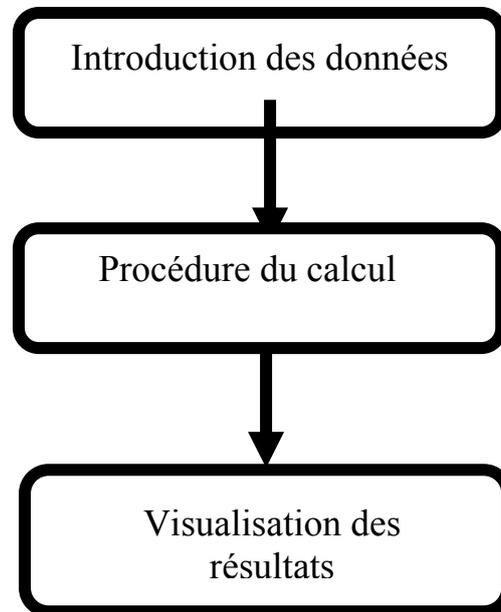


Fig.5-1 : Organisation du code du calcul.

5-7-1- Structure générale :

En pratique, le calcul des performances d'un produit en cours de conception passe par le traitement d'un problème des équations aux dérivées partielles qui comprend les trois étapes suivantes sur la figure 5-2 :

- Description de la géométrie, des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$ et du maillage;
- Mise en œuvre de la méthode des volumes finis;
- Visualisation et interprétation des résultats de la simulation.

Ces trois étapes sont bien distinctes et correspondent de fait, au niveau du logiciel <<Tecplot 9.2>> et logiciel <<Origin 7.5>>, à trois fonctions réalisées par des modules séparés:

- Le module d'entrée des données;
- Le module de calcul;
- Le module de sortie des résultats.

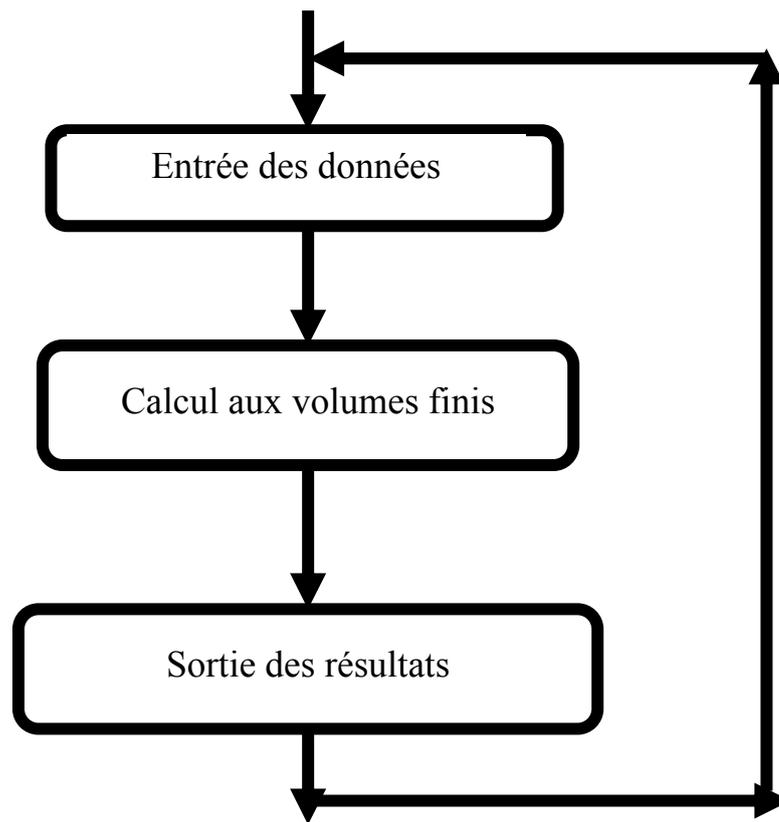


Fig.5-2 : Diagramme des opérations dans un traitement par volumes fins.

5-7-2-Fonctions du module d'entrée :

Le module d'entrée a pour rôle d'acquisition et la mise en forme de toutes les informations nécessaires au traitement du problème par la méthode des volumes fins.

Les données à concernent la discrétisation du domaine et la représentation de son comportement thermique.

Le module d'entrée doit donc réaliser les trois fonctions suivantes, (figure 5-3) :

- Description de la géométrie de l'objet;
- Description des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$;
- Maillage.

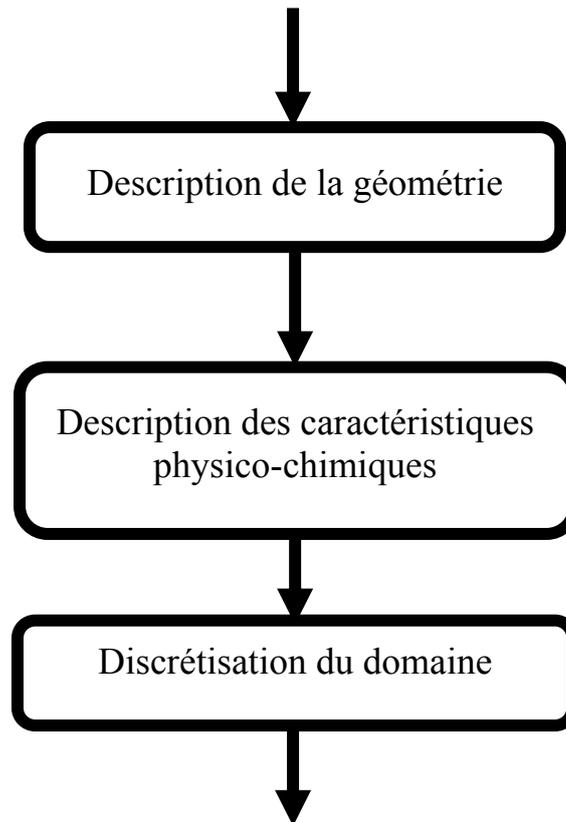


Fig.5-3 : Fonction du module d'entrée.

Le maillage du domaine consiste à trouver un ensemble des nœuds et un ensemble des volumes finis qui forment une discrétisation acceptable du domaine.

Une telle discrétisation doit en effet respecter les limites du domaine et les interfaces entre les différentes régions.

La deuxième opération permet de préciser le comportement physico-chimique :

- Description des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$, (ex : masse volumique, conductivité thermique,...);
- Description des sources;
- Description des conditions aux limites;
- Description des conditions initiales pour un problème d'évolution, (ex : température, flux thermique).

5-7-3-Fonction du module de calcul :

Le module de calcul procéda à la mise en œuvre de la méthode des volumes finis, c'est-à-dire la résolution des systèmes d'équations linéaires.

Il reçoit en entrée la discrétisation du domaine, les caractéristiques physico-chimiques et les conditions aux limites.

En sortie, il fournit les valeurs des grandeurs recherchées en chaque nœud du maillage (température, flux thermique, capacité thermique, l'enthalpie de changement de phase).

5-7-4- Fonction du module de sortie :

Le module d'entrée permet de décrire le problème qui est en ensuite résolu par le module de calcul. Le rôle du module de sortie est :

- Extraction d'information significative (température, flux thermique, la capacité thermique, l'enthalpie de changement de phase,
- Présentation synthétique des informations numériques sous formes graphique pour faciliter leur interprétation (courbes d'évaluation de température en fonction des positions: $T=f(r, z)$ et en fonction de temps: $T=f(t)$ et courbes d'évaluation de flux thermique en fonction de température où bien de temps: $\varphi=f(T,t)$ pour des différents vitesses de réchauffement et les courbes de la capacité thermique et l'enthalpie de changement de phase en fonction de temps avec différentes vitesses de réchauffement) , (figure 5-4).

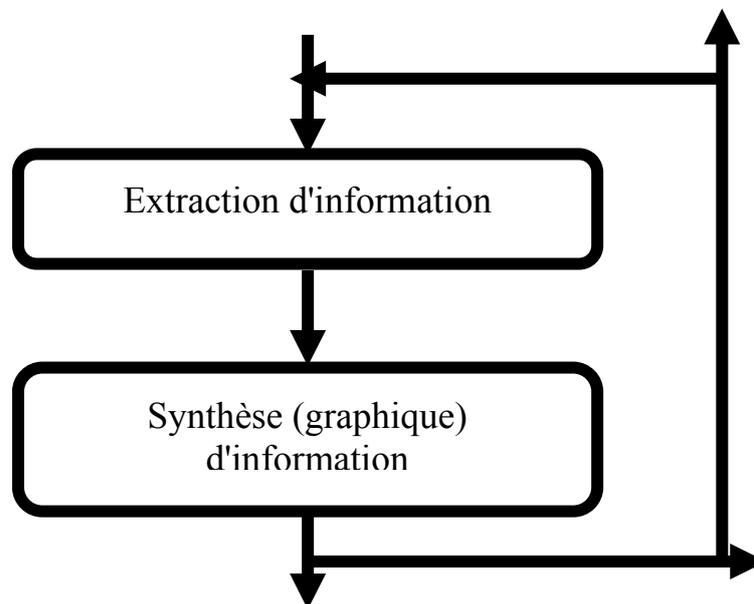


Fig.5-4 : Fonction du module de sortie.

L'organigramme de la figure 5-5 explicite le déroulement d'un calcul réalisé à l'aide de la méthode des volumes finis, après la définition du domaine en éléments, on calcule les éléments du système algébrique dérivé, aussi les propriétés physico-chimiques de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$,

ainsi que le flux thermique, les résultats étant ensuite mis sous une forme exploitable par l'utilisateur de calcul.

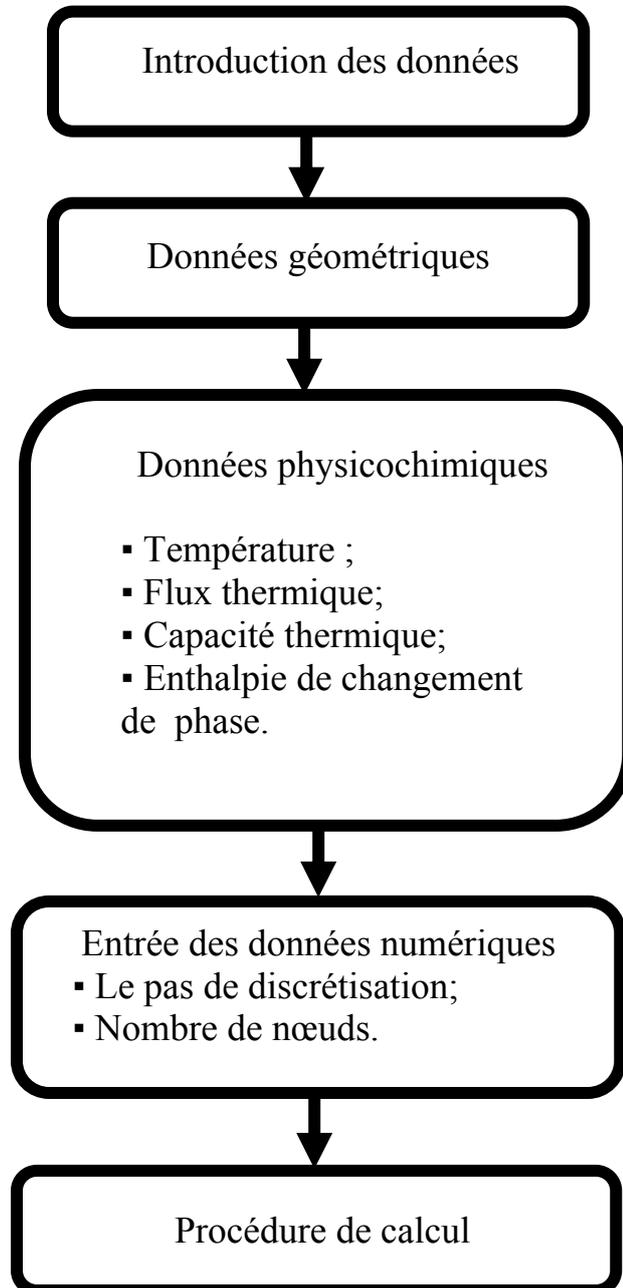


Fig.5-5: Organigramme de principe de la méthode des volumes finis pour la résolution de l'équation de la chaleur.

5-8-Résultats de simulation :

Après avoir écrit le programme final en langage **Fortran 6.6**, les principaux résultats obtenus ont permis d'analyser le comportement des températures et des flux thermiques pour notre configuration.

Notre travail porte sur l'étude numérique laminaire bidimensionnelle stationnaire du transfert de chaleur par conduction.

Les résultats obtenus pour le comportement des températures et des flux sont présentés dans ce chapitre.

La restitution des ces températures a été réalisée en utilisant le logiciel de visualisation << **Tecplot 9.2**>>, quand aux courbes, elles ont été réalisées en utilisant le logiciel << **Origin 7.5**>>.

La figure 5-6 et la figure 5-7 montrent le maillage utilisé et la symétrie de mallaige utilisé. Ce maillage est un maillage uniforme (50*50) avec le nombre de maille est 2500 nœuds.

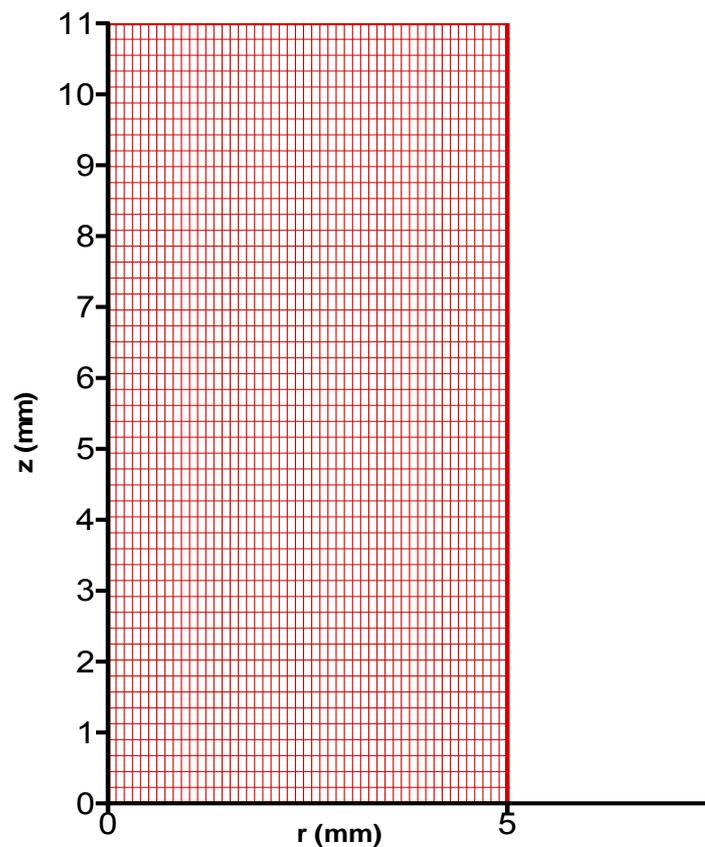


Fig.5-6 : Le maillage utilisé.

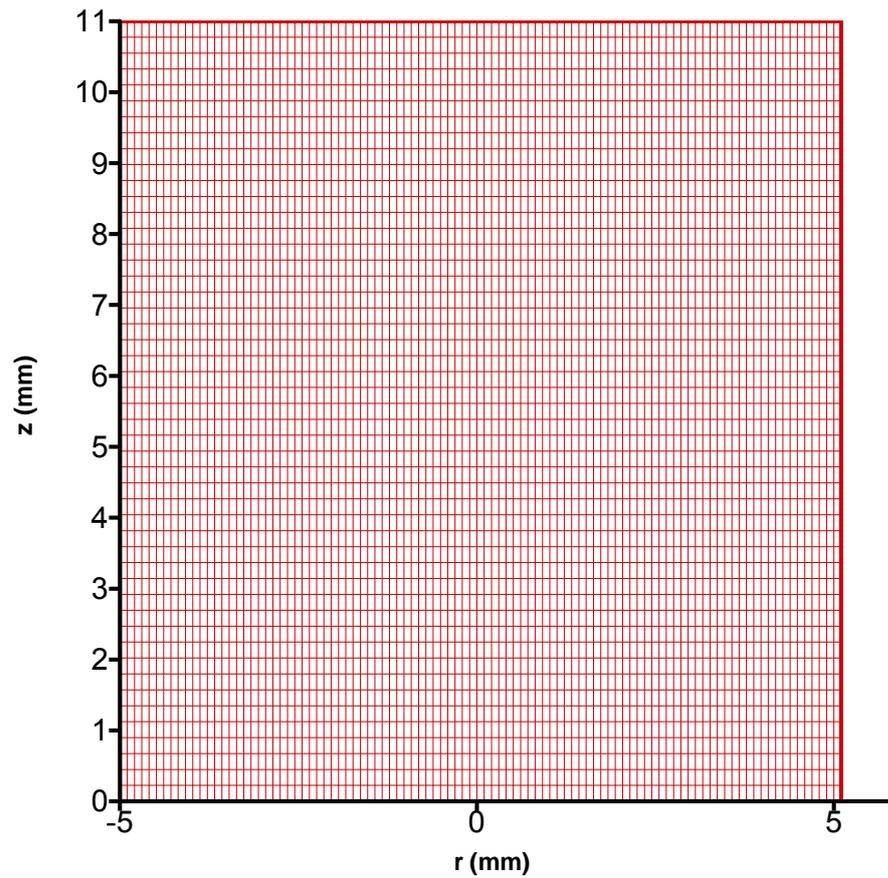


Fig.5-7 : La symétrie du maillage utilisé.

5-9-Interprétation des résultats :

5-9-1- Distribution de la température:

La figure 5-8 représente la distribution de la température dans l'échantillon étudiée $\alpha-Al_2O_3$.

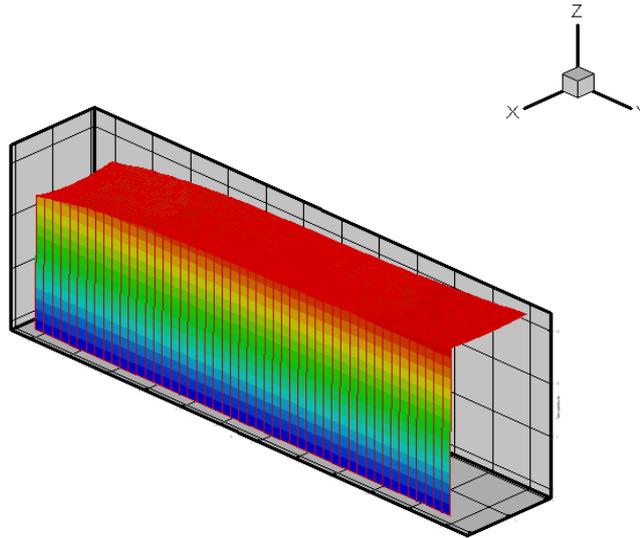


Fig.5-8 : Distribution de la température dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$.

5-9-2- Variation de la température :

Les figures 5-9 et 5-10 représentent respectivement la variation de la température dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ en fonction de rayon r et de l'hauteur z pour trois vitesses de réchauffement différentes

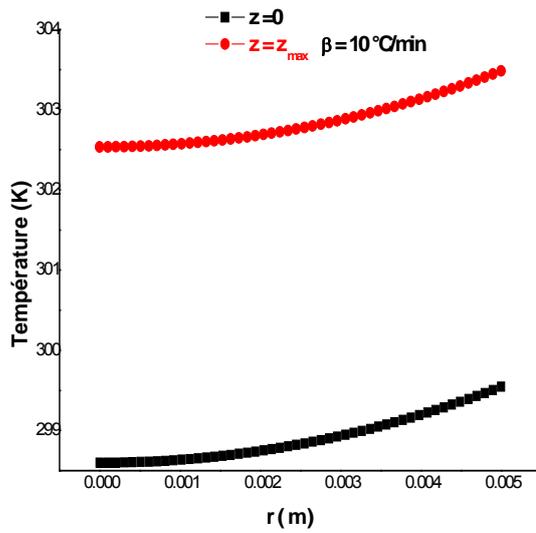
$\beta=10$ °C/min, $\beta = 15$ °C/min, $\beta = 20$ °C/min.

On remarque que la variation de la vitesse de réchauffement n'influe pas sur l'allure de la courbe de température en fonction de rayon r ou bien de l'hauteur z .

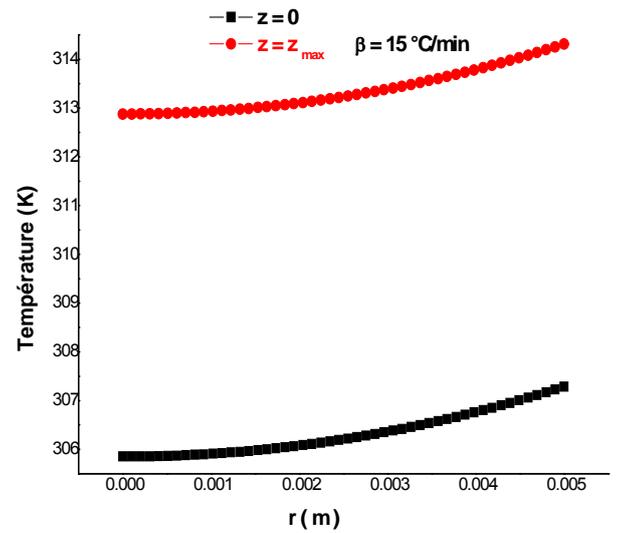
La température augmente avec l'accroissement des paramètres " r " et " z ".

Sur la figure 5-9, la courbe de la température pour $z = 0$ est inférieure à celle pour $z = z_{max}$, pour les trois valeurs de vitesses de réchauffement $\beta=10$ °C/min, $\beta = 15$ °C/min, $\beta = 20$ °C/min.

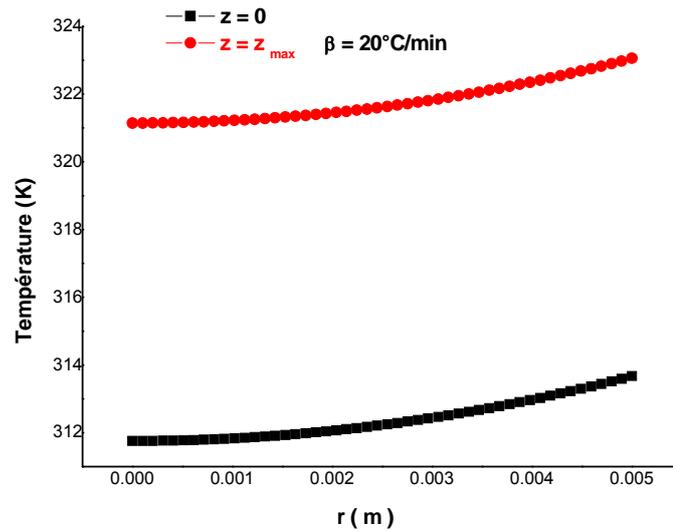
Sur la figure 5-10, la courbe de la température pour $r = 0$ est inférieure à celle pour $r = r_{max}$, pour les trois valeurs de vitesses de réchauffement $\beta=10$ °C/min, $\beta = 15$ °C/min, $\beta = 20$ °C/min.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-9 : Variation de la température en fonction de rayon r .

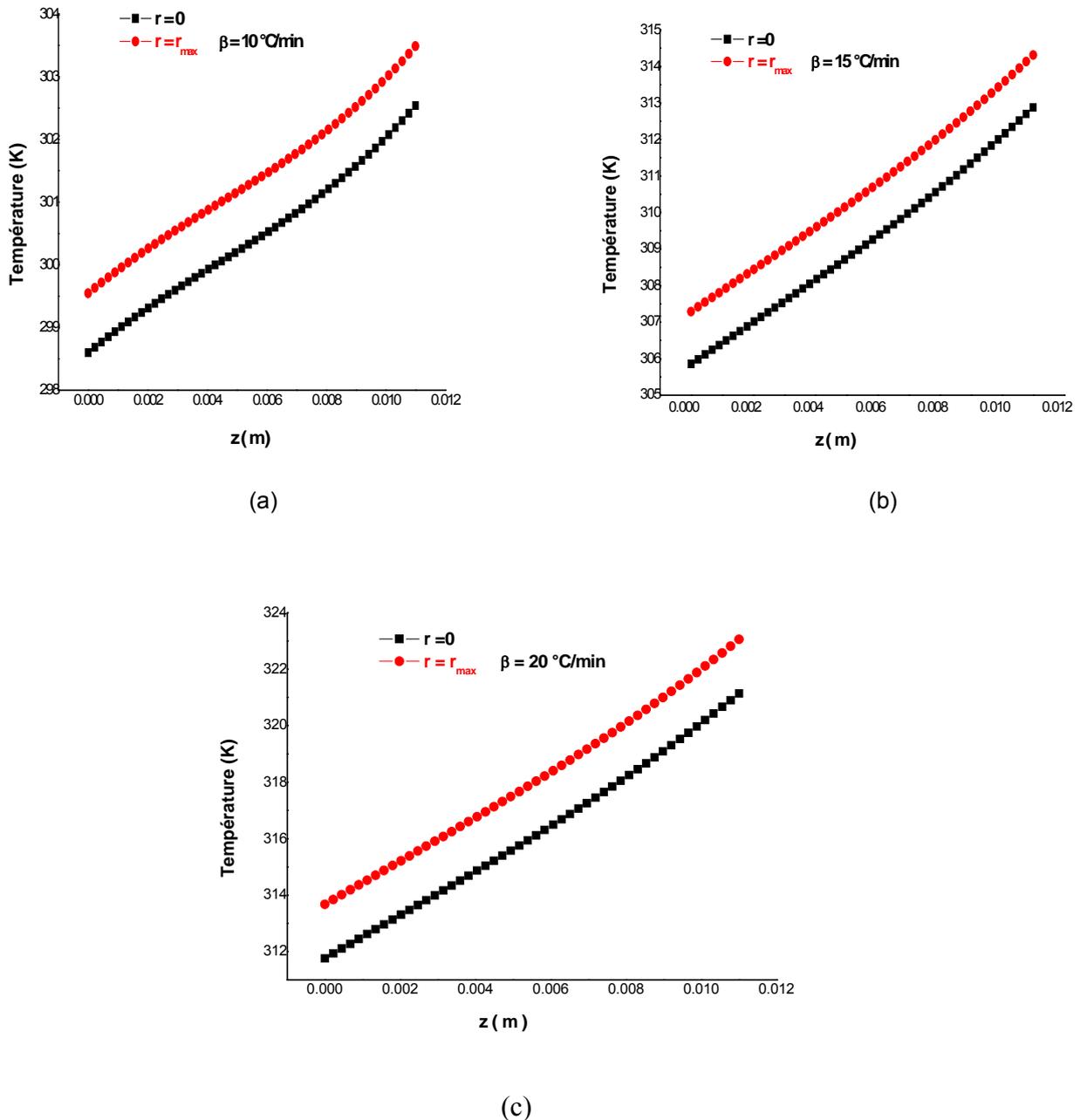


Fig.5-10 : Variation de la température en fonction de l'hauteur z .

5-9-3- les lignes isothermes de la température :

Les figures 5-11 et 5-12 représentent les lignes isothermes de la température dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ en fonction de rayon r et l'hauteur z pour différentes vitesses de réchauffement $\beta = 10^\circ\text{C/min}$, $\beta=15^\circ\text{C/min}$, $\beta=20^\circ\text{C/min}$.

La figure 5-11 montre que la variation de la vitesse de réchauffement β dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ influe sur la courbe de température (il y'a une variation sur la forme des lignes isothermes), c'est-à-dire il existe une relation de proportionnalité entre la température et la vitesse de réchauffement.

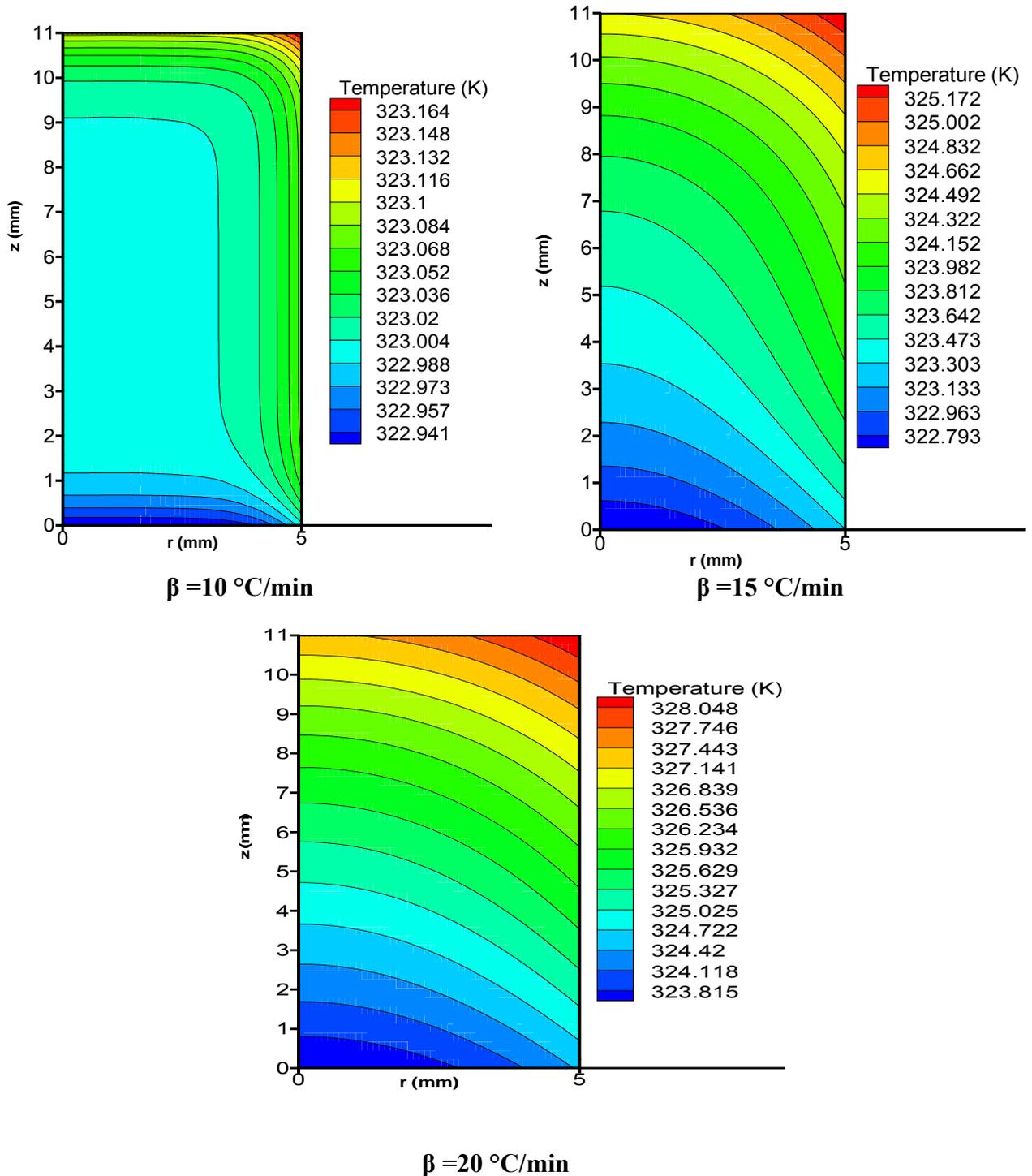
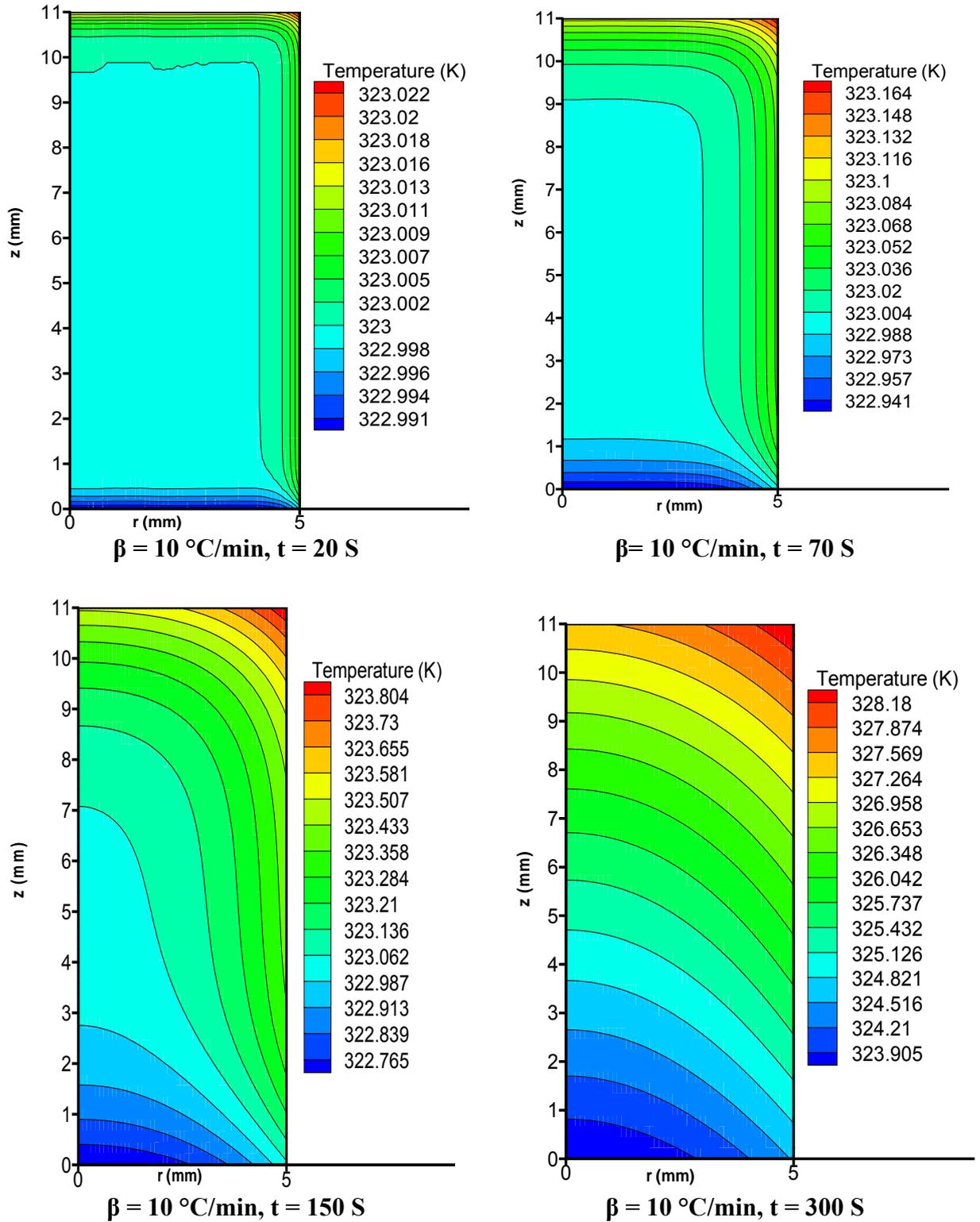


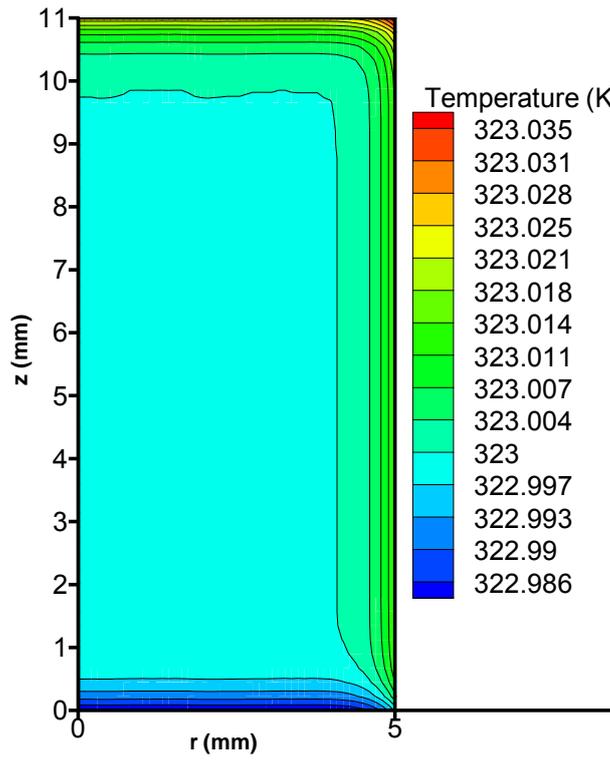
Fig.5-11 : Variation des lignes isothermes de la température pour différentes vitesses de réchauffements.

La figure 5-12, représente l'allure des lignes isothermes de la température dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ en fonction de r et z , pour différentes valeurs de temps de réchauffement avec les trois vitesses de réchauffement $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$, $\beta=15\text{ }^\circ\text{C/min}$, $\beta=20\text{ }^\circ\text{C/min}$.

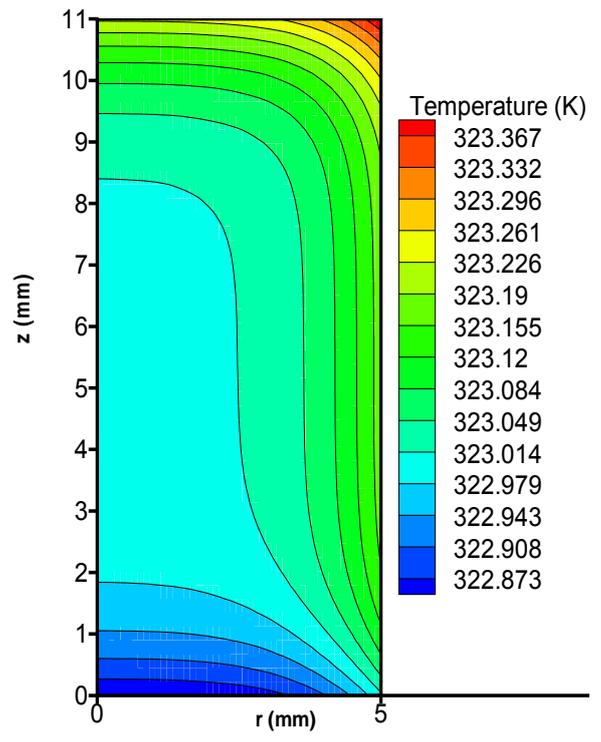
L'accroissement du temps de l'échauffement varie la forme des isothermes pour la même vitesse de réchauffement, et aussi pour les différentes valeurs de vitesses.



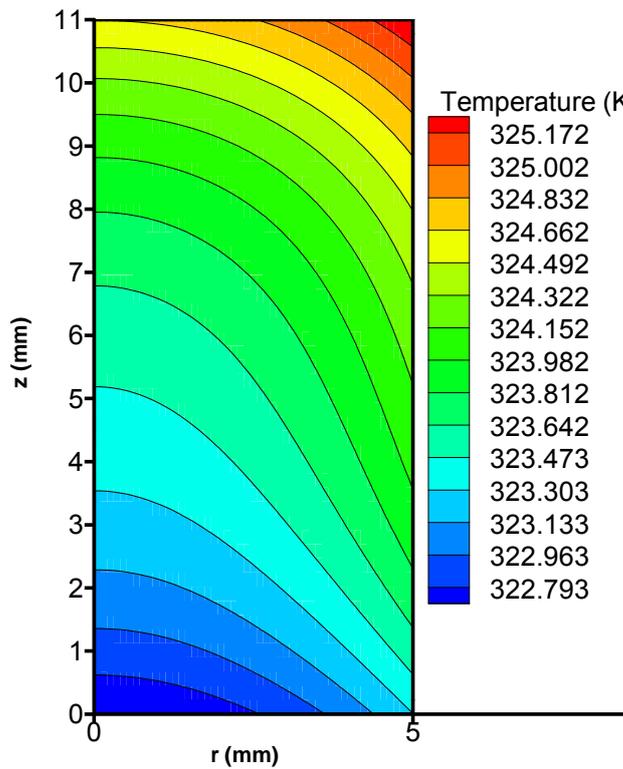
(a)



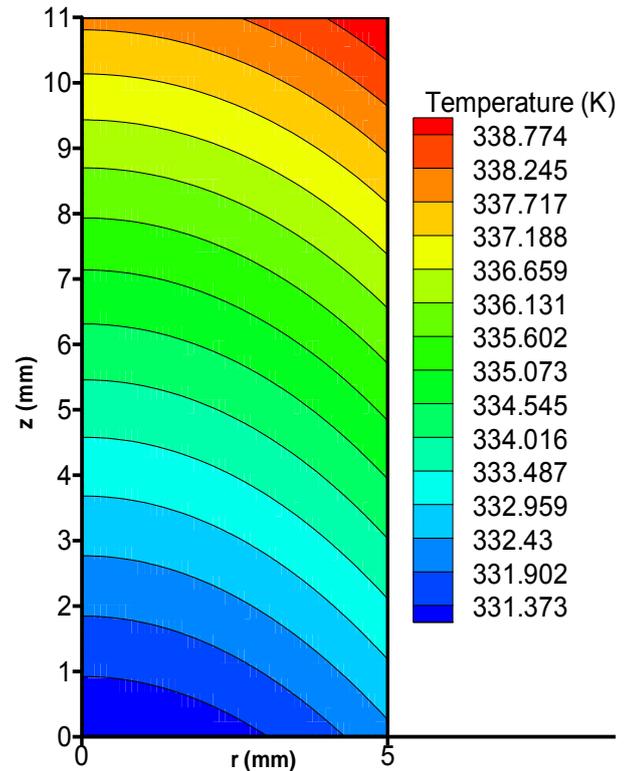
$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min, } t = 20 \text{ S}$



$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min, } t = 70 \text{ S}$



$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min, } t = 150 \text{ S}$



$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min, } t = 300 \text{ S}$

(b)

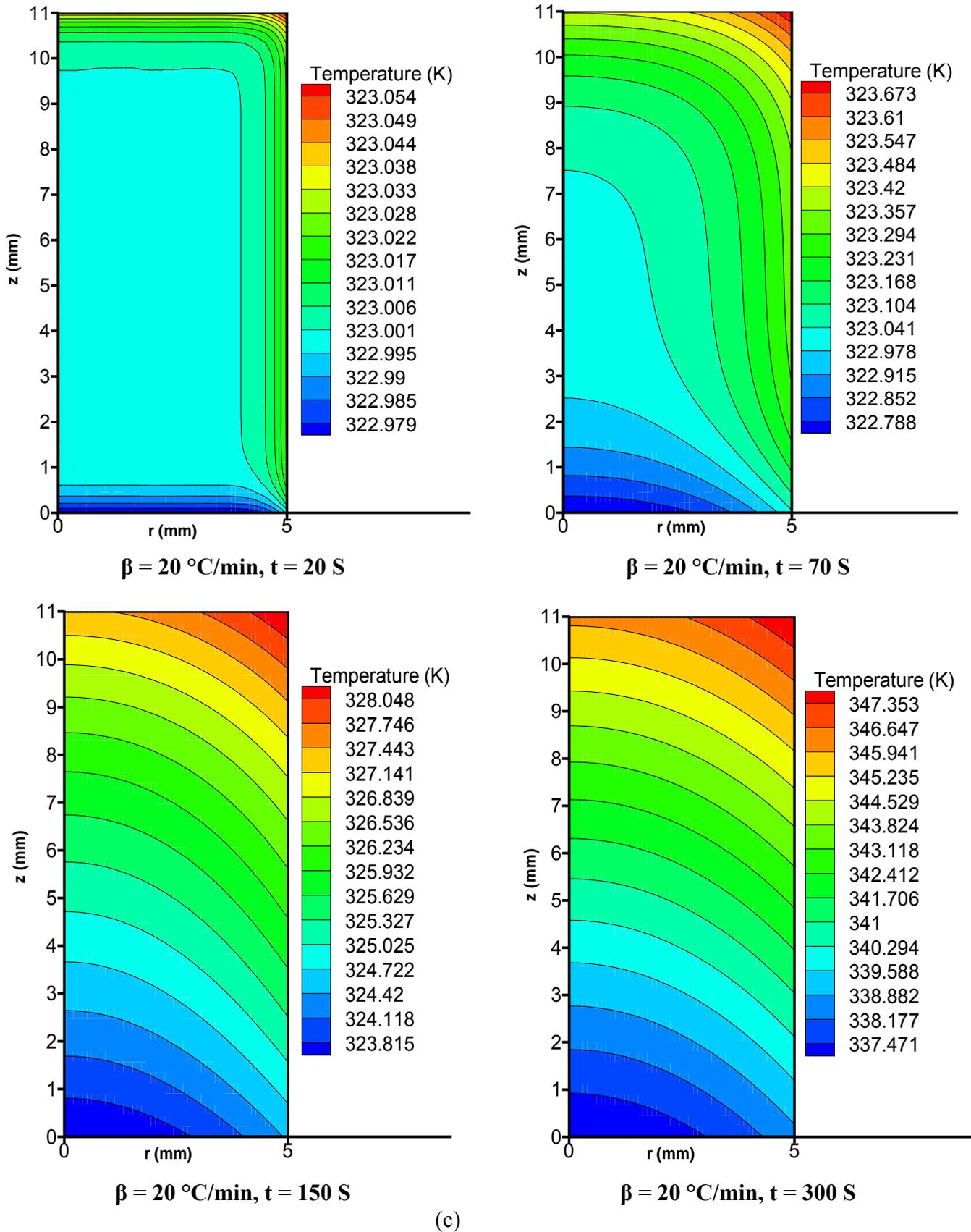


Fig.5-12 : Variation des lignes isothermes de la température pour différentes valeurs de temps de réchauffements.

5-9-4- Variation du point de mesure (Position du thermocouple) :

Sur la figure 5-13, nous avons présenté la température de l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ en fonction du temps pour une valeur fixe de la vitesse de réchauffement $\beta=15\text{ °C/min}$.

Cette figure montre que la variation de la position du point de mesure (position du thermocouple) dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ influe sur la courbe de la température, il existe une relation de proportionnalité entre le temps et la température pour les différents points de mesure.

Cette figure montre aussi que la courbe de la température pour la position P_1 est inférieure à celle des deux positions de mesure P_2 et P_3 pour une valeur fixe de la vitesse de réchauffement $\beta=15\text{ °C/min}$.

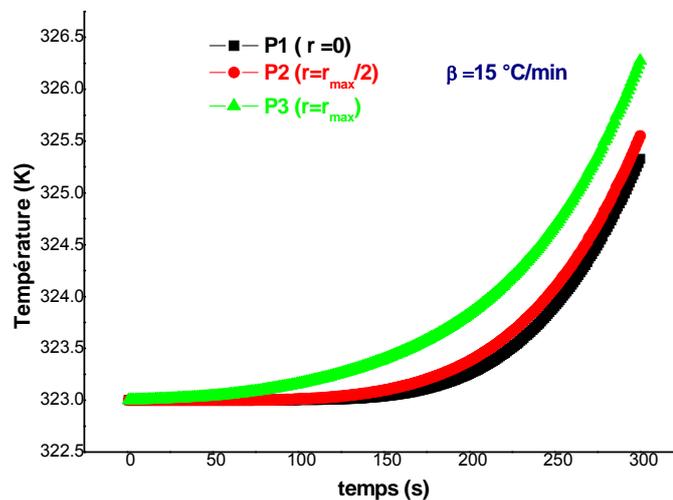


Fig.5-13 : Variation du point de mesure (position du thermocouple).

5-9-5- Variation de la vitesse de réchauffement B et le point de mesure :

La figure 5-14 montre que la variation de la vitesse de réchauffement et le point de mesure dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ influe sur la courbe de la température ($\beta=10\text{ °C/min}$, $\beta=15\text{ °C/min}$, $\beta=20\text{ °C/min}$).

L'accroissement de la vitesse de réchauffement augmente la valeur de la température.

Cette figure montre aussi que la courbe de la température pour la position P_1 est inférieure à celle des deux positions de mesure P_2 et P_3 pour les trois valeurs de la vitesse de réchauffement $\beta=10\text{ °C/min}$, $\beta=15\text{ °C/min}$, $\beta=20\text{ °C/min}$.

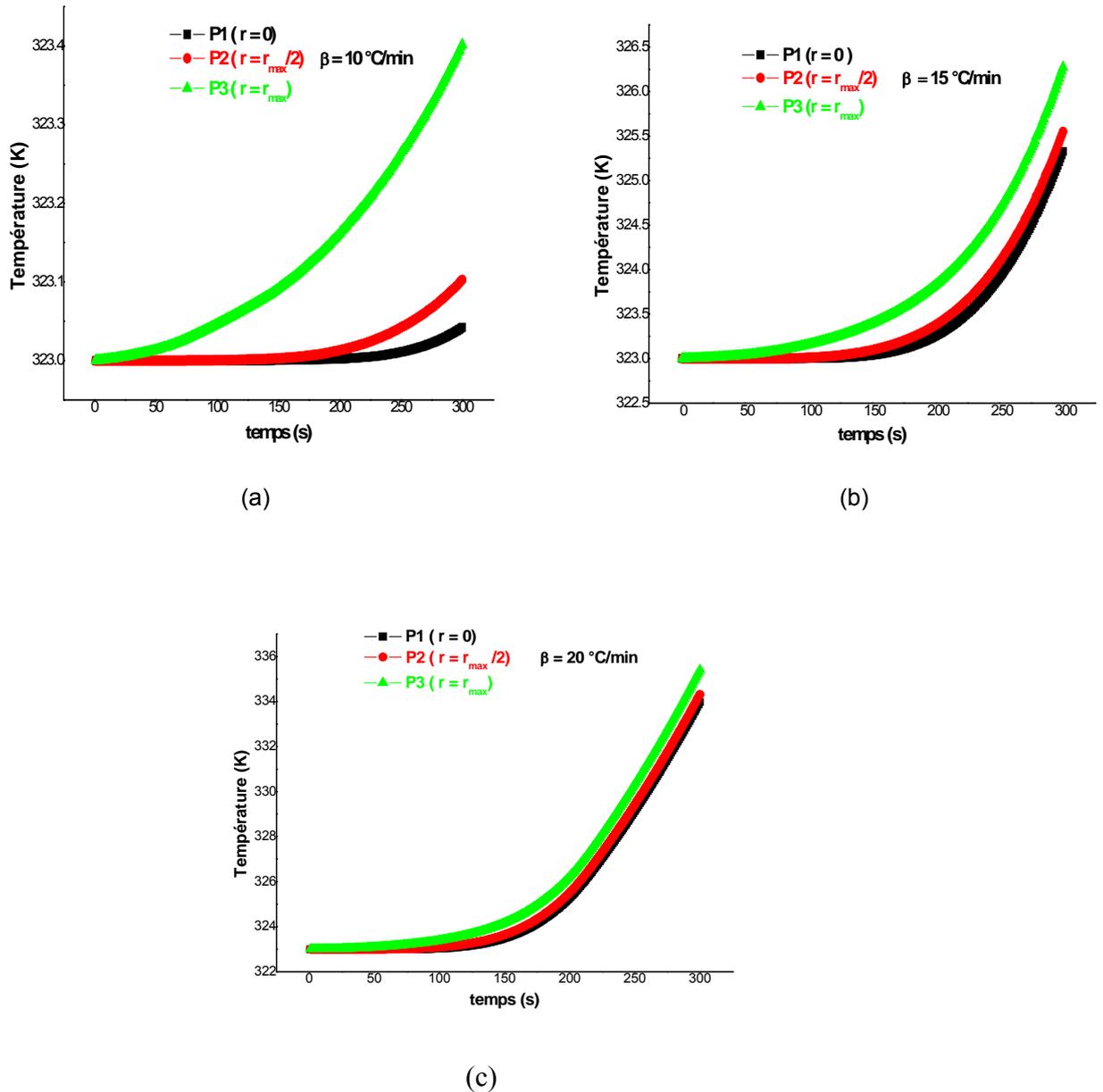


Fig.5-14 : Variation de la température pour différentes vitesses de réchauffement et pour trois points de mesure dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$.

5-9-6- Variation de la température par différentes vitesses de réchauffement :

La figure 5-15 montre que la variation de la vitesse de réchauffement ($\beta = 10 \text{ °C/min}$, $\beta = 15 \text{ °C/min}$, $\beta = 20 \text{ °C/min}$) influe sur la courbe de température dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ et indique que plus la vitesse augmente plus la température augmente.

Sur la figure 5-15, la courbe de la température pour la vitesse $\beta = 10 \text{ °C/min}$ est inférieure à celle des deux vitesses de réchauffement $\beta = 15 \text{ °C/min}$, $\beta = 20 \text{ °C/min}$.

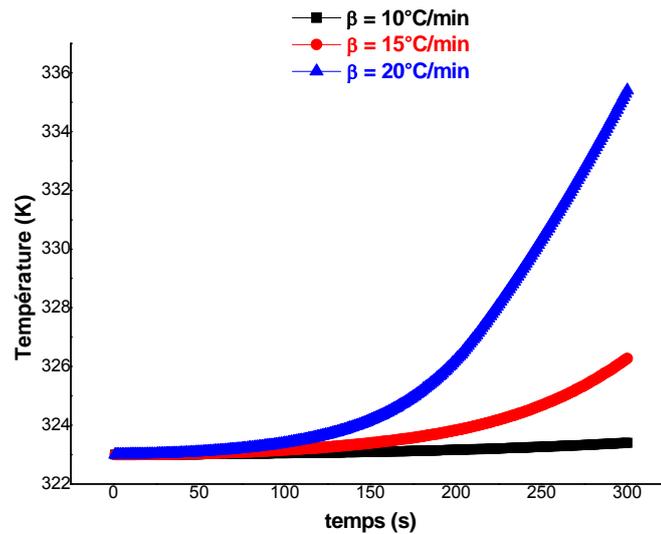


Fig.5-15: Variation de la température au cours de différentes vitesses de réchauffement.

5-9-7-Variation de la capacité calorifique C_p :

La pente de la courbe de la température en fonction du temps $T=f(t)$ donne la capacité thermique de l'échantillon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La figure 5-16 montre que la variation de la capacité thermique en fonction du temps pour les différentes valeurs de la vitesse de réchauffement ($\beta=10^\circ\text{C/min}$, $\beta=15^\circ\text{C/min}$, $\beta=20^\circ\text{C/min}$).

L'allure de la capacité calorifique reste presque constante pour des valeurs du temps élevées et pour les différentes valeurs de vitesses de réchauffement, Nous remarquons que la valeur de C_p augmente avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement. L'allure de la courbe est la même de celui de Bernhard Wunderlich [64], mais il y'a une différence entre les valeurs de la capacité calorifique due à l'intervalle de la température utilisée.

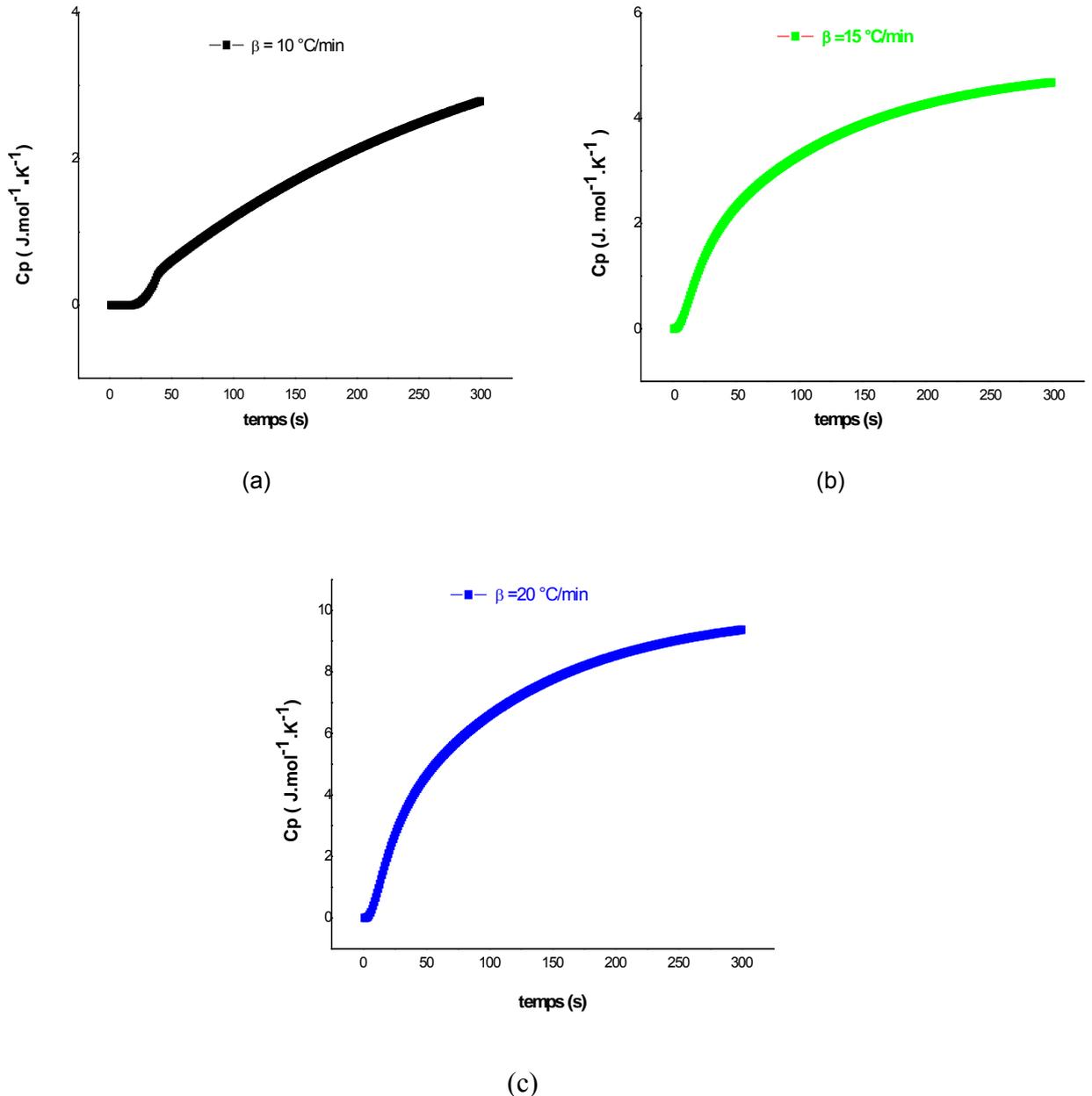


Fig.5-16: Variation de la capacité calorifique au cours des différentes vitesses de réchauffement pour $\alpha-Al_2O_3$.

5-9-8- Variation de l'enthalpie ΔH :

L'intégration de la courbe de température donne l'enthalpie de changement de phase ΔH .

Sur la figure 5-17, nous avons présenté la variation d'enthalpie de changement de phase en fonction de temps : $\Delta H = f(t)$, pour différentes valeurs de vitesses de réchauffement de l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$.

Nous remarquons que la valeur de ΔH augmente avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement. La forme de la courbe $\Delta H = f(t)$ change avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement, et celle prend presque la forme d'une droite pour les vitesses de réchauffement élevées, cette courbe est en accord avec celle présente par [12].

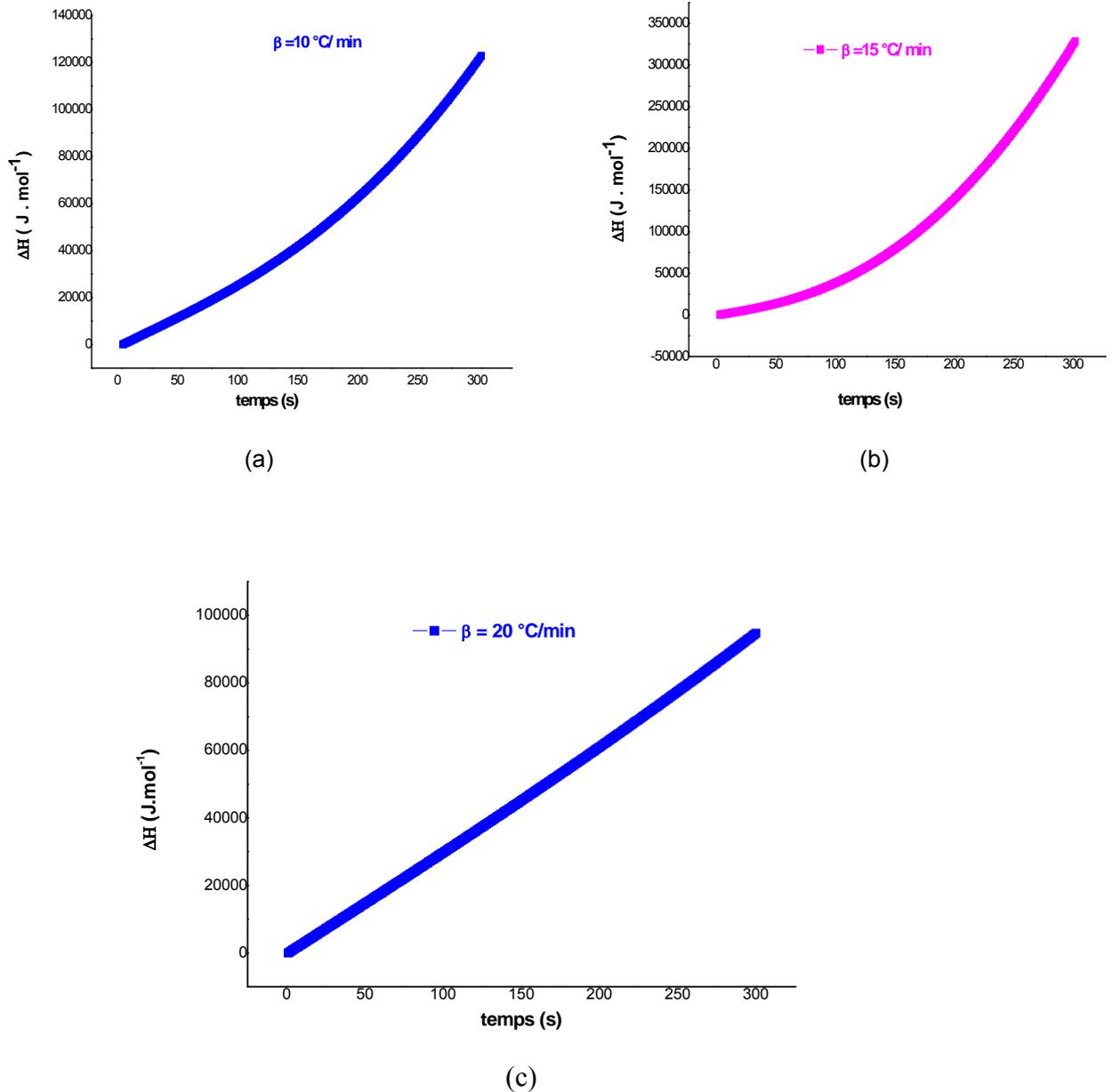


Fig.5-17: Variation de l'enthalpie de changement de phase au cours de différentes vitesses de réchauffement pour l'échantillon $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

5-10-1 -Distribution de flux thermique :

La figure 5-18 représente la distribution de flux thermique dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ étudiée.

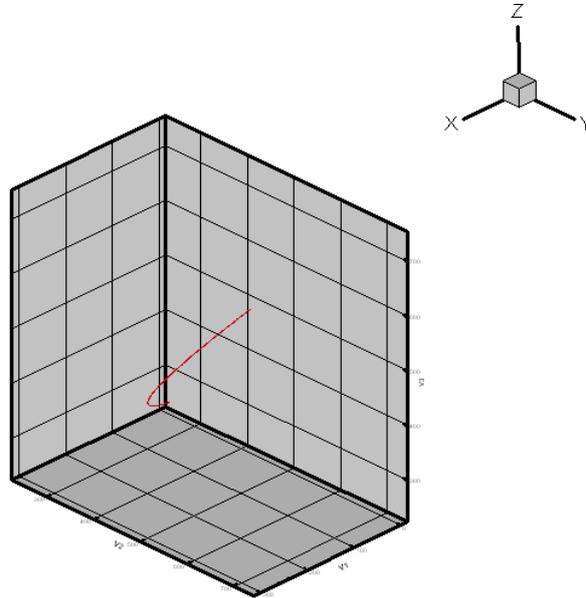


Fig.5-18: Distribution du flux thermique dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$.

5-10-2- Variation du point de mesure (Position du thermocouple) :

La figure 5-19 présente la variation du flux thermique en fonction de la température: $\varphi = f(T)$, et la figure 5-20 présente la variation du flux thermique en fonction du temps: $\varphi = f(t)$, nous avons présenté le flux thermique enregistré par la calorimétrie à balayage (**DSC**) en fonction de température et en fonction du temps pour une vitesse de réchauffement constante.

La figure 5-20 montre que la variation de position de point de mesure (position du thermocouple) dans l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$ influe sur la courbe de flux thermique.

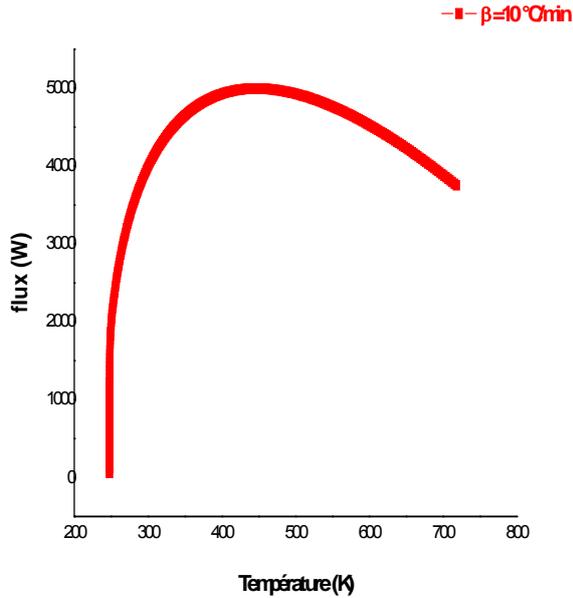


Fig.5-19 : Variation de flux thermique en fonction de température pour $\alpha-Al_2O_3$.

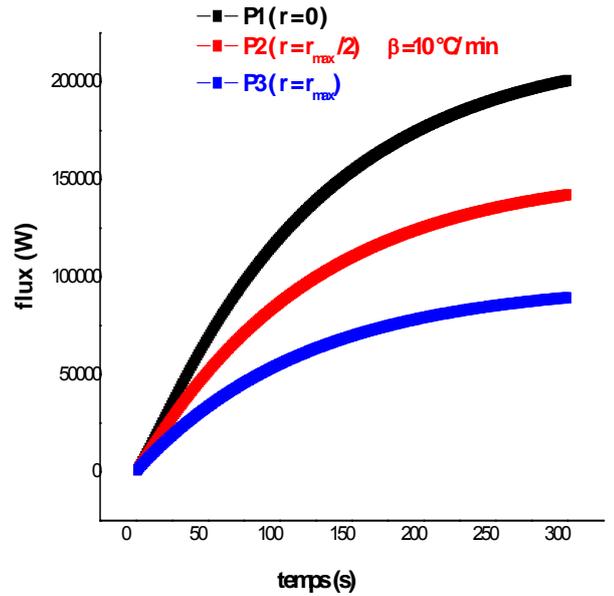
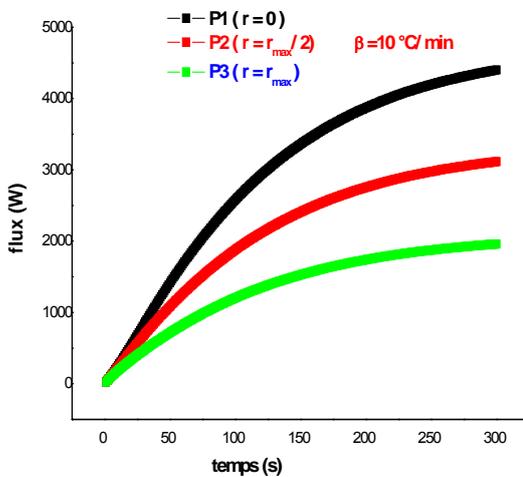


Fig.5-20: Variation de flux thermique pour différents points de mesure pour $\alpha-Al_2O_3$.

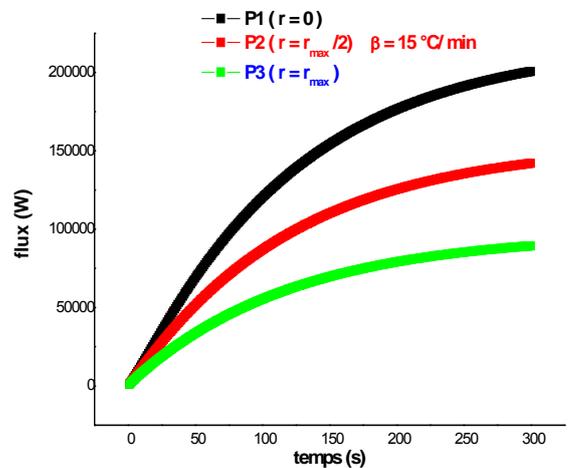
5-10-3- Variation de la vitesse de réchauffement β et le point de mesure :

La figure 5-21, montre que la variation de la vitesse de réchauffement et les points de mesure n'influent pas sur la forme des courbes de flux thermique de l'alumine $\alpha-Al_2O_3$.

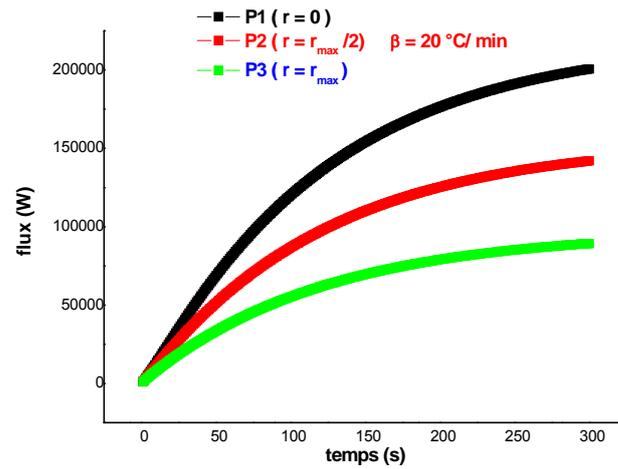
Sur la figure 5-21, la courbe de flux thermique pour la position P₁ est supérieure à celle des deux positions des points de mesure pour tous les valeurs de la vitesse de réchauffement ($\beta=10^\circ C/min$, $\beta=15^\circ C/min$, $\beta=20^\circ C/min$).



(a)



(b)



(c)

Fig.5-21 : Variation de flux thermique pour différentes vitesses de réchauffement et des points de mesure.

5-10-4- Variation de la capacité calorifique C_p :

Sur la figure 5-22, nous avons présenté la variation de la capacité calorifique en fonction de temps: $C_p = f(t)$ pour différentes vitesses de réchauffement du l'échantillon $\alpha-Al_2O_3$, et nous nous remarquons que l'allure de la capacité calorifique reste presque constante pour des valeurs du temps élevées et pour les différentes valeurs de vitesses de réchauffement ($\beta=10 \text{ °C/min}$, $\beta=15 \text{ °C/min}$, $\beta=20 \text{ °C/min}$), Nous remarquons que la valeur de C_p augmente avec l'augmentation de la vitesse de réchauffement, l'allure de la courbe est la même de celui de Bernhard Wunderlich [64], mais il y'a une différence entre les valeurs de la capacité calorifique due à l'intervalle de température utilisée.

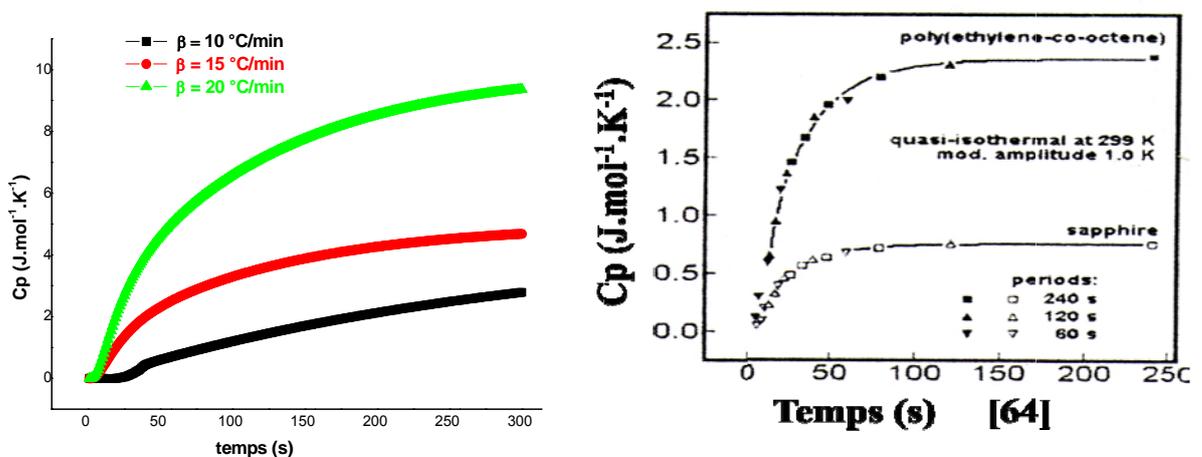


Fig.5-22: Variation de la capacité thermique au cours de différentes vitesses de réchauffement pour $\alpha-Al_2O_3$.

5-10-5- Variation de l'enthalpie ΔH :

Pour mesurer l'enthalpie de changement de phase on peut intégrer la courbe du flux thermique.

La figure 5-23 présente la variation de ΔH en fonction de temps pour différentes valeurs de la vitesse de réchauffement du l'alumine $\alpha-Al_2O_3$, et nous nous remarquons que la variation de la vitesse de réchauffement β influe sur la forme de la courbe de l'enthalpie de changement de phase (la courbe approchée à la forme d'une droite pour les différentes vitesse de réchauffement), cette courbe est en accord avec celle présente par [12].

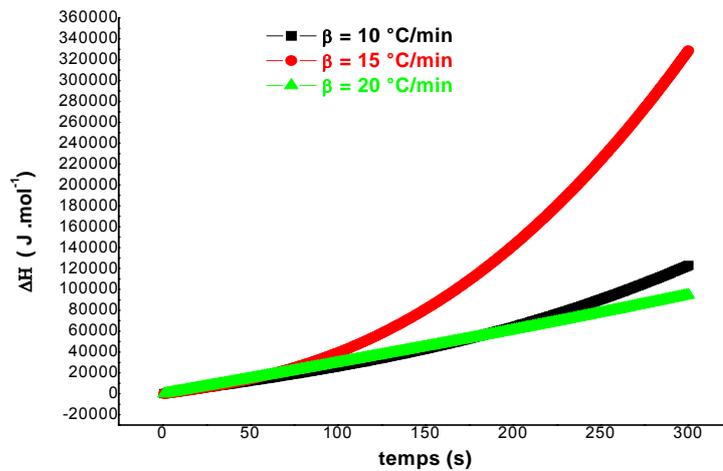


Fig.5-23: Variation de l'enthalpie de changement de phase au cours des différentes vitesses de réchauffement pour $\alpha-Al_2O_3$.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés au modèle numérique permettant la résolution des équations de la DSC décrivant les phénomènes thermiques sur un échantillon d'alumine $\alpha-Al_2O_3$.

La méthode de Jacobi a été choisie pour la résolution des systèmes d'équations algébriques en température.

Les résultats de simulation des différents cas proposés ont été présentés.

Les différences dans l'ordre des grandeurs, dans certains cas, sont dues principalement à l'hypothèse bidimensionnelle et au matériau utilisé $\alpha-Al_2O_3$.

CHAPITRE SIX

Perspectives concernant

les matériaux

de référence pour l'étalonnage à haute température

Introduction

Depuis de nombreuses années, les laboratoires d'étalonnage industriels réalisent dans le domaine des températures des étalonnages des capteurs (thermomètres et thermocouples) par comparaison à des points fixes (gamme 0 °C, 1000 °C) ou par comparaison à des capteurs de référence dans un milieu homogène et stable.

Alors que les incertitudes d'étalonnage par comparaison aux points fixes sont relativement faibles et donc suffisantes pour les besoins industriels, les incertitudes deviennent dans le cadre des étalonnages par comparaison à haute température (>1000 °C).

Compte tenu des incertitudes liées au raccordement des capteurs étalons, il est très difficile voire impossible aujourd'hui pour les laboratoires de garantir la classe 1 pour les thermocouples de type R et S et ce jusqu'à 1600 °C.

De même l'étalonnage des thermocouples type C (tungstène-rhénium) n'est pas réalisable aujourd'hui jusqu'à 2000 °C au niveau des laboratoires d'étalonnages industriels ou laboratoires accrédités [63].

6-1-Mesure des températures thermodynamiques :

Jusqu'au siècle dernier la température était repérée à l'aide d'un appareil mettant en œuvre la dilatation des corps à l'état gazeux, liquide, solide.

Le **LNE-BNM** a joué un rôle majeur au niveau international dans les actions de recherche sur la mesure de la température thermodynamique.

Dans le domaine des hautes températures, supérieures à 1000 °C, le **LNE-BNM** a collaboré avec le **PTB** (Physikalisch Technische Bundesanstalt), le **NPL** (National Physical Laboratory) et le **NMIJ** (Japon) pour mesurer la température thermodynamique des transitions d'eutectique métal-carbone: Co-C, Pd-C, Pt-C et Ru-C.

Les mesures ont été effectuées par un pyromètre optique (**LP3**) et un radiomètre à filtre raccordé aux références radiométriques.

Ces travaux ont été effectués dans le cadre du projet **HIMERT** (des points eutectiques de métal-carbone de roman pour le thermométrie de rayonnement, la radiométrie et les thermocouples (**HIMERT**) ont été acceptés par l'union européenne en vue de développer une approche européenne unifiée à ces normes), qui s'est terminé en 2005, et se poursuivent dans le cadre des projets Euromet 864 et 872 et **d'IMERA**. Ces études ont été couronnées par un prix du laboratoire national Japonais, le **NMIJ** (Japon).

Depuis quelques années, le **LNE-BNM** développe un thermomètre d'extrapolation, encore appelé amplificateur de température, constitué de plusieurs caloducs, placé en parallèle et asservis à la même pression, (figure 6-1).

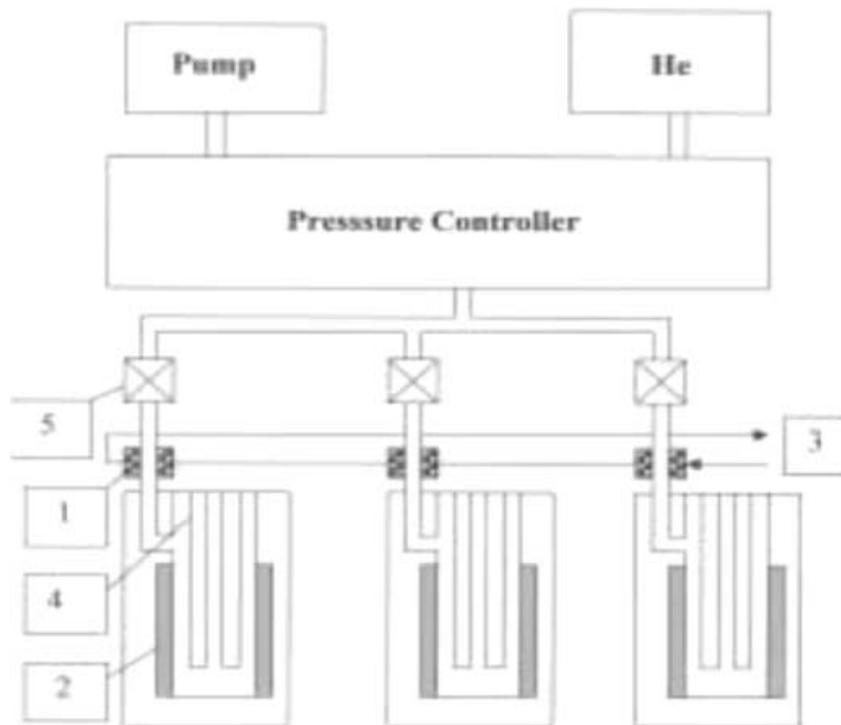


Fig.6-1 : Schéma de l'amplificateur de température; 1 : condenseur

2 : chauffage, 3 : eau, 4 : puits pour thermomètre, 5 : vanne [62].

Un certain nombre des laboratoires européens ont vu tout l'intérêt de ce type d'instrument et ont décidé d'unir leurs compétences (particulièrement le **LNE-BNM**, et **l'IMGC**) pour en faire des instruments de transfert au plus haut niveau d'exactitude dans le cadre du projet Euromet 772.

En France, les caloducs utilisés pour réaliser l'amplificateur est au potassium (600 °C-840 °C) et au sodium (800 °C-970 °C) pour les hautes températures et à l'eau (80 °C-120 °C) pour les basses températures.

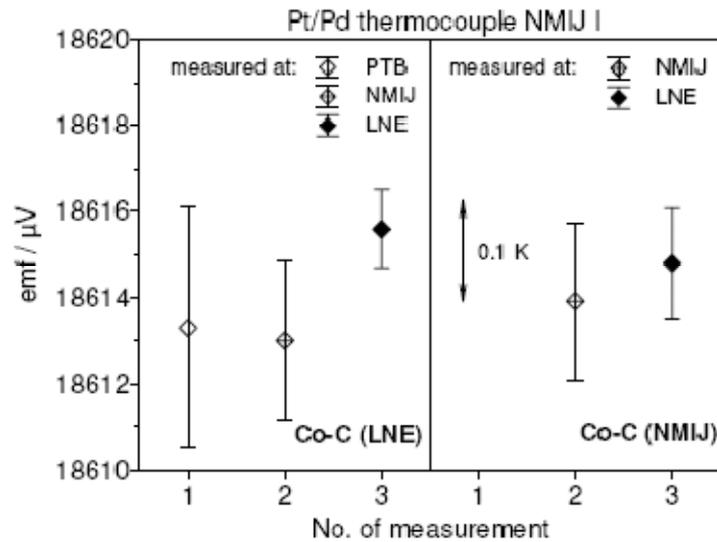


Fig.6-2 : Mesures réalisées sur les cellules Co-C du LNE et du NMIJ en utilisant un thermocouple Pt/Pd du NMIJ [62].

Les résultats montrent un accord à mieux que 40 mK au point de Cobalt-Carbonate (1324 °C).

Un problème, apparu au point du Palladium-Carbonate (1492 °C), a été résolu par des mesures complémentaires réalisées au cours d'une mission au NMIJ.

Des travaux ont également été menés avec le LNE-BNM d'une part, et l'industriel thermocoax d'autre part afin d'améliorer les schémas de traçabilité actuellement en vigueur [62].

6-2-Appareils des mesures :

6-2-1-Appareillage d'DSC aux très hautes températures :

Le calorimètre à chute HT1000, destiné à la certification des matériaux de référence dans les domaines de l'analyse thermique et de calorimétrie, a été réparé puis testé par le constructeur suite aux divers dysfonctionnements majeurs constatés en 2004.



Fig.6-3 : Calorimètre HT1000 avec introducteur d'échantillon thermostaté [62].

Sa qualification métrologique autour du point de fusion de l'étain a ensuite débuté et un nouveau système d'étalonnage par effet Joule a été défini et conçu [63].

6-2-2-Appareillage d'ATD aux très hautes températures :

Durant ces dernières années, les demandes en matériaux très réfractaires ont conduit à la mise au point d'appareillage permettant l'étude des réactions entre phases solides et l'établissement des diagrammes d'équilibre liquide-solide aux températures élevées.

Une mise au point sur la recherche des hautes températures fait le bilan actuel des moyens d'atteindre ces domaines, mais nous nous préoccupons ici des réalisations nécessairement adaptées à l'analyse thermique.

Les dispositifs permettent d'effectuer des investigations jusqu'aux environs de 1500 °C peuvent encore faire appel à des résistances chauffantes métalliques à base des métaux précieux, de carbure de silicium ou de graphite .

Le chauffage par haute fréquence offre des possibilités plus étendues ; il nécessite des capteurs de température tels que le couple W-W, 20%Rh, des couples non métalliques, des pyromètres optiques ou des éléments sensibles comme les photodiodes.

Un appareil d'analyse thermique différentielle ATD, décrit récemment, possède des performances intéressantes car la précision annoncée par les expérimentateurs serait de $\pm 1\%$ entre 900 et 2300 °C, de $\pm 1.5\%$ entre 2300 et 2600 °C et de 2% jusqu'à 3000 °C.

La figure 6-4 montre le four à induction utilisé; la sensibilité du dispositif est importante; des effets thermiques de l'ordre de la calorie seraient décelés lors de réactions rapides se déroulant dans un échantillon de quelques grammes.

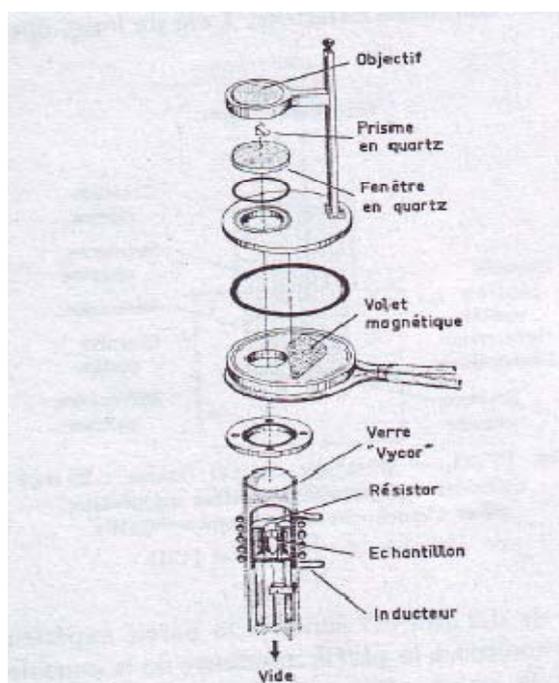


Fig.6-4 : Four à induction pour analyse thermique différentielle à hautes températures [1].

Une chambre chauffante (figure 6-5) utilise un four à induction ; le creuset, en noir de fumée, convient à l'étude des carbures ; le détecteur est constitué par le couple graphite–noir de fumée et peut travailler jusqu'à 2400 °C, avec un enregistrement de type photoélectrique dans un four à vide.

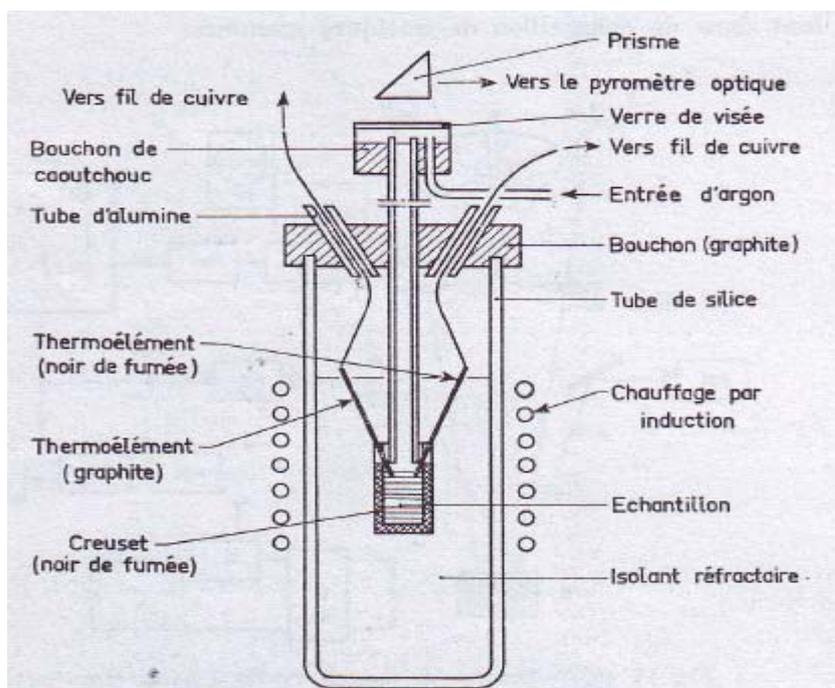


Fig.6-5 : Dispositif d'analyse thermique directe à haute température (2400 °C) [1].

6-3-Les laboratoires engagés dans un programme:

Les laboratoires engagés dans le développement et la certification des matériaux de référence pour les méthodes calorimétriques sont nombreux dans le monde, ils sont ci-dessous énumérés selon leur ancienneté dans leur activité [49].

6-3-1- NIST (Etats-Unis d'Amérique):

Le NIST (National Institute of Standards and Technology) s'est intéressé très tôt aux besoins des laboratoires pour l'étalonnage des appareils de type d'analyse thermique différentielle ATD et surtout la calorimétrie DSC.

L'instrumentation de type d'analyse thermique différentielle s'est beaucoup développée dans les années 50, mais c'est surtout l'apparition de la technique de calorimétrie dans les années 70 qui a donné un étalon à ces techniques.

En Septembre 1965, est créée à Aberdeen (Ecosse) l'association **ICTA** (International Confederation for Thermal Analysis) à l'occasion de la première rencontre internationale des différentes associations nationales d'analyse thermique et de calorimétrie.

Le besoin en matériaux de référence est déjà présent, et parmi les membres fondateurs de l'**ICTA**, un groupe de travail avec H.G.McAdie (Canada, aujourd'hui trésorier de l' **ICTA**), P.D.Garn et O.Menis (Etats-Unis d'Amérique) est constitué pour établir une collaboration avec le **NBS** (National Bureau of Standards) .

Une première sélection des substances est réalisée par le groupe de l'**ICTA**, et des échantillons sont envoyés dans les laboratoires du monde entier pour réaliser des tests inter-laboratoires sur des appareils de type d'analyse thermique différentielle.

Le but de l'opération est d'obtenir des substances pour réaliser l'étalonnage en température des appareils d'analyse thermique différentielle ATD.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de réaliser différents lots de substances et de **NIST** a été chargé de leur commercialisation sous les références:

- **SRM458**: nitrate de potassium, indium, étain, perchlorate de potassium, sulfate d'argent;
- **SRM759**: perchlorate de potassium, sulfate d'argent, quartz, sulfate de potassium, chromate de potassium;
- **SRM760**: quartz, sulfate de potassium, chromate de potassium, carbonate de barium, carbonate de strontium.

Aujourd'hui, seules sont commercialisées les références **SRM759** et **760** (devenues **SRM 8759** et **8760**).

Mais aucune indication n'est fournie sur les produits. On peut aussi se poser des questions sur la qualité de produits datant à présent de plus de trente ans.

D'autre part, l'utilisation de produits inorganiques n'est pas très populaire pour l'étalonnage des analyseurs thermiques.

En pratique, le **NBS** est entré dans le domaine de l'analyse thermique, sans avoir participé à la certification des matériaux. Le premier matériau de référence certifié par le **NBS**, avec l'équipe de Ditmars et Cezairliyan, concerne le molybdène, sous la référence **SRM781** en 1977 pour la détermination de capacité calorifique.

Le **NBS** a mis au point différent calorimètre adiabatique pour mesurer précisément la capacité calorifique des matériaux solides.

En 1982, l'équipe de Ditmars certifie de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**SRM720**) comme matériau de référence pour les mesures d'enthalpie et de capacité calorifique. Le matériau a été caractérisé dans un calorimètre à glace de type Bunsen entre 273.15K et 1173.15K et un calorimètre adiabatique haute température entre 1173.15K et 2250K.

En pratique, le **NBS** commercialisait le saphir depuis 1970, le saphir est aujourd'hui devenu la référence incontournable pour les déterminations de capacité calorifique.

Le matériau a l'avantage d'être stable sur une très grande plage de température, et ne pas être sujet à des réactions d'oxydation comme les matériaux métalliques.

Le cuivre (**RM5**) a été certifié suite aux travaux de Martin en 1987. Avec l'apparition des appareils DSC, les besoins pour l'étalonnage en enthalpie se font de plus pressants.

Les étalons de type ATD ne sont pas certifiés pour ce type de mesures.

Le **NBS** décide de s'intéresser à ce problème et confie à Jane Callanan (qui travaille au **NBS** à Boulder, Colorado) un travail consistait à étudier si la fusion des substances.

En particulier l'indium, pourrait être utilisée de façons reproductibles pour étalonner en température et en enthalpie les appareils DSC.

Différentes substances organiques ont aussi été étudiées. Suite à ces travaux, l'indium a été certifié par le **NBS** sous la référence **SRM1971**.

D'autres métaux ont ensuite été étudiés et certifiés pour les étalonnages en températures et en enthalpie:

- la mesure sous la référence **SRM743** suite aux travaux ce Callanan et Westrum;
- le gallium sous la référence **SRM1968**;
- l'étain sous la référence **SRM2220**;
- le zinc sous la référence **SRM2221**; suite aux travaux de Ditmars;
- l'aluminium sous la référence **SRM1744**.

Il est à noter que l'utilisation du gallium, de l'étain, du zinc et de l'aluminium comme matériaux de référence a été suggérée par l'association allemande GEFTA.

Aujourd'hui, le **NIST** commercialise seulement le mercure et l'indium, l'étain et le zinc n'étant plus disponible.

Cependant, prochainement le catalogue du **NIST** devrait offrir les matériaux suivants: indium, étain, mercure, gallium, bismuth ainsi que le cyclopentane, le bromure d'argent, le biphenyle.

Il est à noter que le zinc ne figure plus dans les préoccupations du **NIST**. On note aussi que la température de fusion la plus élevée est représentée par l'étain, ce qui est peu pour couvrir la gamme de température des DSC, sans évoquer les calorimètres haute température [49].

6-3-2-Université Oslo (Suède) :

Le professeur Gronvold a construit un calorimètre adiabatique dans les années 60 pour étudier les chaleurs de transformation et de fusion des matériaux entre 25 °C et 775 °C, ainsi que déterminer la capacité calorifique du saphir. Son premier travail a été de mesurer la capacité calorifique du saphir (fourni par le **NBS**). Une masse de 85 g était nécessaire pour la mesure.

Une bonne concordance est observée avec les résultats précédemment publiés. On rappelle que les travaux de Ditmars pour la certification du saphir ne seront publiés qu'en 1982.

En 1989, Gronvold publiera un article sur la détermination de la capacité calorifique du quartz en utilisant le même calorimètre.

En 1996, Gronvold, en Collaboration avec Stolen. Reprend la détermination de la capacité calorifique du saphir pour prendre en compte la publication de la nouvelle échelle de température ITS-90 et les comparer aux résultats du **NIST**.

Dés 1975, Gronvold s'intéresse aussi à la détermination des enthalpies de fusion, en particulier le bismuth par la calorimétrie adiabatique.

C'est ensuite, à la demande et pour le compte de la société anglaise **LGC** (Laboratory of the Government Chemist), que Gronvold entreprend des travaux pour la détermination des températures et des enthalpies de fusion de l'indium et de l'étain. Les résultats sont comparés à ceux du **NIST** (Callanan et Ditmars).

A nouveau une grande masse d'échantillon (50 g à 200 g) est nécessaire pour l'étude.

Très récemment, Gronvold et Stolen ont travaillé sur la détermination de la capacité calorifique du zinc et du cadmium en phase solide et liquide, avec la détermination de l'enthalpie de fusion. L'étude a été réalisée par des produits fournis par le **LGC**, en particulier pour le zinc.

Il apparaît à présent que ce laboratoire a abandonné considérant avoir fait le tour de la question en particulier pour les métaux ayant un point de fusion entre 20 °C et 700 °C, à l'exception du gallium [49].

6-3-3-PTB (Allemagne):

Le **PTB** (Physikalisch Technische Bundesanstalt) dans le département " thermodynamic Quantities" dirigé par prof.D.r.Harro Bauer, a une section " Caloric Quantities" essentiellement dédiée aux étalonnages d'analyseurs thermiques.

Depuis 1988, s'est mis en place un groupe de travail " Étalonnage DSC" sous l'impulsion de l'association allemande d'analyse thermique GEFTA, avec une participation très active du **PTB**.

Le **PTB**, en collaboration avec le **NIST**, a mené des travaux de certification pour le gallium, l'indium, l'étain et le bismuth comme matériaux de référence pour l'étalonnage en température et en enthalpie des appareils DSC.

En 2002, le **PTB** a introduit sur le marché les quatre matériaux étudiés qui sont disponibles via leur site internet [49].

6-3-4-Université du Japon:

Des projets sont actuellement en cours avec une forte implication de l'association Japonaise de calorimétrie et d'analyse thermique, **JSCTA**. Un groupe de travail, à la manière du groupe allemand GEFTA, vient d'être constitué pour évaluer différents matériaux de référence.

Des tests inter-laboratoires sont en cours sur des matériaux produits par l'institut national de métrologie Japonais.

Les laboratoires Japonais travaillent plus particulièrement sur les matériaux pour l'étalonnage à basse température des appareils DSC [49].

Conclusion

A partir des informations précédentes nous pouvons tirer la conclusion suivante sous forme des points:

- *une recherche, est en cours sur des plus hautes températures mais aussi vers de plus basses (500 °C) pour faire le lien avec les méthodes traditionnelles.*
- *Les acteurs dans le domaine de la certification des matériaux de référence sont en nombre très limité :*

- *Le NIST, qui reprend une activité dans ce domaine après une longue période d'absence;*
- *Le PTB, sûrement le plus actif dans le domaine;*
- *Différents laboratoires Japonais, avec des projets mais peu d'information pour le moment.*
- *Bien que la plupart des métaux qui peuvent être certifiés ont été étudiés, il demeure encore L'université d'Oslo, pour le compte du LGC, qui considère aujourd'hui avoir fait le tour du problème;*
- *des opportunités en particulier pour les étalonnages à hautes températures, où l'offre est totalement inexistante.*

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Nous remarquons que la méthode d'analyse thermique simple nous permet de tracer les liquidus et les solidus des diagrammes d'équilibre, malheureusement cette méthode est limitée essentiellement dans l'étude des transformations liquides-solides.

L'exploitation des courbes d'analyse thermique simple pour tracer les diagrammes d'équilibre est délicate pour des raisons qui sont liés à la solidification ; il s'agit de la surfusion et la non-homogénéité du solide.

L'analyse thermique différentielle nous permis de déterminer avec précision les températures de transformations de phases telles que la fusion, la solidification.

Dans cette méthode nous remarquons la disparition des petits accidents parasites qui se présentent dans l'analyse thermique simple.

La calorimétrie différentielle nous permis d'obtenir simultanément le diagramme de la puissance où bien de flux thermique en fonction de temps où de température caractéristique de la thermodynamique de la transformation.

La calorimétrie est utilisée pour la détermination des enthalpies de formation à différentes phases à fin de tracer le diagramme de phase.

L'étude thermodynamique sur quelques matériaux de référence pour la mesure des températures et les enthalpies de changement de phases ainsi que la mesure des chaleurs spécifiques montre que les exigences en matière de certification des matériaux de référence ont radicalement évolué ces dernières années avec les demandes des secteurs émergents où existent de multiples. En dehors de la certification, de fortes exigences apparaissent également dans la préparation des matériaux de référence, la caractérisation, le contrôle, le stockage et la distribution.

Pour pouvoir effectuer des mesures fiables d'enthalpie par calorimétrie à chute, il faut respecter les points suivants

- *Étalonner le calorimètre en température;*
- *Maintenir un balayage de gaz de haute pureté durant les mesures;*
- *Réaliser chaque jour un essai à blanc avant la première mesure pour vérifier la stabilité de la ligne de base;*
- *Réaliser l'étalonnage en énergie du calorimètre à l'aide un matériau étalon après chaque mesure effectuée sur le matériau étudié.*

Deux méthodes d'étalonnage sont couramment utilisées : la méthode par comparaison et la méthode des points fixes, il est difficile de faire un choix entre ces deux méthodes. Quand une grande exactitude est recherchée, disons égales ou supérieure à 0.01°C , la méthode des points fixes est nécessaire. Quand il y a un grand nombre de capteurs à étudier, ou si les tolérances sur l'exactitude sont plus larges, la méthode par comparaison est alors préférable.

Cependant, même dans ce cas, la possession d'un ou plusieurs points fixes permet le contrôle périodique des capteurs de référence et indique à partir de quel moment ils doivent être soumis à un réétalonnage complet.

Étalonner un capteur par comparaison consiste à placer dans une enceinte dont la température uniforme et constante est mesurée à l'aide d'un capteur étalon, pris comme référence.

La modélisation numérique des phénomènes thermiques est nécessaire. La méthode des volumes finis a été retenue car elle est plus simple à développer et moins coûteuse que la méthode des éléments finis, de plus de principe de conservation est imposé au niveau de chaque volume de contrôle.

Un code de calcul sous environnement **Fortran 6.6** a été élaboré pour modéliser l'équation de la chaleur dans les coordonnées cylindriques pour différentes valeurs de la vitesse de réchauffement et la position du point de la mesure.

L'exploitation du code de calcul a permis la détermination des différents paramètres tels que la capacité thermique, l'enthalpie de changement de phase du système Al_2O_3 .

Bien que la plupart des métaux qui peuvent être certifiés ont été étudiés, il demeure encore des opportunités en particulier pour les étalonnages à hautes température, où l'offre est totalement inexistante.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] A.P.Rolet et R.Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changement de phase", Gautier-Villars (1972).
 - [2] J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Tablot," métallurgie générale", Masson & Cie,(1969).
 - [3] Y.DJABALLAH,"Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires", thèse de magistère, Batna (1999).
 - [4] E.BELBACHA."Etude par analyse enthalpique et analyse thermique différentielle d'alliage a base d'aluminium, du plomb microallie au calcium, des alliages (Mg, Ga), et des alliages (Ca, Ni).", thèse de d'octorat, Nancy (1989).
 - [5] Stéphane Gutierrez," Introduction aux méthodes d'analyse thermique"thèse de d'octorat, Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UNESCO (2004).
 - [6] Linda.Bennour," Etablissement théorique des systèmes binaires Sb-Bi, Bi-Zn, Sb-Zn", thèse de magistère, Batna (22-11-2003).
 - [7] [WWW.msm.cam.ac.uk/phase.trans /2002 / "Thermal Analysis".html](http://WWW.msm.cam.ac.uk/phase.trans /2002 /).
 - [8] Lucien Elégant, Jean Rouquerol,"Technique de l'ingénieur", R.3010."Applications des microcalorimètres aux mesures thermiques" (2001).
 - [9] Anis Jouini,"Etude thermodynamique des systèmes : $M^I\text{PO}_3\text{-Y}(\text{PO}_3)_3(M^I=\text{Li, K et Cs})$ synthèse et détermination structurale de $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 propriétés optiques de Pr^{+3} et Nd^{+3} dans $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd}$)", thèse d'octorat, Université Claude Berbard- Lyon1, (2004).
 - [10] Michel Diodt,"Technique de l'ingénieur", R.2970."Capacités thermiques", (1993).
 - [11] Charles Eyraud, Armand Accary,"Technique de l'ingénieur", P.1295."Analyse thermique et calorimétrie différentielle" (2001).
-
-

- [12] Bernard Legendre, Danièle de Girolamo, Pierre Le Parlouer et Bruno Hay, " Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute", *Journal of Thermal Analysis*, 32, (1987) ,1201-1207.
- [13] Perla Relkin, "Technique de l'ingénieur", P.1270,"Microcalorimétrie à balayage DSC, Application agroalimentaire" (2001).
- [14] Heyroth (W.)." The apparatus function of quantitative differential thermal analysis including heat convection and radiation " *Journal. Thermal Anal.*, 31, (1986), P.61-67.
- [15] Shishkin (Yu.L.)."The instrument constant in ATD, theory of sensing units in ATD instruments. I. State of the Art. *J.Thermal Anal.*, 31, (1986), P.917-930.
- [16] Sestak (J.)."Calorimetric: the determination of changes in thermal properties.chap.il in *Thermal Analysis, Volume XII, part D thermophysical properties of solids, their measurements and theoretical thermal analysis.* Elsevier Eds., Amsterdam Oxford New York Tokyo, (1984).
- [17] Ginning (D.C) et Furukawa (G.T)"Heat capacity standards for the range 14 to1200K". *J.amer. chem.soc*, 75, (1953), P.522-527.
- [18] Bin Wen, Tingju Li, Chuang Dong, Xingguo g, Shan Yao, Zhiqian Cao, Dehe Wang, Shouhua Ji and Junze Jin"*J.Phys:Condens.Matter* 16 (2004) 6981-6895.
- [19] Gambino (M.), Vassiliev (V.) et Bros (J.P),"Molar heat capacity of CdTe, HgTe and CdTe-HgTe alloys in the solid state ". *Journal of alloys and compounds* 176, P.13-24(1991).
- [20] Maurice Brun, Pierre Claudy, "Technique de l'ingénieur", P.1200,"Microcalorimétrie" (2001).
- [21] Smothers et Chiang, *Diff.Thermal.Analysis, Chem.Pull*, (1958), P.78.
- [22] S.C.Sandu et R.S, "Analyses thermiques", " école polytechnique fédérale de Lausanne", (2004).
- [23] A.S.Vince "Etat de l'Art des méthodes expérimentales d'analyse de risque de L'emballage thermique", *Institut National de l'environnement industriel et des risques*, (2000).
- [24] Daulaud (C.),"Technique de l'ingénieur", *Organisation de la métrologie en France,"Etalonnage et évaluation des instrument de mesures"*, Le BNM, R.60, *Traité Mesures et contrôle* (1991).
-
-

- [25] Termes et définitions utilisés en rapport avec des matériaux de référence. Guide ISO30 (1981).
- [26] Majcen N. (2003) Accred Qual Assur 8:108-112.
- [27] Terms and definitions used in connection with reference material, ISO Guide 30 (1992).
- [28] The role of reference materials, achieving quality in analytical chemistry, ISO Information booklet (2000).
- [29] EEE-RM Working group (2001) the selection and use of reference materials, a basic Guide for laboratories and accreditation bodies.
- [30] Philippe Charlet, Gilles Hervouet, " Nouvelles demandes en matériaux de référence Certifiés cas de secteurs émergents: Environnement : Biologie et Autres", Laboratoire National d'essai, Paris (2001).
- [31] Alain Marschal, " Technique de l'ingénieur", R.52, " Matériaux de référence" (2001).
- [32] M.J.Richardson, E.L.Charsley." Calibration and Standardization in DSC", in Handbook Of Thermal Analysis and Calorimetry, P.K.Gallagher (Series Ed.) vol, 1 " Principles and Practice", M.E.Brown (Ed), PP.547 (1993).
- [33] S.M.Sarge, E.Gmelin, G.W.H.Höhme, H.K.Cammenga., W.Hemminger, W.Eysel. Thermochemica.Acta 247,129(1994).
- [34] Giuseppe Della Gatta, Michael.J.Richardson, Stefan.M.Sarge, Svein Stolen," Standards, Calibration and Guidelines in microcalorimetry, Parts 2.Calibration Standards for Differential Calorimetry", Pure Appl.Chem. Vol.78, NO.7, PP.1455-1476, (IUPAC) (2006).
- [35] G.W.H.Höhme, H.K.Cammenga, W.Eysel, E.Gmelin, W.Hemminger. Thermochemica. Acta 160, 1(1990).
- [36] (a).H.Preston-Thomas.Metrologia 27; 3(1990) ;(b) H.Preston-Thomas.Metrologia 27,107(1990).
- [37] S.Stolen, F.Gronvold, J.Chem.Thermodyn.31; 379(1999).
- [38] A.J.Head, R.Sabbah, in: K.N.Marsh (Ed.), IUPAC" Recommended Reference Materials for the realization of physicochemical properties", chap.9, Blackwell, Oxford, (1987).
- [39] S.Stolen, R.Glöckner, F.Gronvold, J.Chem.Thermodyn.28 (1996)1263.
- [40] D.L.Martin, Rev.Sci.Instrum.58 (1987)639.
- [41] R.D.Chirico, S.E.Knipmeyer, A.Nguyen, W.V.Steele, J.Chem.Thermodyn.25 (1993)1461.
- [42] J.F.Messerly, H.L.Finke, W.D.Good, B.E.Gammon, J.Chem.Thermodyn.20 (1988)485.
- [43] R.D.Chirico, S.E.Knipmeyer, A.Nguyen, W.V.Steele, J.Chem.Eng.Data 42(1997)248.
-
-

- [44] R.A.Perkins, H.M.Roder, D.G.Friend, C.A.Nieto de Castro, *Physico A*173 (1991)332.
- [45] G.Ernst, E.Hockberg, *J.Chem.Thermodyn.*21 (1989)407.
- [46] L.Dordain, J.Y.Coxam, J, P, E.Grolier, *Rev.Sci.Instrum.*65 (1994)3263.
- [47] J.P.Hiermaut, C.Ronchi, *High Temp-High Pressures*21 (1989)119.
- [48] F.Righini, N.Spisiak, G.C.Bussolino, A.Rosso.*High Temp-High pressures*25 (1993)193.
- [49] Pierre le Parlouër, Bernard Legendre," Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques".*Revue Française de Métrologie*, n°.1.Vol.1 (2005).
- [50] R.N.Goldberg, R.D.Weir, *Pure Appel.Chem.*64 (1992)1545.
- [51] *Pure Appel.Chem.*66 (1994)2423.
- [52] Dominique Ottello,"Les thermocouples" (2002).
- [53] Plate TTE-C.E.S.I.R.E.-Université Joseph Fourier .Grenoble."Étalonnage d'un Thermocouple (2002).
- [54] Dictionnaire, Encyclopédique (2000).
- [55] J.PH.PEREZ."Thermodynamique, fondement et applications", tome2, (1993).
- [56] Eric Devin "Technique de l'ingénieur", R.2594,"Couple thermoélectriques" (2001).
- [57] Chauvin Arnoux,"Étalonnage ", pour assurer votre qualité, maîtrisez votre température, Institut National de Métrologie (INM), (2001).
- [58] Jacques Rogez, Jean Le Cozes,"Technique de l'ingénieur", R.2520,"Étalonnage et vérification des thermomètres" (2001).
- [59] Moser (A.),-*Bull.BNM*, n°50, P.39 (1982).
- [60] Durieux (M.), Astorov (D.N.), KEMP (W.R.G) et Swenson (C.A.)," The derivation developpement of the 1976 provisional 0.5 to 30K temperature scale ", *Metrologia*, 15, P.57- 63(1979).
- [61] Suhas V. Patankar, «Numerical heat transfer and fluid flow. » Professor of Mechanical Engineering University of Minnesota (1979).
- [62] "Température et grandeurs thermiques", *Revue française de métrologie* n°7, volume-3 (2006).
- [63] S.Fourrez, G.Bailleul, R.Morice, G.Machin," Étalonnage industriel des couples Thermoélectriques type S, B et C par comparaison a des cellules eutectiques métal-carbone : Intérêt et perspective." (2004).
- [64] Bernhard Wunderlich," The tribulations and successes on the road from DSC to TMDSC in the 20th centry the prospects for the 21st century". *Journal of Thermal analysis and calorimetry* ,Vol.78 (2004) 7-31.
-
-