

# **Analyses Thermiques en Science des Matériaux**

---

**POLYTECH PARIS UPMC  
Université Pierre et Marie Curie**

**Filière Matériaux (MTX3)**

**christian.bonhomme@upmc.fr**

## Mots clés

---

### Caractérisation (s) !

### Analyses thermiques :

- thermogravimétrie
- thermique différentielle
- dilatométrie

### Applications :

- science des matériaux
- matériaux géologiques...

## **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

---

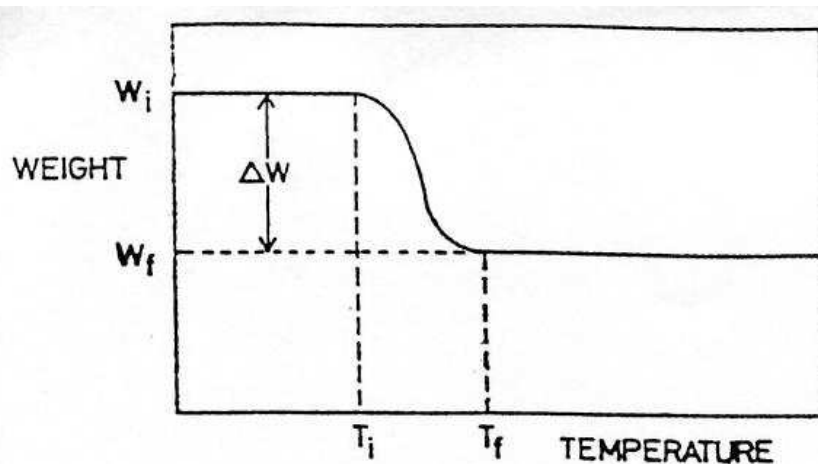
**or thermogravimetric analysis (TGA)**

**➔ « mesure de la variation de la masse d'un échantillon  
en fonction de la température ou du temps »**

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

---

échantillonnage : quelques milligrammes de produit, rampe constante : en général entre 1 et 20°C.min<sup>-1</sup>



Thermogramme schématisé d'une réaction de décomposition en une seule étape.

- masse constante  $W_i$  jusqu'à la température de début de décomposition  $T_i$
- conditions dynamiques : la décomposition se produit sur une gamme de température  $T_i$  à  $T_f$
- pour  $T > T_f$ , la masse est  $W_f$

## Analyse thermogravimétrique (ATG)

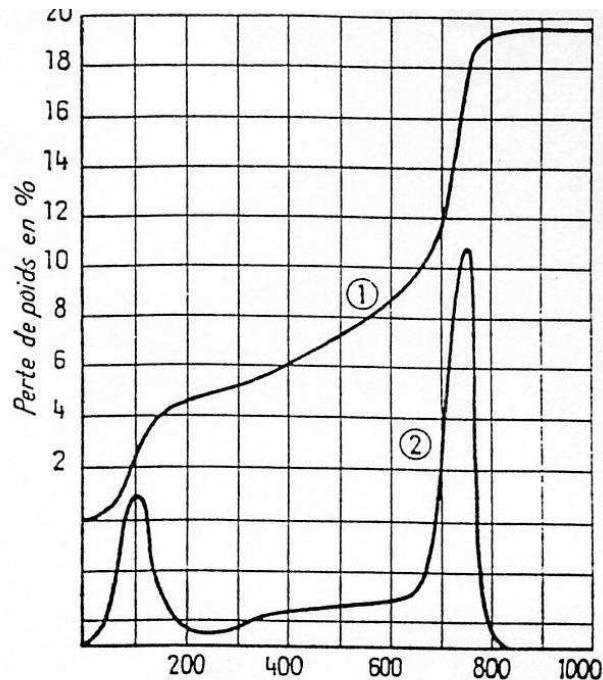
---

$W_i$ ,  $W_f$  et  $\Delta W$  sont des propriétés fondamentales de l'échantillon ...

... mais :  $T_i$  et  $T_f$  dépendent de la rampe de chauffe, de la nature du solide (taille des particules ... ), de l'atmosphère (...)

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

utilisation de la courbe dérivée (pour une meilleure interprétation) :



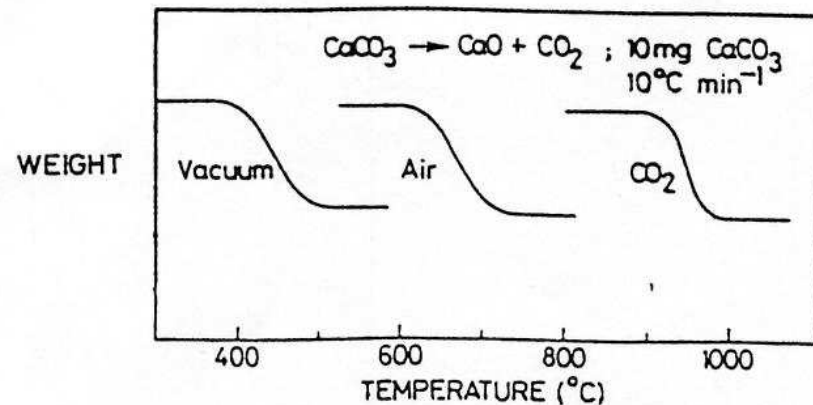
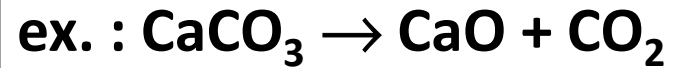
Courbes de déshydratation d'un produit :

- (1) Courbe primitive : perte de poids  $\Delta p = f(T)$
- (2) Courbe dérivée :  $\Delta p / \Delta T = f(T)$

- mesures précises des T de début et de fin des pertes de masse

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

influence de « l'atmosphère » :



Thermogrammes de décomposition du carbonate de calcium, sous différentes atmosphères.

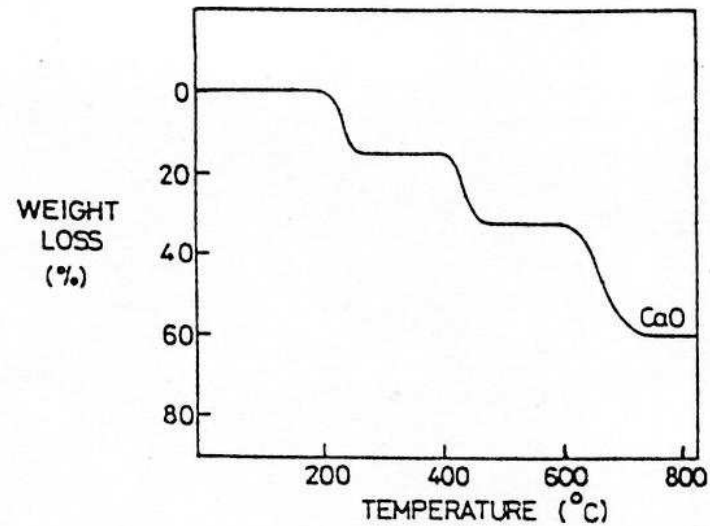
- sous vide : décomposition complète vers 500°C ...
- sous 1 atm. de CO<sub>2</sub> : début de décomposition vers 900°C ...

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

---

décomposition « par étapes » :

ex. : décomposition de l'oxalate de calcium hydraté



- voir exercice en TD ...

Courbe d'analyse thermogravimétrique d'un oxalate de calcium hydraté.



# Analyse thermogravimétrique (ATG)

---

## différents types de molécules d'eau :

- eau d'adsorption → molécules H<sub>2</sub>O adsorbées à la surface (pas de rapport avec la constitution du minéral)
- eau « zéolithique » → insérée entre les feuillets ou dans les « cavités » de la structure cristalline (ne fait pas partie du réseau)
- eau de cristallisation : participe à la structure du cristal (ex.: gypse, CaSO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O)
- eau de constitution : les groupements OH appartiennent à la structure :  
2 OH → H<sub>2</sub>O + O

## Analyse Thermique Différentielle (ATD)

---

or **Differential Thermal Analysis (DTA)**

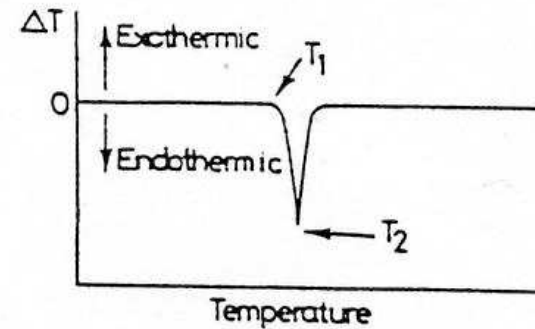
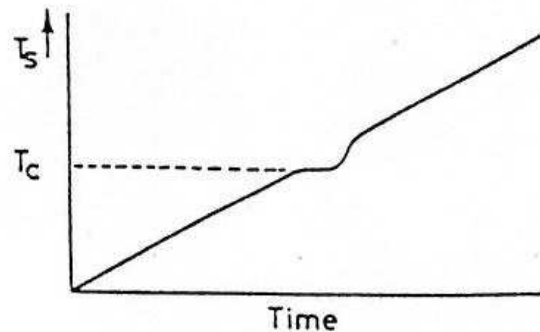
« comparaison de la température  $T$  d'un échantillon avec celle d'une référence inerte, en fonction de la température »

- température identique tant qu'il n'y a pas d'évènement thermique ...
- si phénomènes endo- ou exothermiques → on mesure une différence de température !

# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

---

mesure directe ou différentielle ?



- (a) Mesure directe de la température d'un échantillon, au cours du chauffage.
- (b) Courbe différentielle, par rapport à une référence inerte.

$$T = f(\text{temps})$$

$$\Delta T = f(T)$$

échantillonnage : quelques milligrammes de composé

## Analyse Thermique Différentielle (ATD)

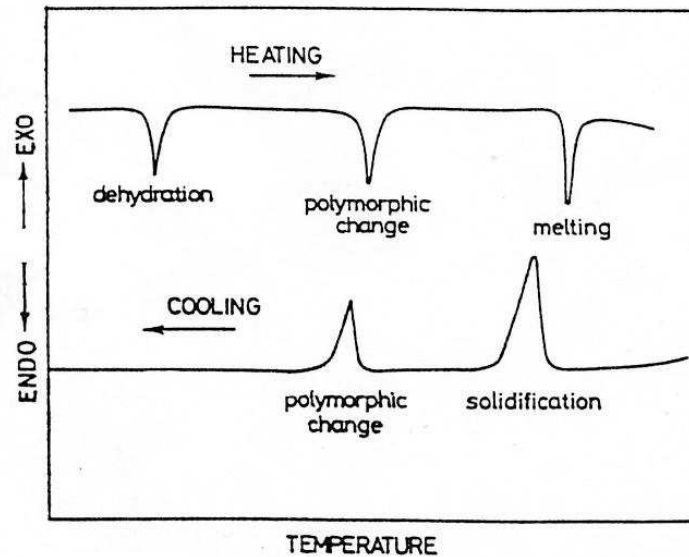
---

quantification des mesures des valeurs d'enthalpie : *a priori* possible en calibrant très précisément les appareils d'ATD...

**en général** : on utilise la DSC (Differential Scanning Calorimetry) → échantillon et référence sont maintenus à la même T durant le chauffage et l'on mesure la quantité de chaleur nécessaire pour que les 2 échantillons restent à la même température !

# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

différentiation entre phénomènes réversibles (fusion/solidification) et irréversibles (décompositions)



ATD schématiques de phénomènes réversibles et irréversibles.

- hystérèse (légère ici) : fonction du composé, des conditions d'enregistrement...

# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

---

en général :

**FUSION** → endo

**SOLIDIFICATION** → exo

**CRISTALLISATION** → exo

...



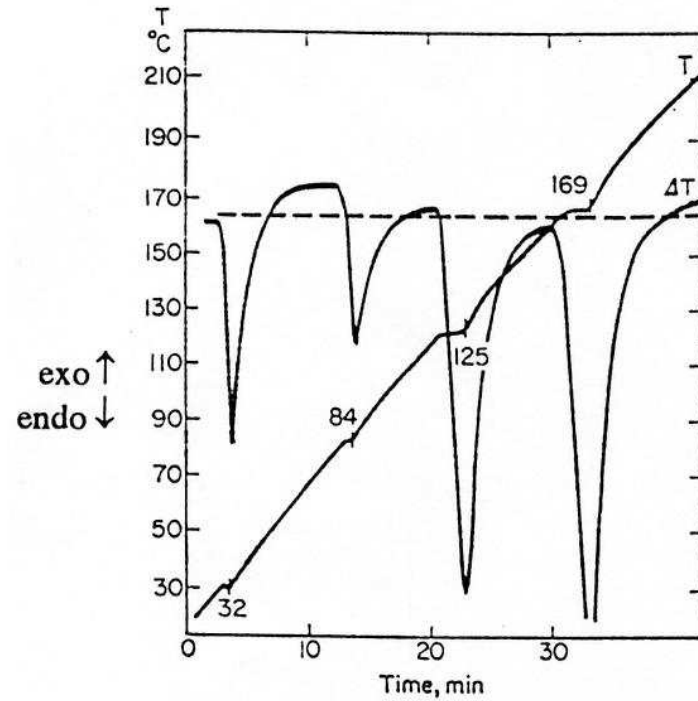
**attention à la « superposition » d'évènements thermiques !**

**→ voir TD ...**

# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

transitions polymorphiques (endo)

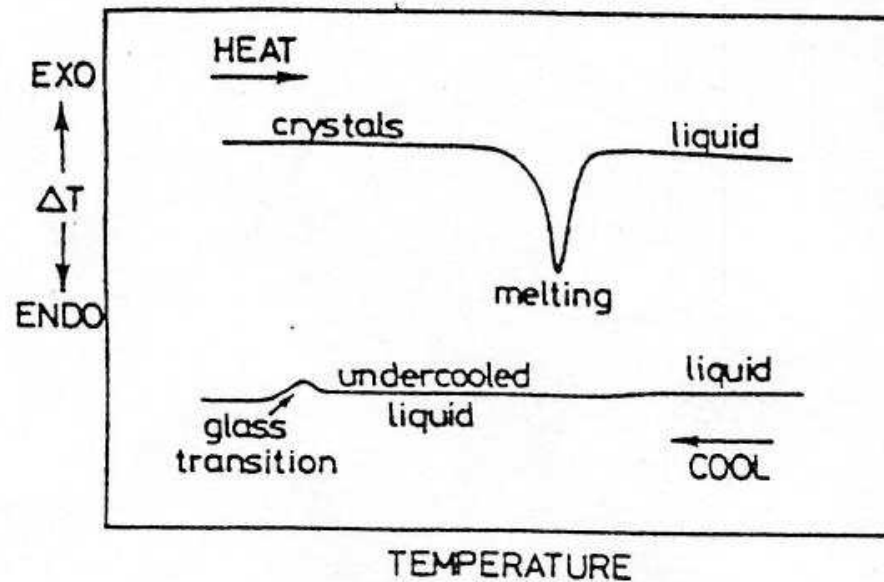
ex.:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



ATD du nitrate d'ammonium.

# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

**hystérèse large au refroidissement : trempe et obtention d'un verre**

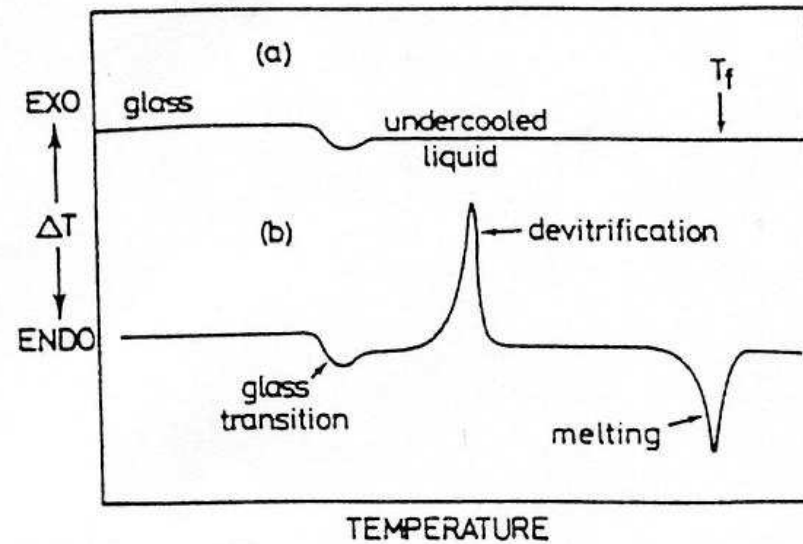


ATD de fusion d'un cristal avec large hystérèse au refroidissement : obtention d'un verre.



# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

## dévitrication d'un verre



ATD (a) d'un verre qui ne fond pas et ne présente  
pas de transition vitreuse ; (b) d'un verre qui se dévitricie à  $T > T_g$ .

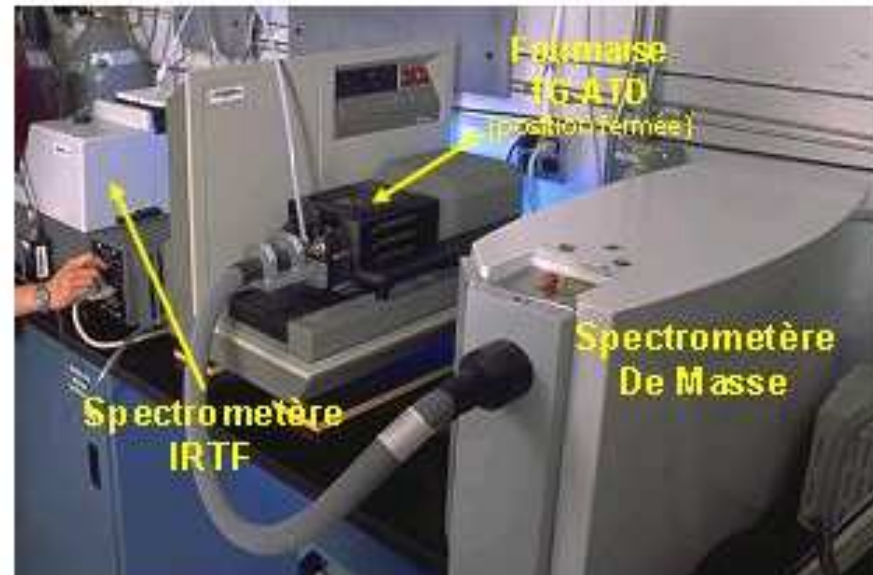
# Analyse Thermique Différentielle (ATD)

**couplage avec : spectroscopie IR, spectrométrie de masse ...**



Analyseur thermique ATG/ATD simultanées

Analyseur thermique SETARAM, modèle Setsys Evolution 12, 2005 (20-1000°C)  
couplé à un spectromètre de masse PFEIFFER, modèle Omnistar, 2006 (1-200 uma).



## Dilatométrie

---

mesure de la variation d'une dimension d'un échantillon en fonction de la température



# **Analyses Thermiques en Science des Matériaux**

## **– TRAVAUX DIRIGES –**

---

**POLYTECH PARIS UPMC**  
**Université Pierre et Marie Curie**

**Filière Matériaux (MTX3)**

**christian.bonhomme@upmc.fr**

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

---

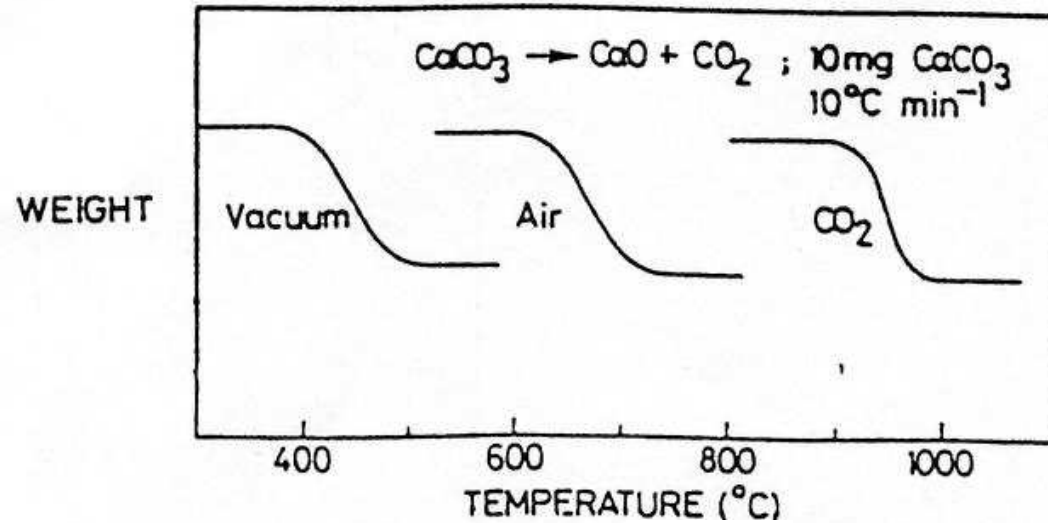


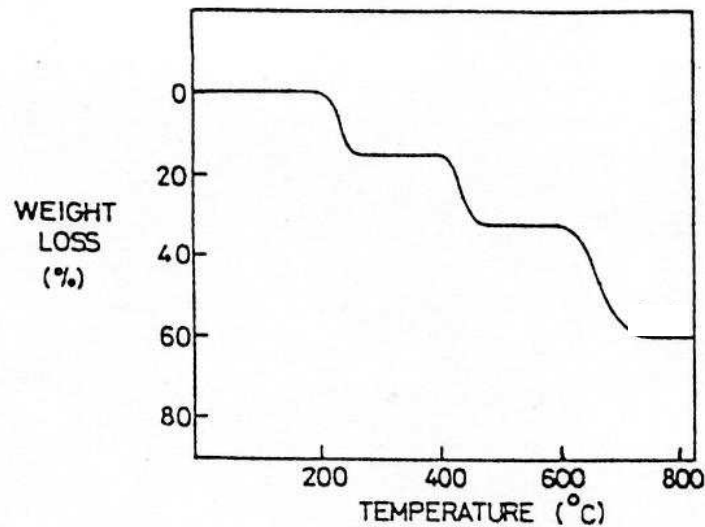
Fig. 1. Thermogrammes de décomposition du carbonate de calcium, sous différentes atmosphères.



Commenter ...

# Analyse thermogravimétrique (ATG)

- 1) La courbe d'analyse thermogravimétrique d'un oxalate de calcium hydraté ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_n\text{H}_2\text{O}$ ) est présentée sur la Figure 1. Sachant que les pertes de masse successives sont de 12,3%, 19,2% et 30,1%, donner la composition de l'oxalate ainsi que les intermédiaires obtenus.
- 2) Sachant que l'oxalate de zinc se décompose directement en oxyde, donner l'allure de la courbe d'analyse thermogravimétrique correspondante.



données :  $M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Fig. 1. Courbe d'analyse thermogravimétrique d'un oxalate de calcium hydraté.

## Analyses thermiques d'un oxalate de fer (II)

---

### Analyses thermiques d'un oxalate de fer (II) (voir figures, en feuille annexe)

On a enregistré les courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle d'un oxalate de fer hydraté (Figure 1), sous différentes atmosphères : sous balayage d'azote (a), d'oxygène (b) et d'air.

#### I) Analyse des courbes sous azote

La perte de masse totale jusqu'à 420°C est de 60 % : 20 % jusqu'à 250°C puis 40 % jusqu'à 420°C.

- Quel est le produit obtenu après chauffage à 420°C sous azote ?
- Quelle est la formule brute du composé de départ ?
- A quoi peut-on attribuer les deux pertes de masse successives ? Justifier votre réponse par le calcul.
- Q'observe-t-on sur la courbe d'ATD ?

#### II) Comparaison des courbes sous différentes atmosphères

- Quelle différence majeure observe-t-on sur les thermogravimétries enregistrées d'une part sous N<sub>2</sub> et d'autre part sous O<sub>2</sub> ?
- Même question pour les différences observées sur les courbes d'ATD. Commenter.
- La perte de masse totale est 55,6 % sous O<sub>2</sub> alors qu'elle est de 60 % sous N<sub>2</sub>. Quel est le produit obtenu ? Comment expliquer la différence de perte de masse dans les deux cas ?
- Sous air, la perte de masse est un peu plus importante que sous oxygène (de l'ordre de 1 %). Pourquoi ? Quel type d'oxyde obtient-on en fin d'expérience ?
- Lors de l'enregistrement de la courbe sous balayage d'azote, on observe entre 420°C et 1000°C une légère augmentation de la masse (environ 3 %). A quoi peut-être dû ce phénomène ?

Données : Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : M<sub>H</sub> = 1, M<sub>C</sub> = 12, M<sub>O</sub> = 16, M<sub>Fe</sub> = 56

# Analyses thermiques d'un oxalate de fer (II) - Annexe

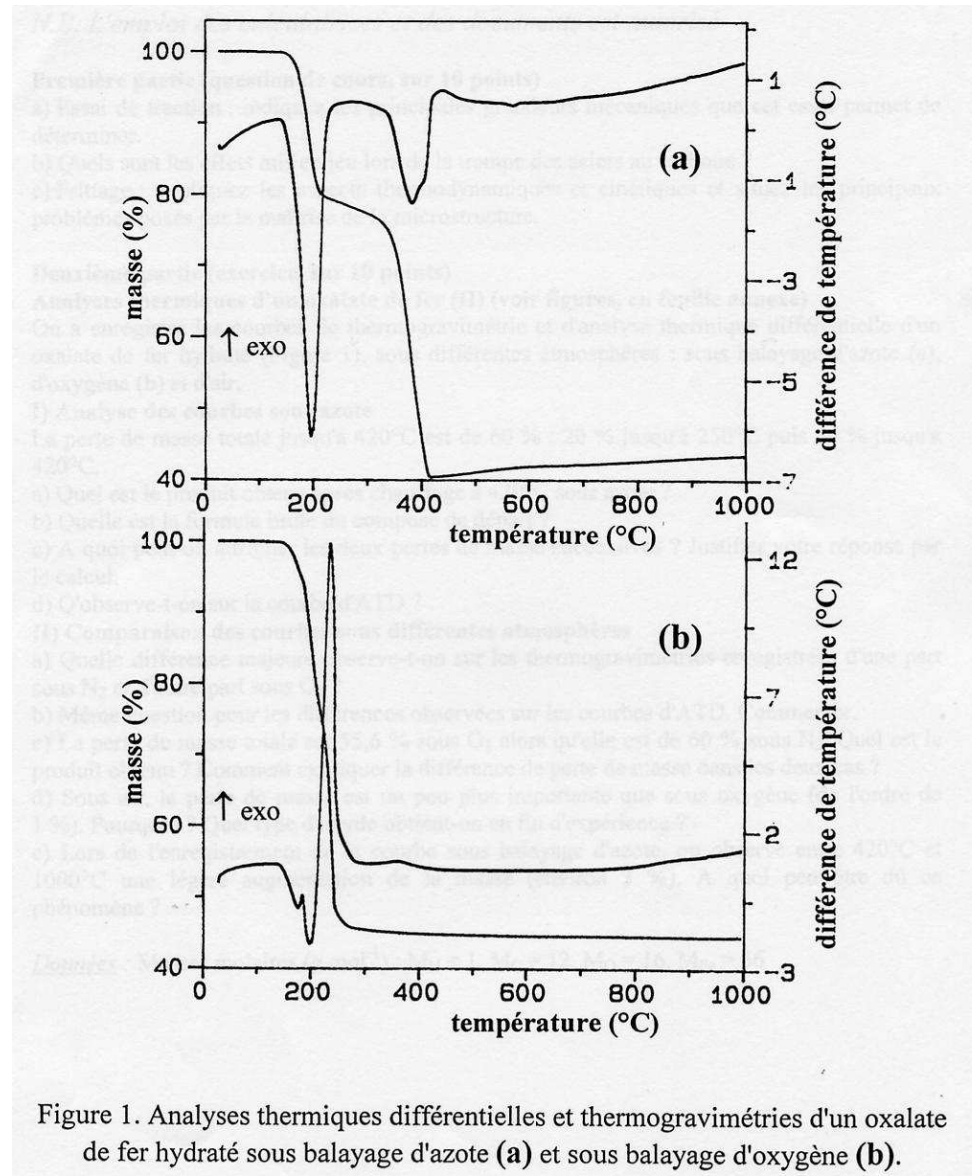
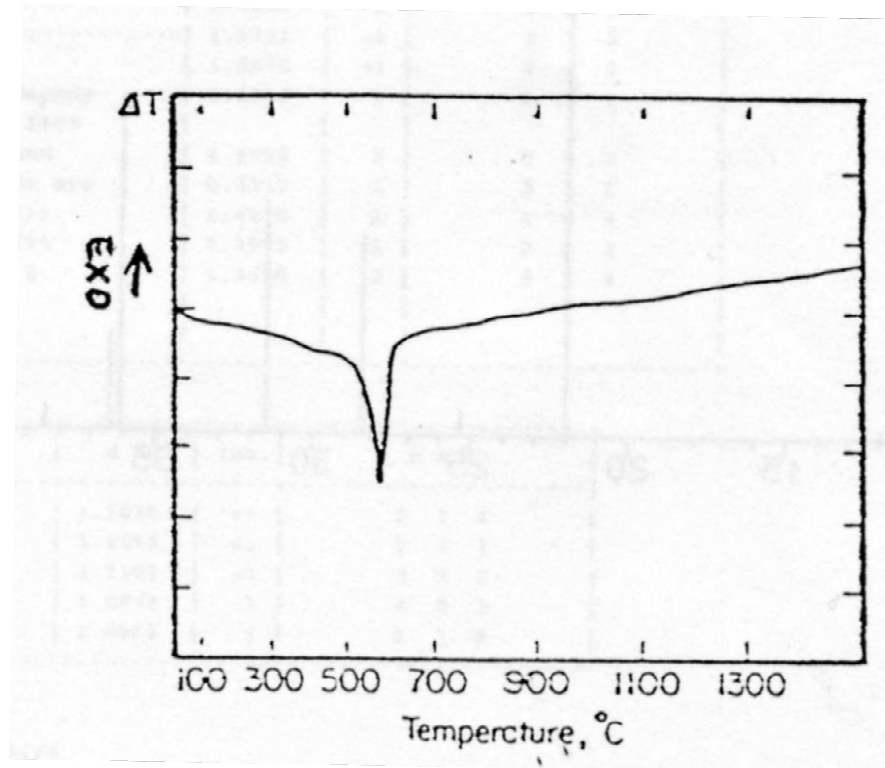


Figure 1. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétries d'un oxalate de fer hydraté sous balayage d'azote (a) et sous balayage d'oxygène (b).



# Analyse thermique du quartz

---



**Commenter ...**

# Analyse thermique différentielle

1) L'ATD d'un mélange équimolaire de carbonate de magnésium et de chaux est représentée sur la Figure 6. Sachant qu'une décomposition partielle de  $\text{MgCO}_3$  permet la formation de carbonate de calcium, interpréter les phénomènes observés.

2) Que remarque-t-on sur l'ATD de la *dolomite*  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (Figure 7) ?

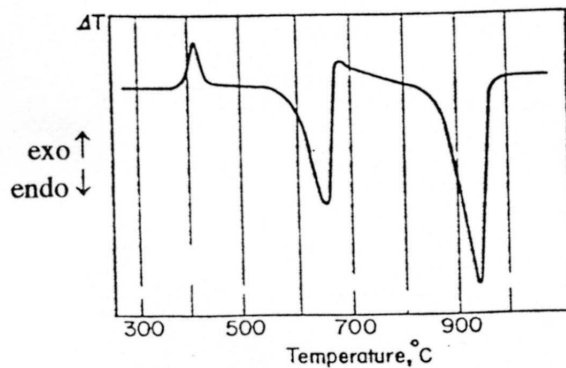


Fig. 6. ATD d'un mélange équimolaire de magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ) et d'oxyde de calcium.

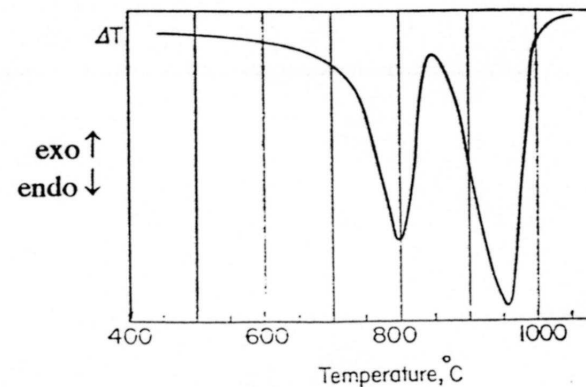


Fig. 7. ATD de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

# Analyse thermique différentielle

- 1) La courbe d'ATD du nitrate d'ammonium est présentée sur la Figure 2. On sait que ce composé fond à  $T = 169^\circ\text{C}$ . Il se décompose vers  $T \approx 210^\circ\text{C}$ . Interpréter cette courbe. A votre avis, quelle technique complémentaire permettrait de confirmer les résultats obtenus ?
- 2) L'ATD et l'analyse thermogravimétrique de la *kaolinite*  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  sont présentées sur la Figure 3. Interpréter ces résultats. En quoi ces deux analyses sont-elles très complémentaires ?

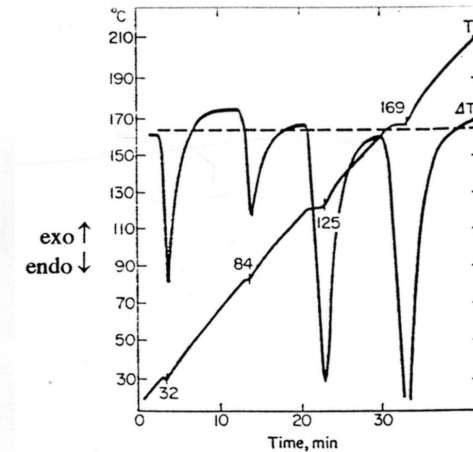


Fig. 2 ATD du nitrate d'ammonium.

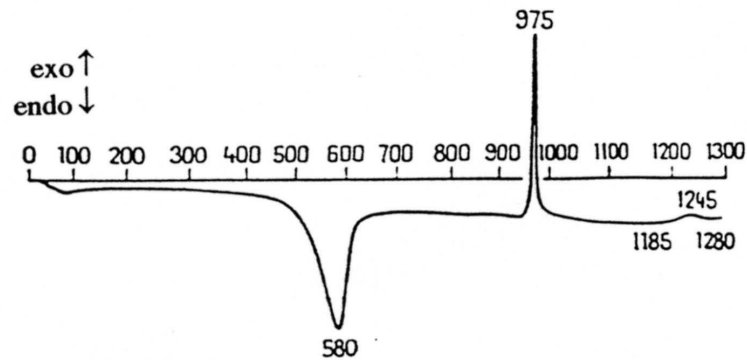
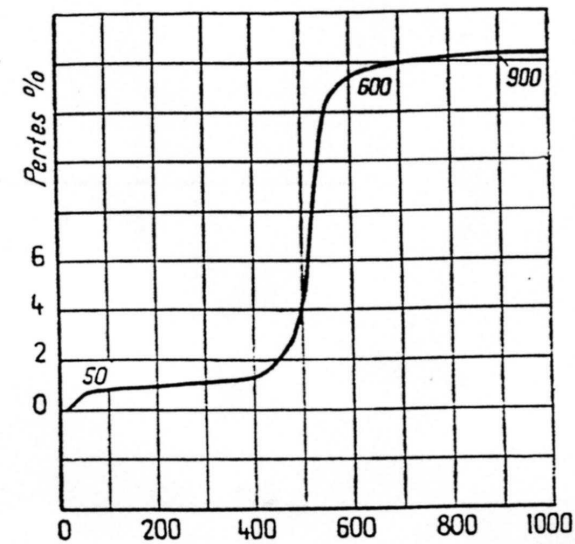


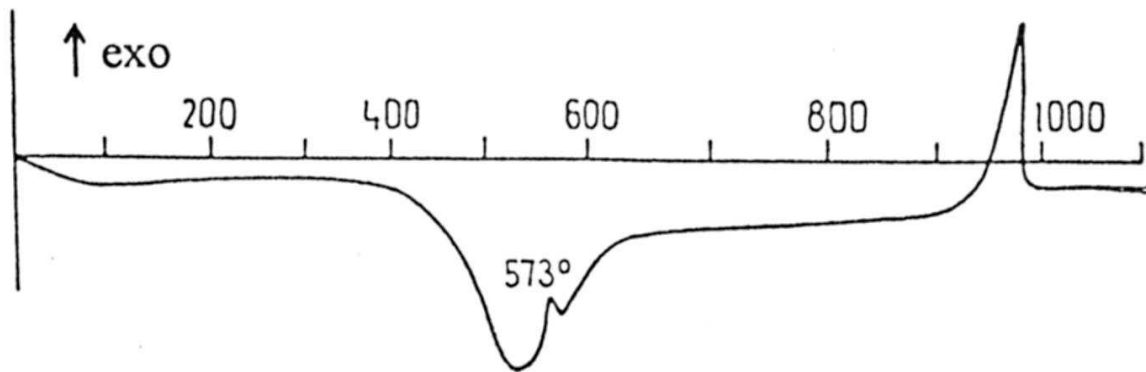
Fig. 3 ATD de la kaolinite



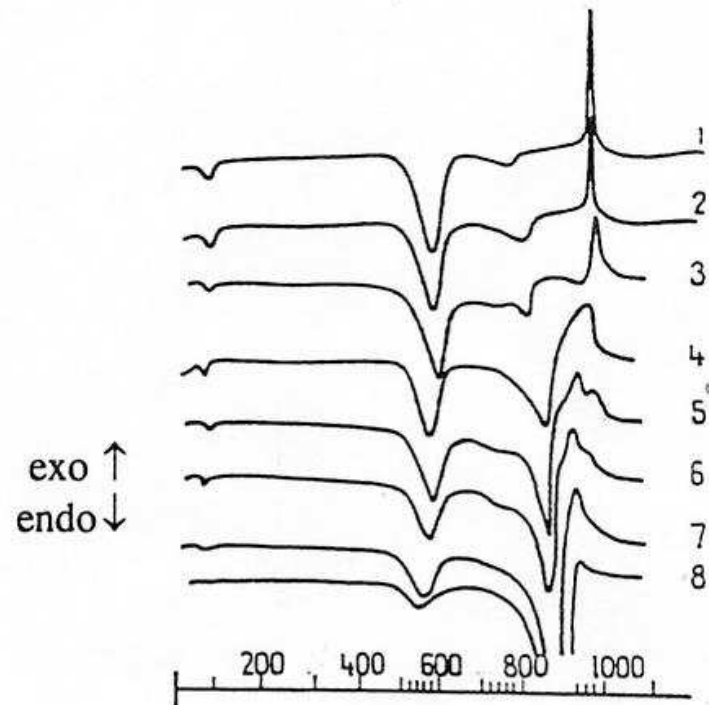
Analyse thermogravimétrique de la kaolinite.

## Analyse thermique différentielle d'un mélange

On donne la courbe d'ATD d'un mélange 50% / 50% de kaolinite et d'une des phases courantes de silice. Commenter les différents phénomènes et préciser en particulier le(s) phénomène(s) relié(s) à l'évolution thermique de  $\text{SiO}_2$ .



## Analyse thermique différentielle d'un mélange



Analyse thermiques différentielles de mélange de kaolinite et de carbonate de calcium.

- |  |  |
|--|--|
| 1. Kaolin cru 95 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 5 %  | 5. Kaolin cru 60 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 40 % |
| 2. Kaolin cru 90 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 10 % | 6. Kaolin cru 50 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 50 % |
| 3. Kaolin cru 80 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 20 % | 7. Kaolin cru 40 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 60 % |
| 4. Kaolin cru 70 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 30 % | 8. Kaolin cru 20 % $\text{CO}_3\text{Ca}$ précipité 80 % |

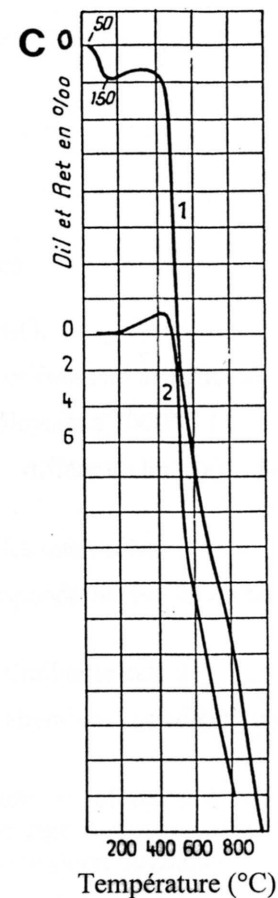
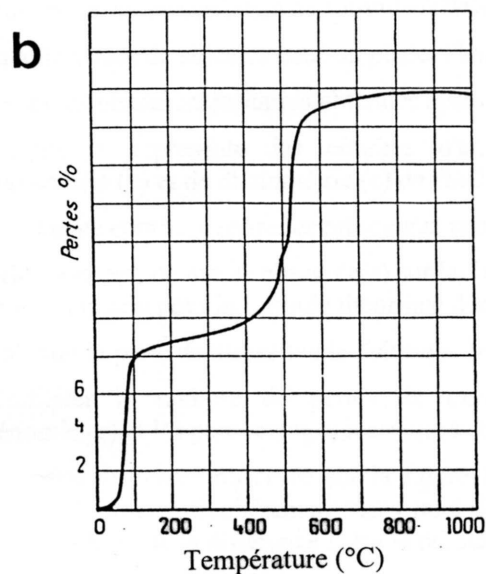
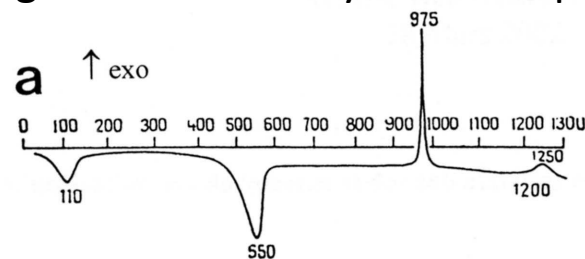


**Commenter ...**

# Analyses thermiques de l'halloysite

l'halloysite  $(\text{OH})_3\text{Al}_2(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

On donne les courbes d'ATD, de TG et de dilatométrie avant et après centrifugation de l'halloysite. Interpréter ces courbes !



courbe 1 : halloysite brute  
courbe 2 : halloysite après centrifugation à 9000 t/min

## Etude du titanate d'aluminium

---

1°) Le diagramme d'équilibre partiel du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  est donné sur la figure 3. Que peut-on en déduire quant à la stabilité du titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ?

2°) On peut synthétiser le titanate d'aluminium et l'utiliser dès la température ambiante. Cet oxyde présente l'avantage de posséder un coefficient de dilatation thermique moyen faible ce qui en fait un composé résistant aux chocs thermiques, car les dilatations différentielles au sein d'une pièce soumise à des gradients de température sont inversement proportionnelles au coefficient de dilatation.

Cette phase est-elle stable / métastable à température ambiante ?

3°) Une des voies de synthèses met en jeu des composés métallo-organiques\* de l'aluminium et du titane en solution alcoolique. Par hydrolyse, ces composés conduisent à des réactions de condensation jusqu'à la formation d'un gel précurseur d'oxydes : par chauffage, ce gel se transforme en oxydes.

La figure 4 représente les courbes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie d'un gel précurseur de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (rapport  $\text{Al/Ti} = 1$ ). La figure 5 représente les diffractogrammes de rayons X de ce gel chauffé à différentes températures, avec les phases cristallines détectées.

Commenter la figure 4.

\*  $\text{Al}(\text{OR})_3$  et  $\text{Ti}(\text{OR}')_4$  avec R et R' groupements organiques aliphatiques.

**N.B.** La formation de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  à partir du rutile (une des phases cristallines de  $\text{TiO}_2$ ) et de l'alumine- $\alpha$  donne lieu à une réaction **endothermique** (augmentation du désordre dans la structure).

# Etude du titanate d'aluminium (suite)

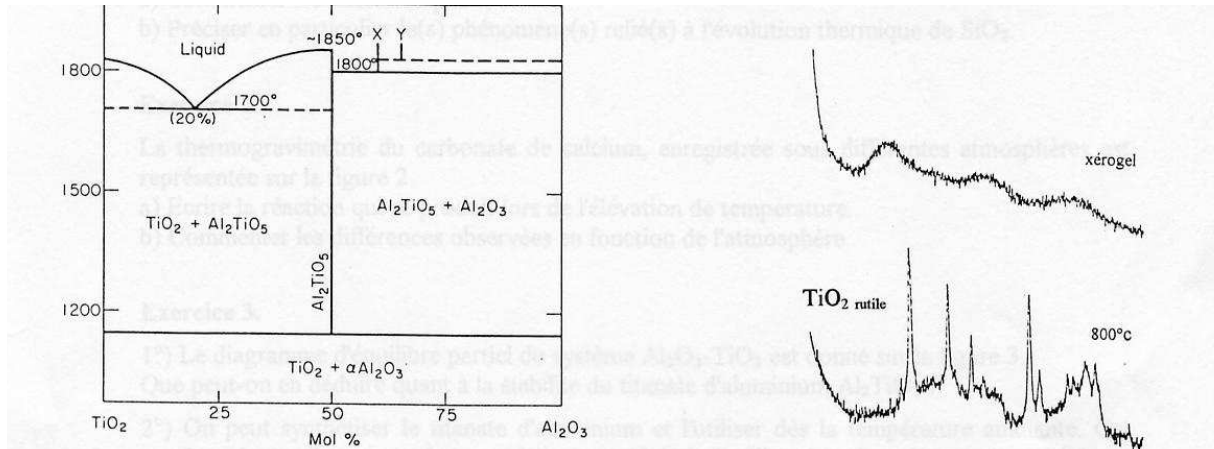


Figure 3. Diagramme d'équilibre partiel du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

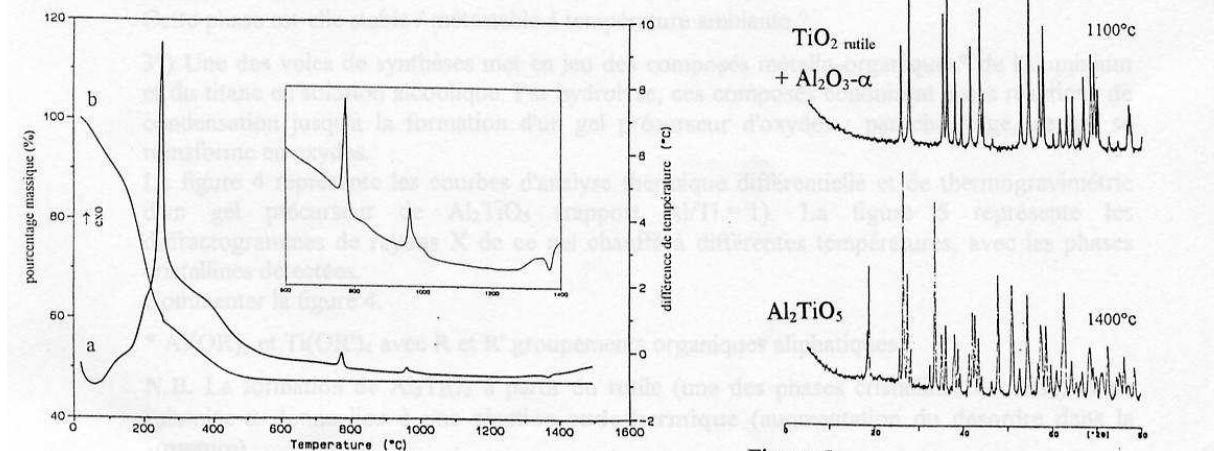


Figure 4. Courbes d'analyses thermique différentielle (a) et thermogravimétrique (b) d'un gel précurseur de titanate d'aluminium.

Figure 5. Evolution des phases cristallines majoritaires détectées par diffraction des rayons X, en fonction de la température.



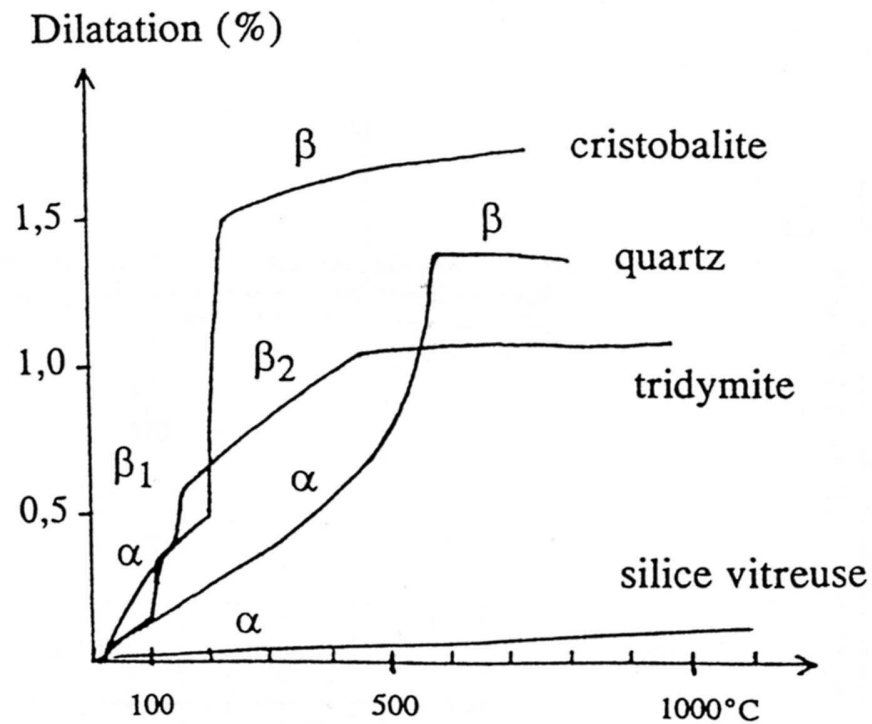


# Dilatométrie

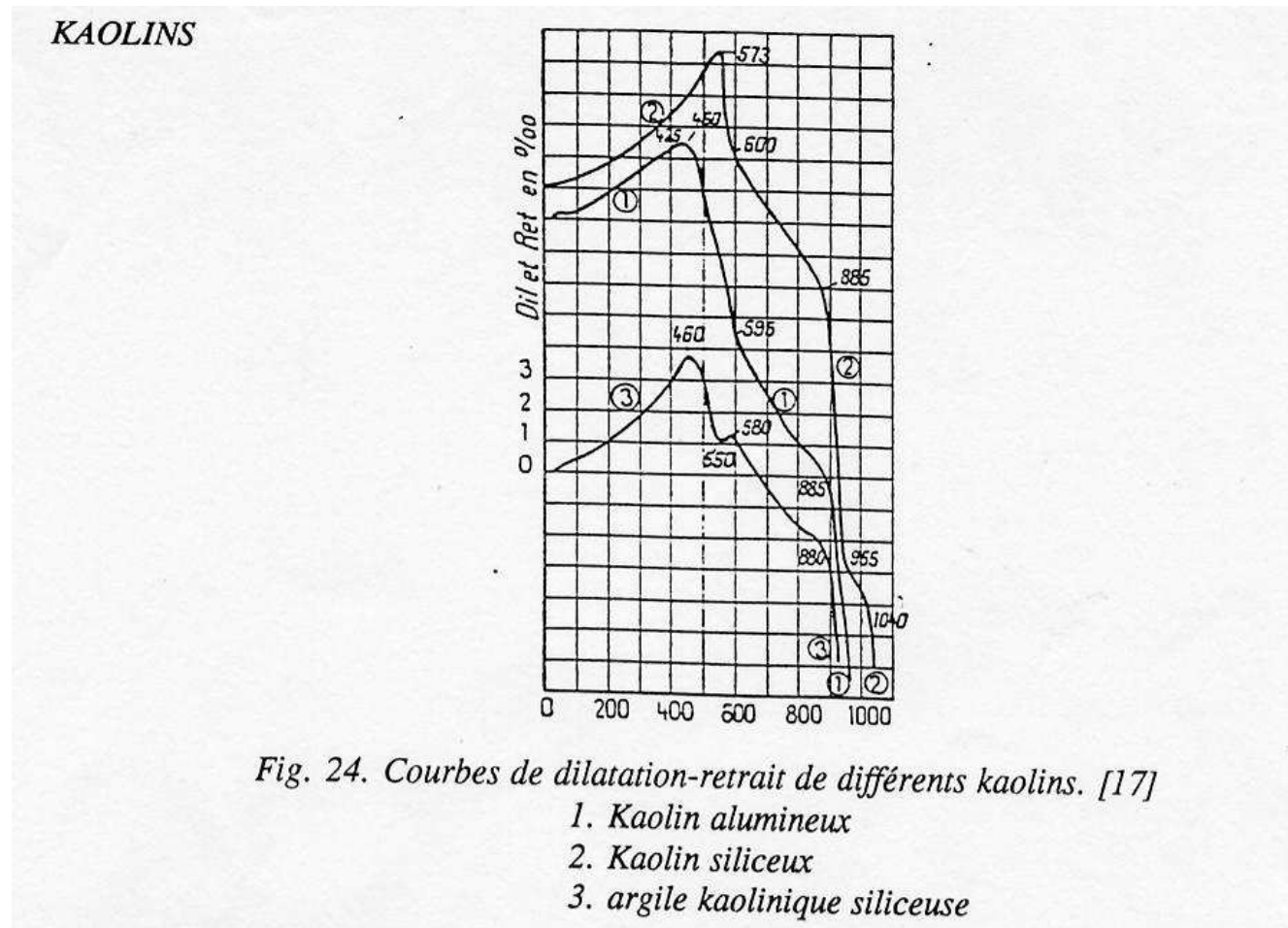
On donne les courbes dilatométriques de différentes variétés de silice.

Commenter en particulier les courbes du verre et de la cristobalite.

Que risque-t-il de se produire si l'on chauffe au rouge sombre un cristal de quartz volumineux ?



# Dilatométrie des kaolins



Commenter ...