



# Calorimétrie & Analyse Thermique Différentielle pour l'étude des verres

*Sophie PAPIN*

Ecole thématique du CNRS

“Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux”

Oléron, Mai 2013



  
**SAINT-GOBAIN**  

---

**RECHERCHE**

# Au programme

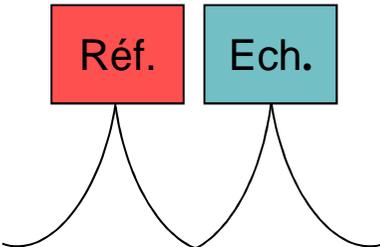
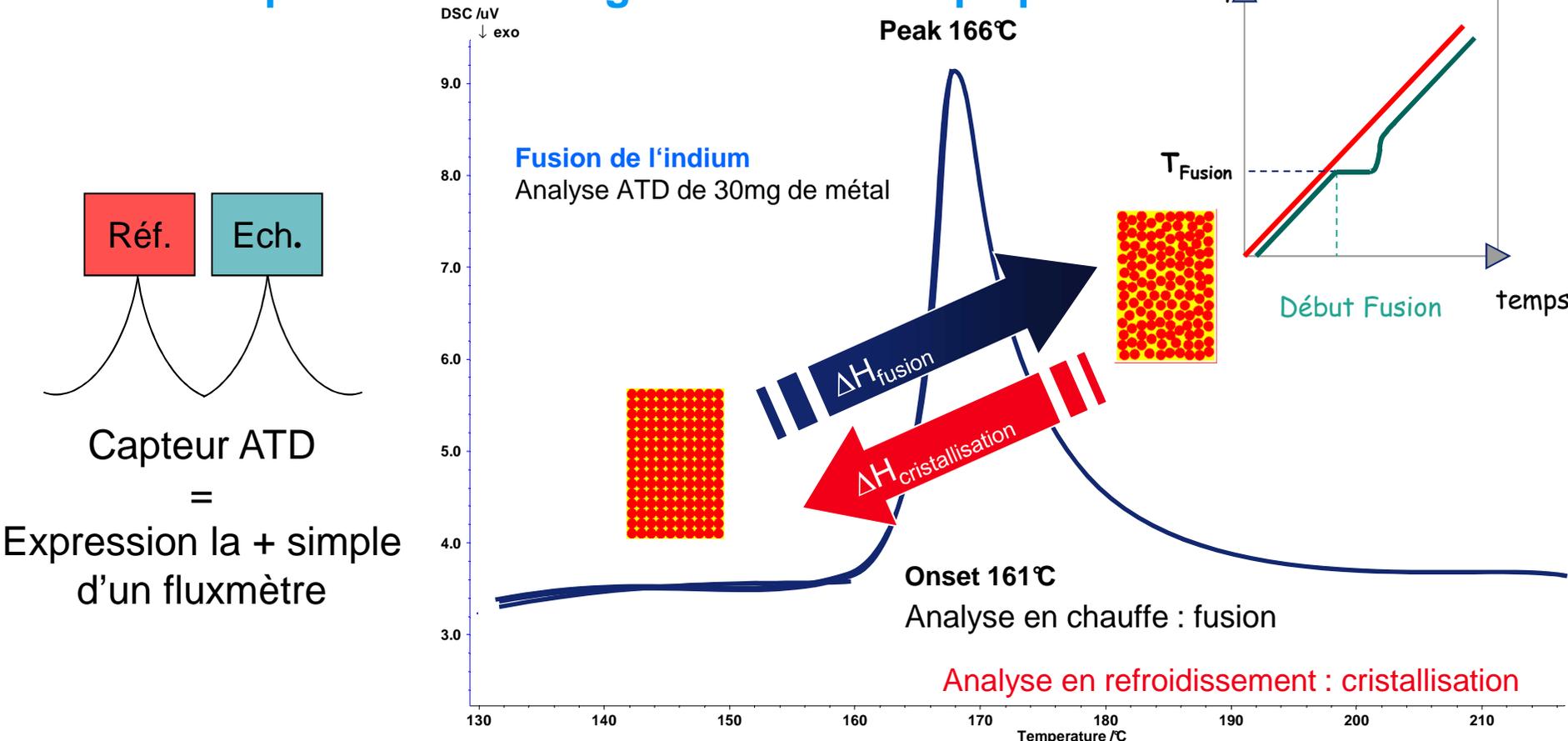
- Analyse Thermique Différentielle, une sonde des états du verre
- Applications
- Apports pour l'étude de la cristallisation
  - Impact granulométrie
  - Impact vitesse de chauffe
- Resituer l'ATD parmi les méthodes calorimétriques
- Augmenter la sensibilité de mesure
  - Evolution des équipements
  - Première clé : l'étalonnage
  - Seconde clé : « Stabilisation »
- Cas spécifique de la transition vitreuse
- Intérêt du couplage & Conclusion

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Analyse Thermique Différentielle - Principe

- Prélever une part de l'énergie thermique (la température) à mesurer
- Exemple : Fusion congruente d'un corps pur



Capteur ATD  
=  
Expression la + simple  
d'un fluxmètre

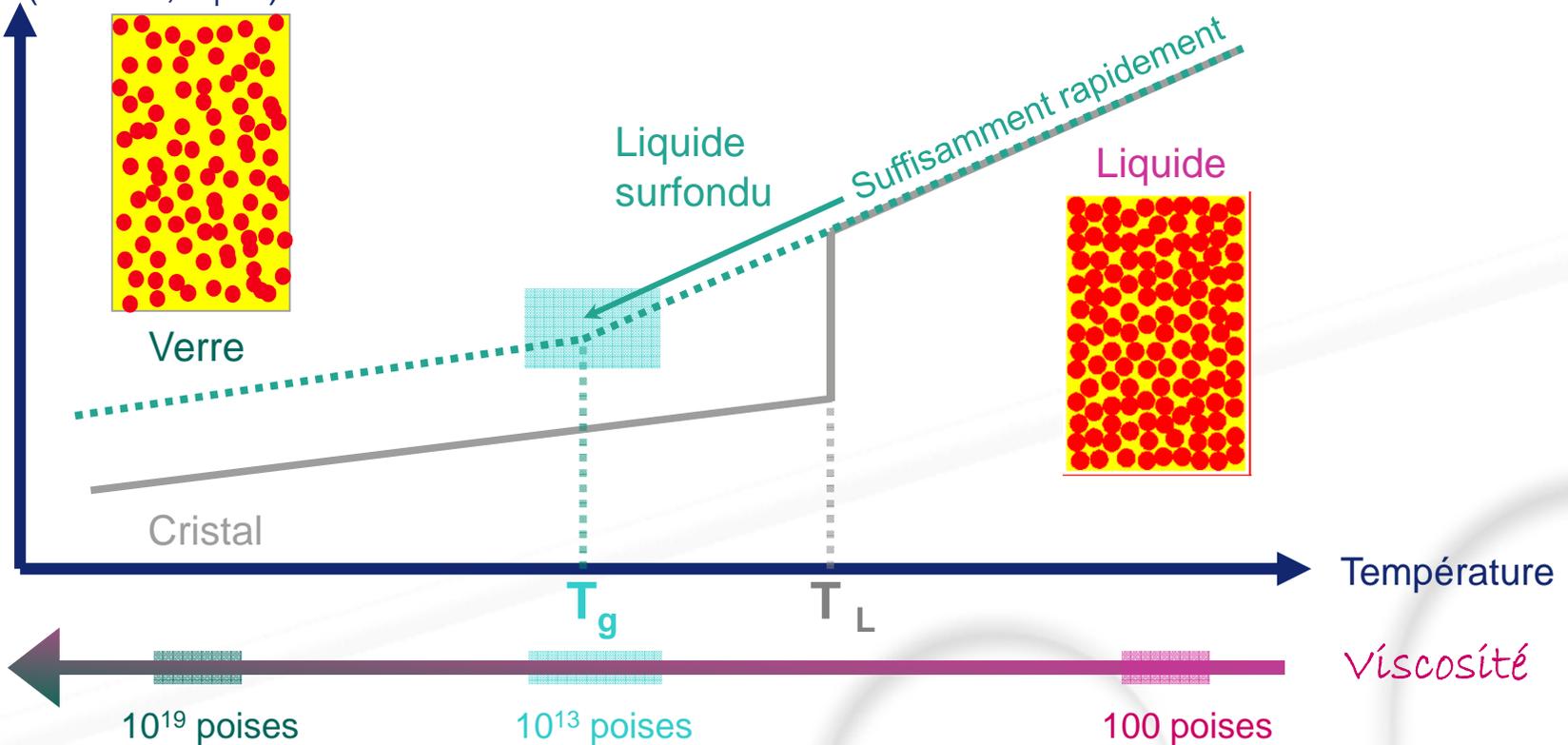
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Analyse Thermique Différentielle - Sonder l'état du verre

Etats thermodynamique et cinétique

Propriété (Volume,  $C_p$ ...)

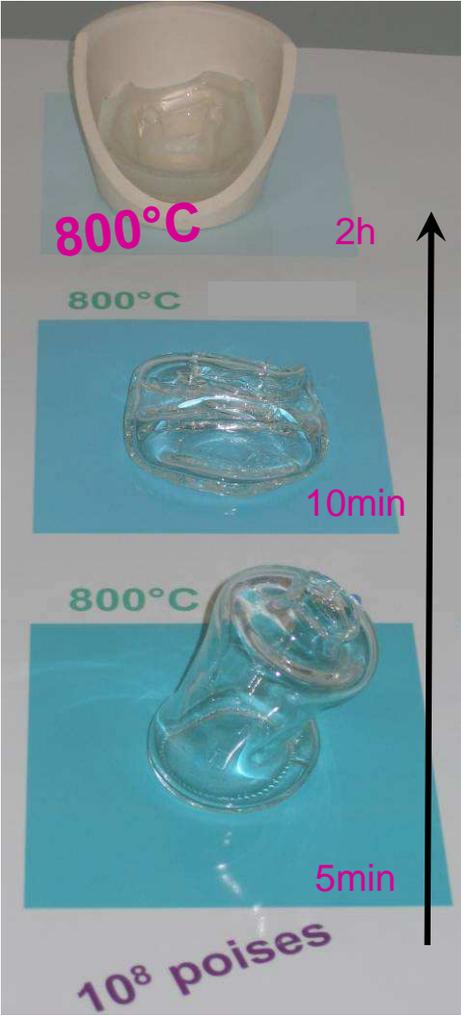


Les 3 états du verre

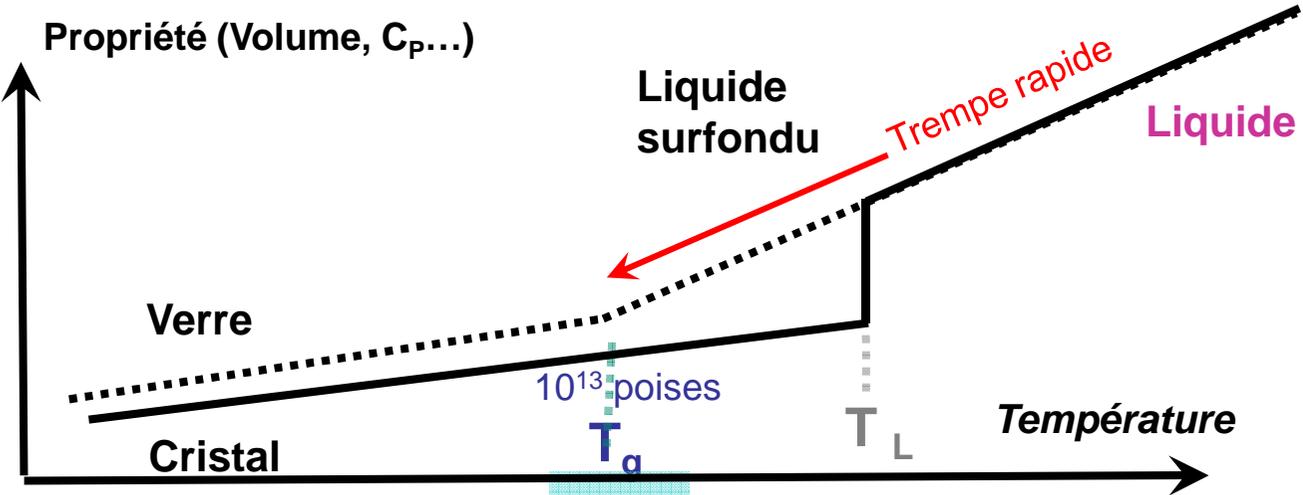
- $T > T_L$  : état liquide
- $T_g < T < T_L$  : état « liquide surfondu »
- $T < T_g$  : état solide non cristallin

# Analyse Thermique Différentielle - Sonder l'état du verre

➡ Cas du verre, ce fameux liquide surfondu

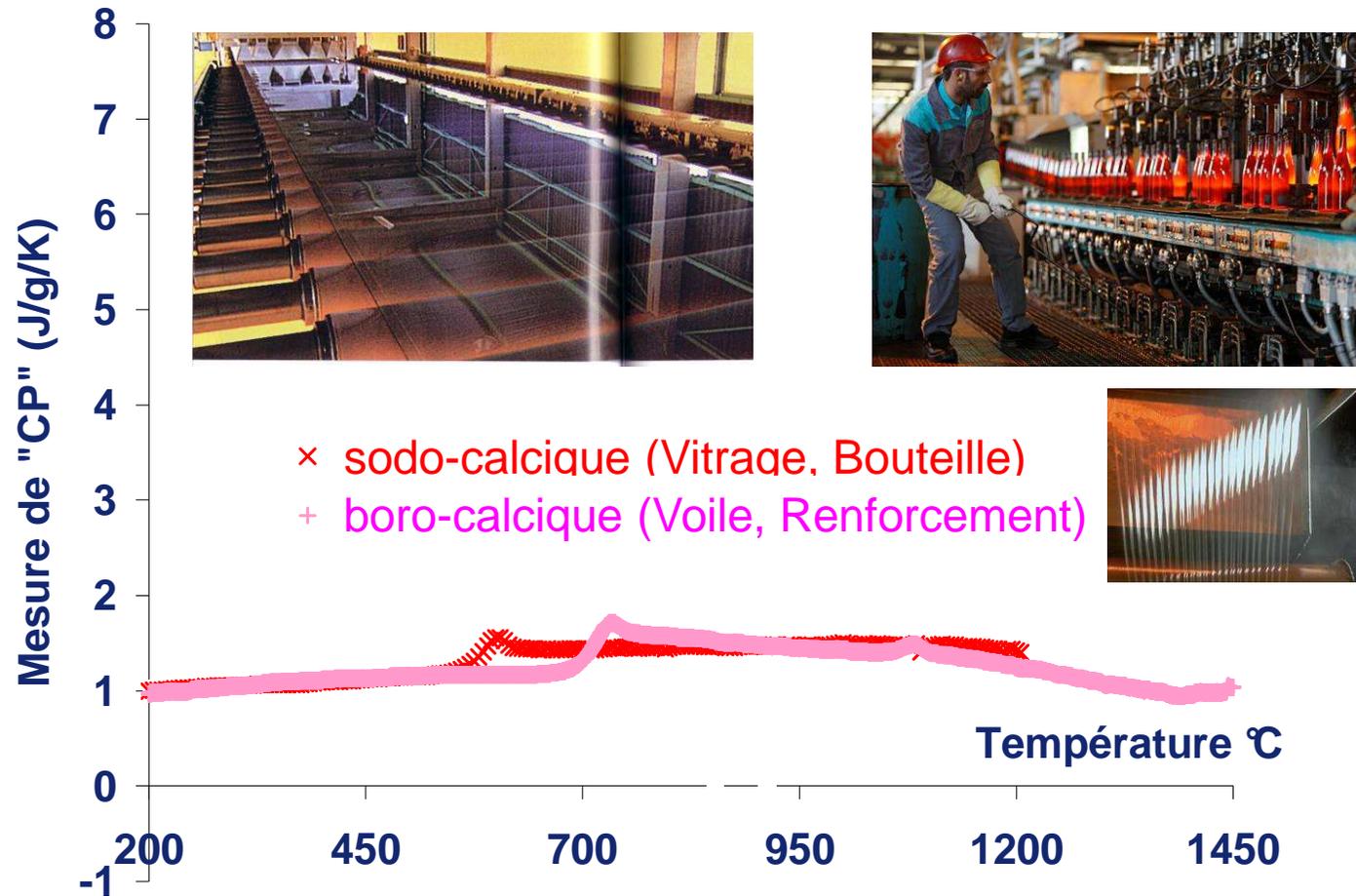


$$T_g < T < \text{Liquidus}$$



# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## ► Détermination des cycles de recuisson



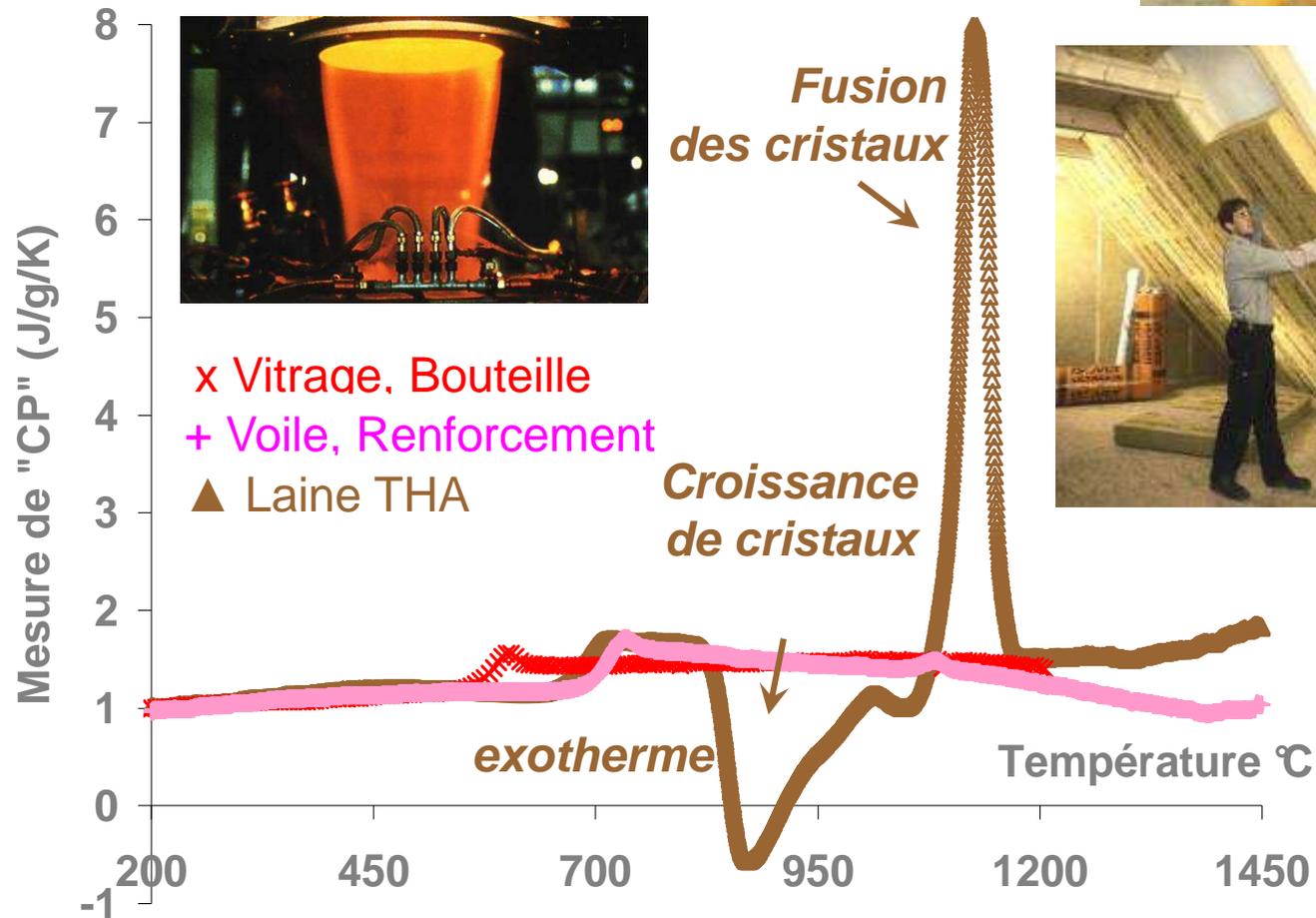
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



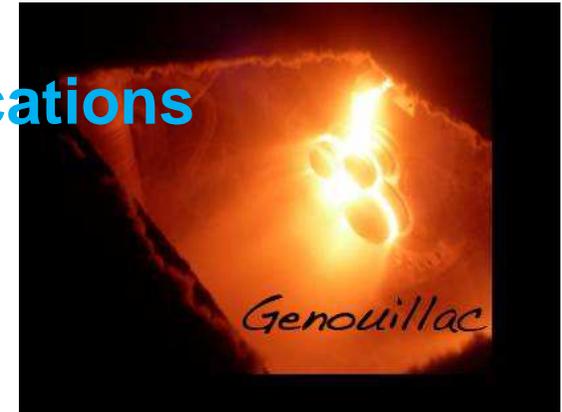
# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## ► Analyse Thermo-Différentielle

- Cas d'un verre sensible à la dévitrification
- Laine d'isolation technique



# Analyse Thermique Différentielle - Applications



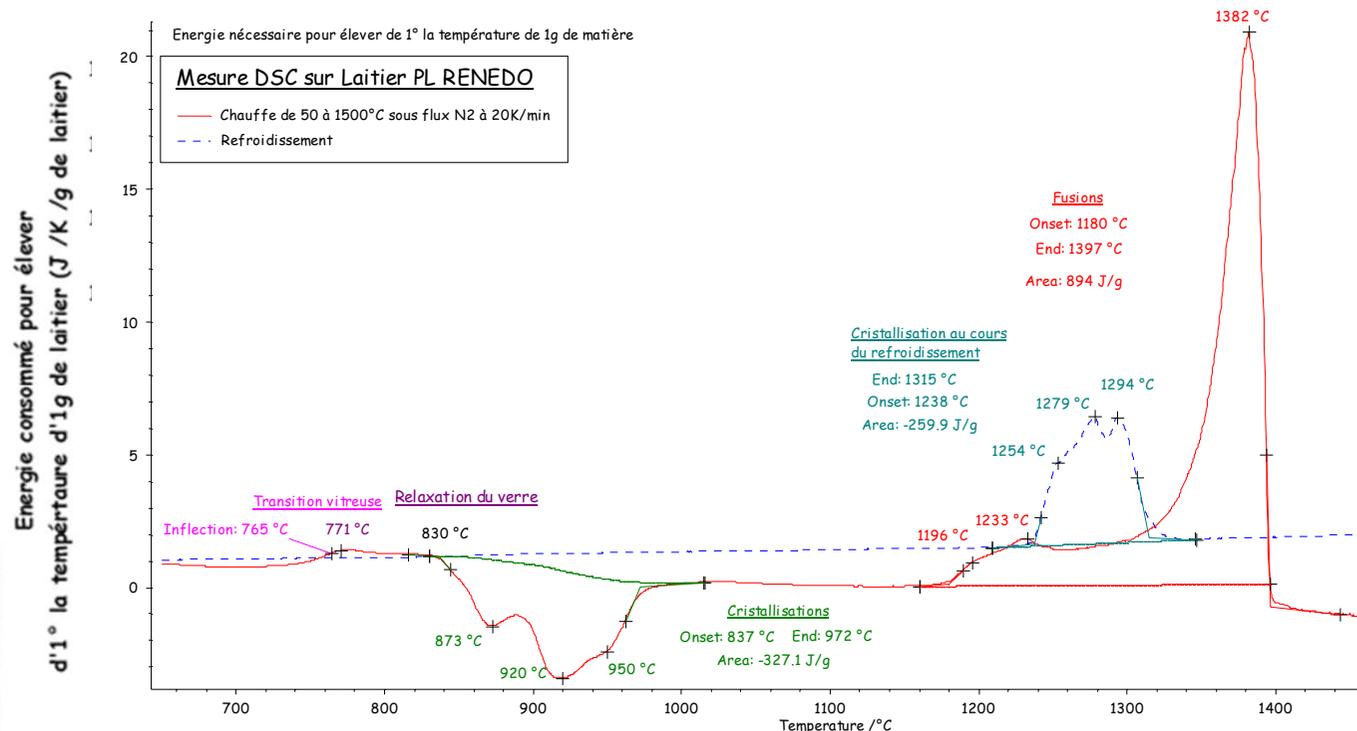
## ► Cas de laitiers de hauts fourneaux

- **Sous(Co)-produit issu de la fabrication de fonte**

*Il provient de la fusion de la gangue du minerai de fer.*

*Il se sépare de la fonte liquide par simple différence de densité.*

- **Un matériau qui peut être intégré dans le mélange vitrifiable**
- **Différentes classifications, par leur mode de transformation**
  - ▶ Laitiers cristallisés
  - ▶ Laitiers granulés



CONFIDENTIAL - Dis



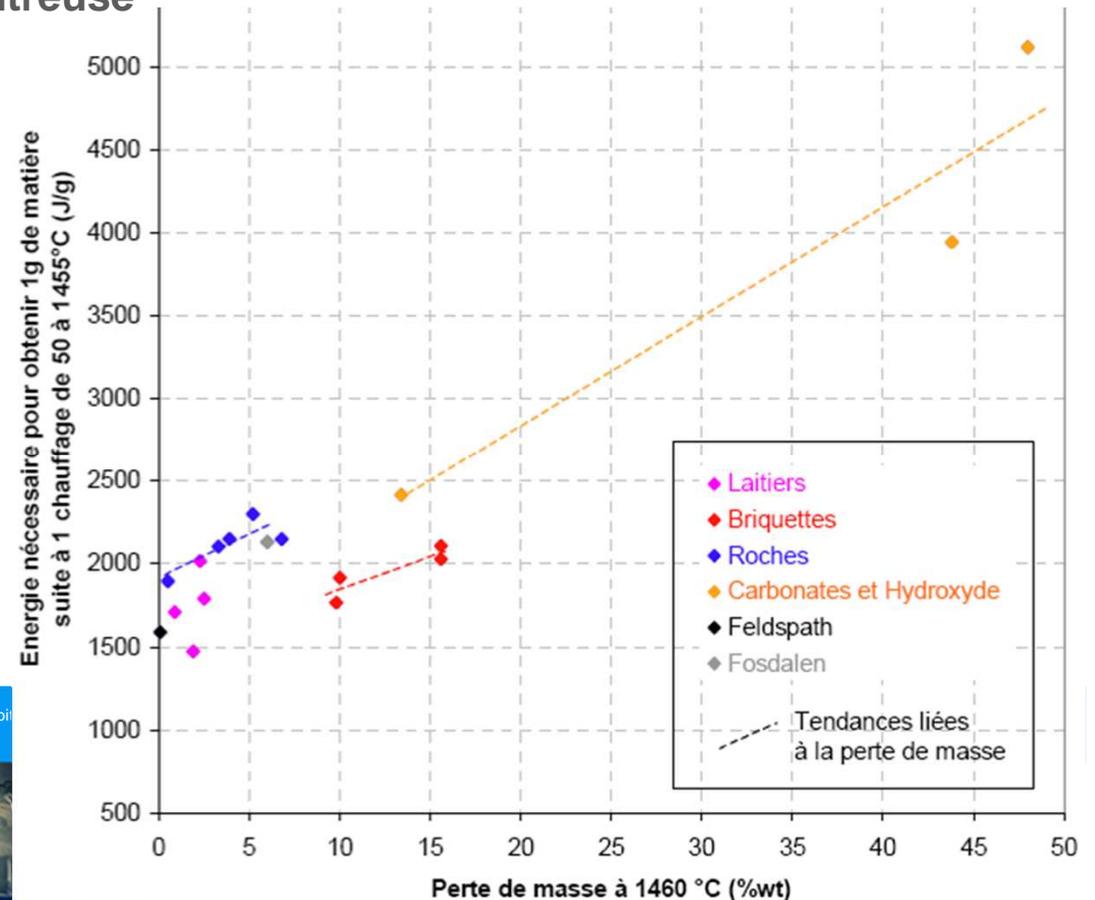
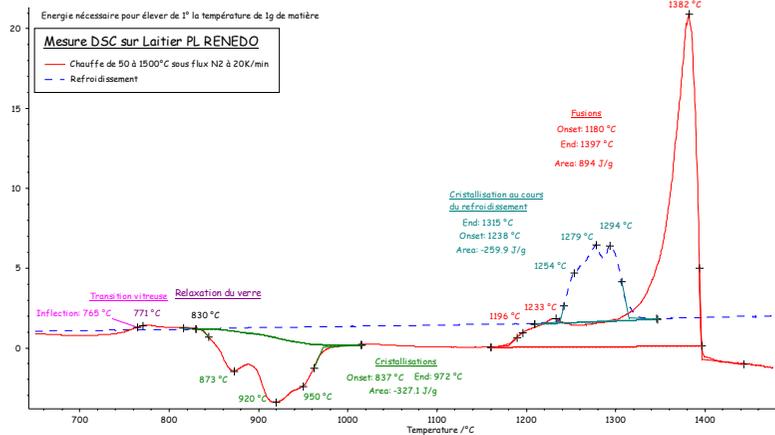
# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## Cas de laitiers de hauts fourneaux

- Laitiers cristallisés
- Laitiers granulés

## Corrélation nette entre la consommation énergétique

- Facteur 1 : Taux de « volatils » des MP (carbonates, hydroxydes, roches ± altérées)
- Facteur 2 : Taux de phase vitreuse



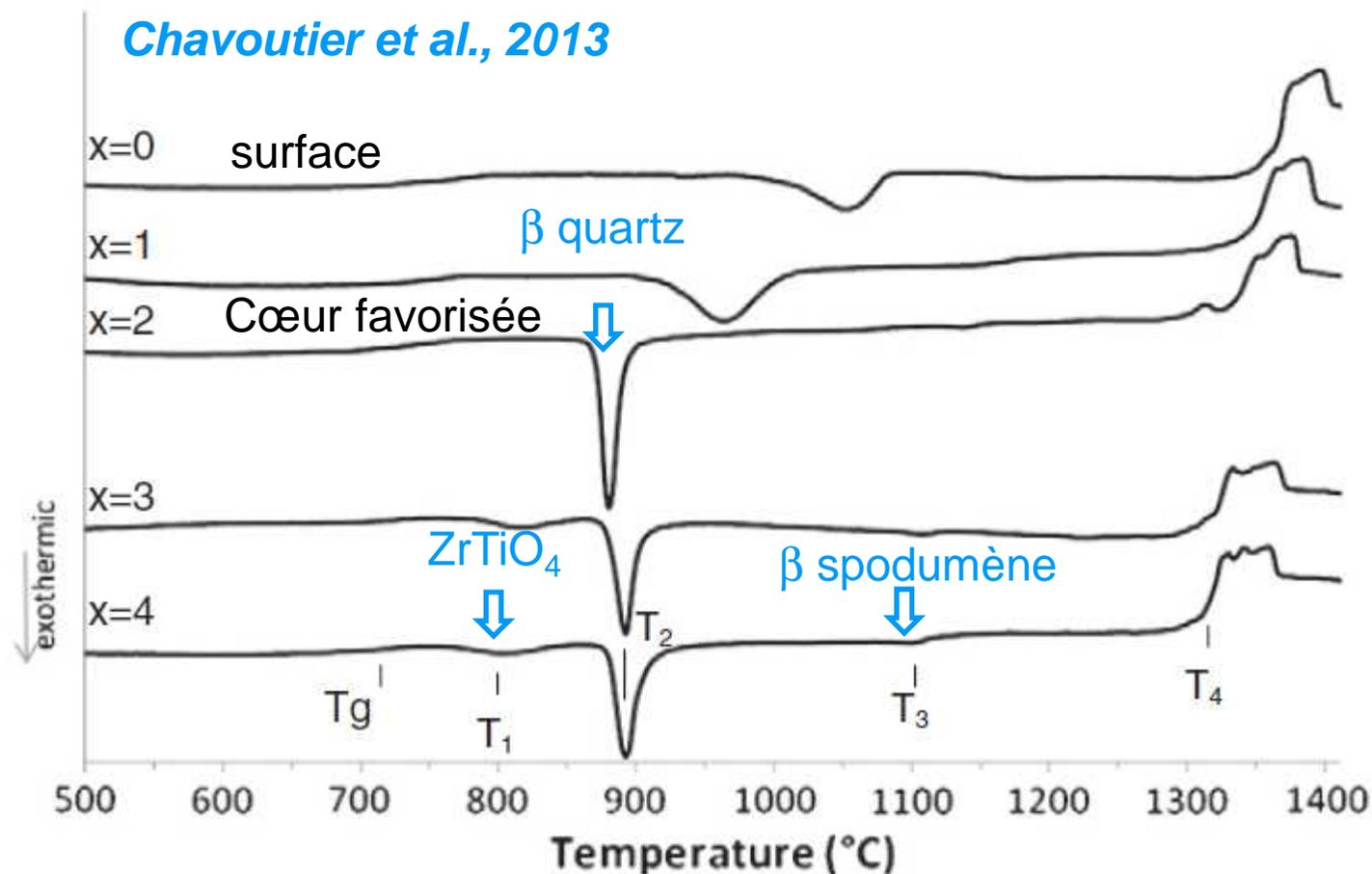
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited



# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## ► Analyse Thermo-Différentielle

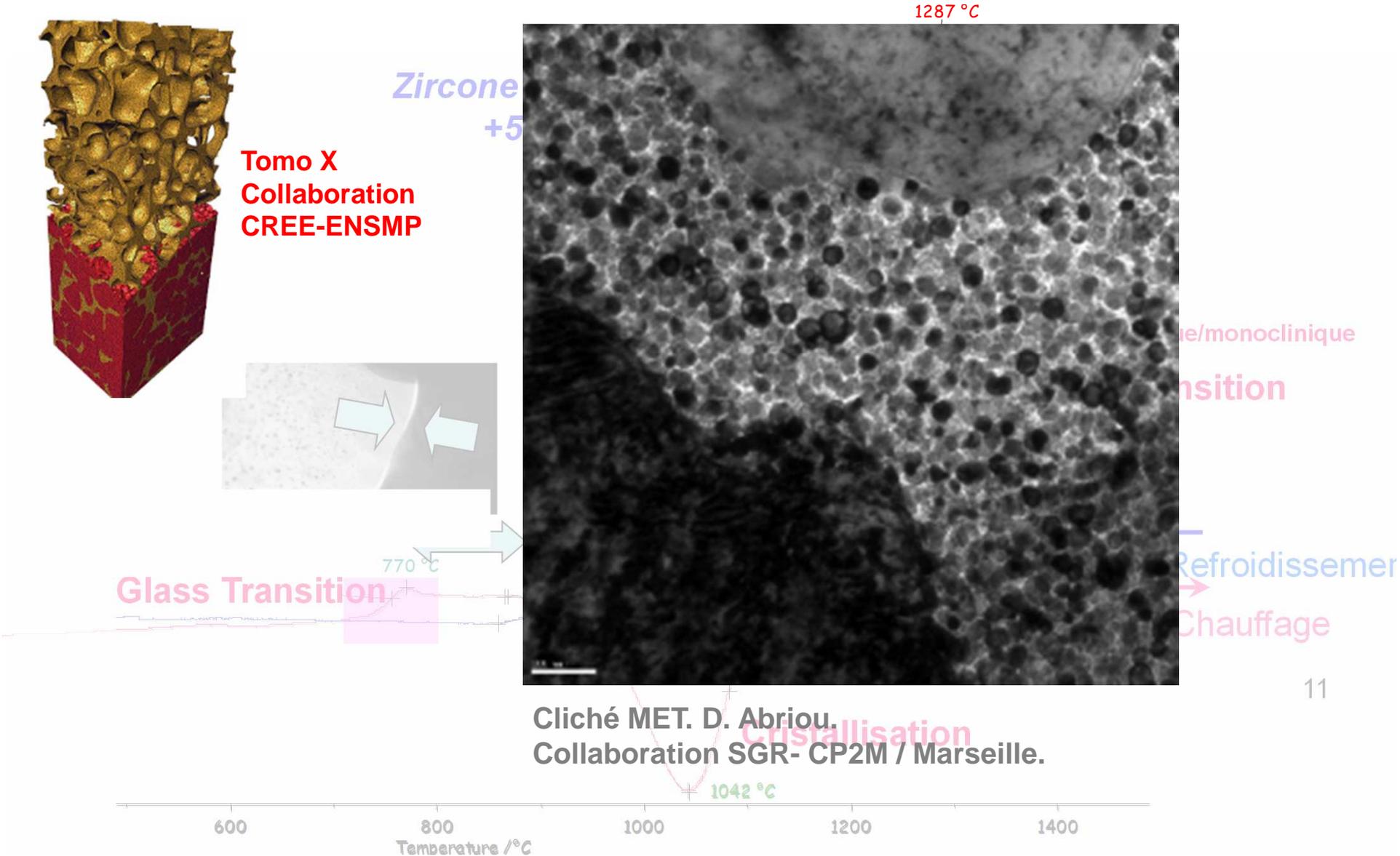
- Verre mère de vitrocéramique
- Apport des nucléants :  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 + x \text{ mol\% TiO}_2$



CONFIDENTIAL - D

# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## ➡ Contrôler les propriétés de la phase vitreuse interstitielle

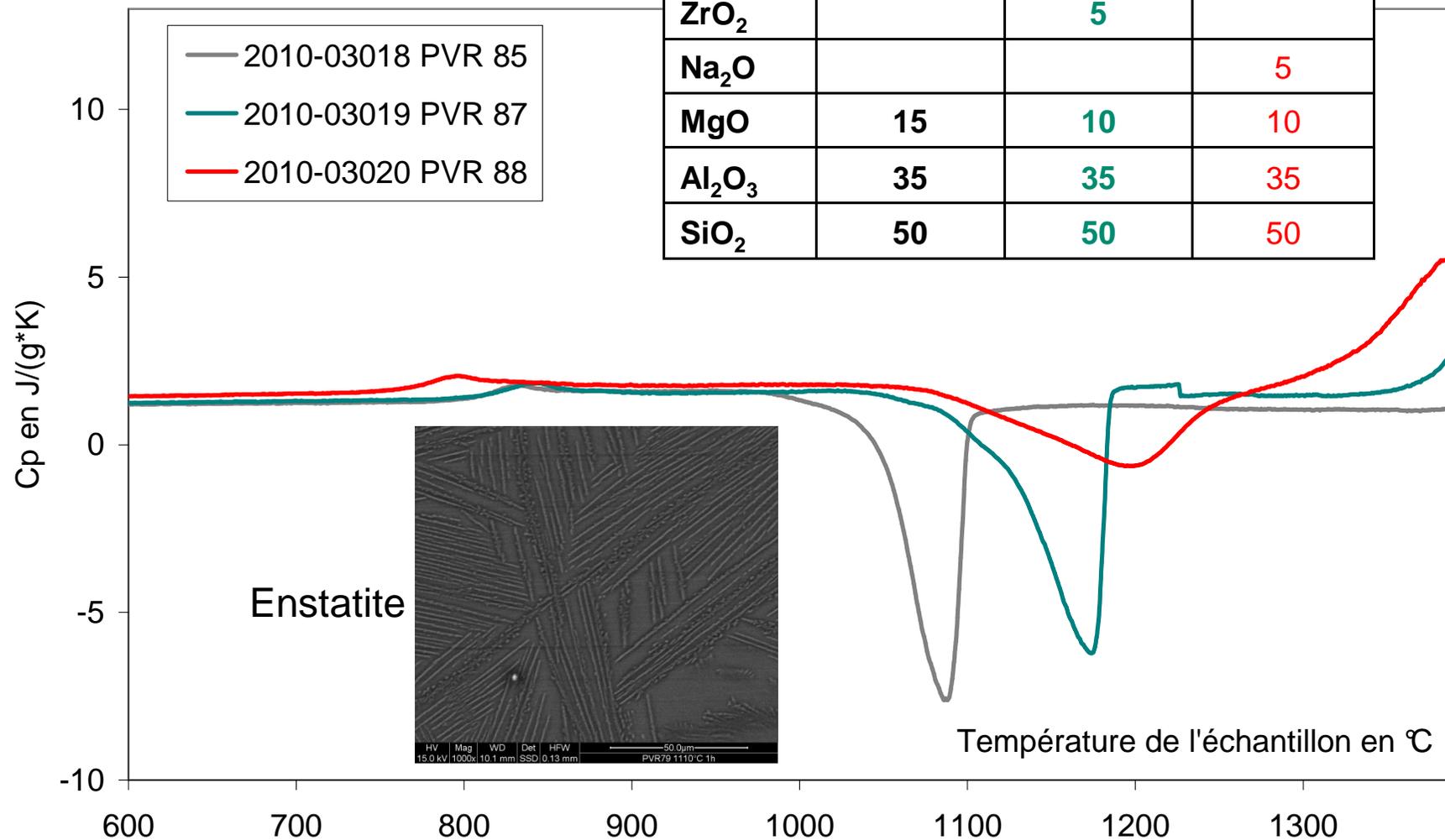


# Analyse Thermique Différentielle - Applications

## Compositions MAS

- MgO  $\leftrightarrow$  ZrO<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>O

	PVR 85	PVR87	PVR88
ZrO <sub>2</sub>		5	
Na <sub>2</sub> O			5
MgO	15	10	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	35	35
SiO <sub>2</sub>	50	50	50



# Au programme

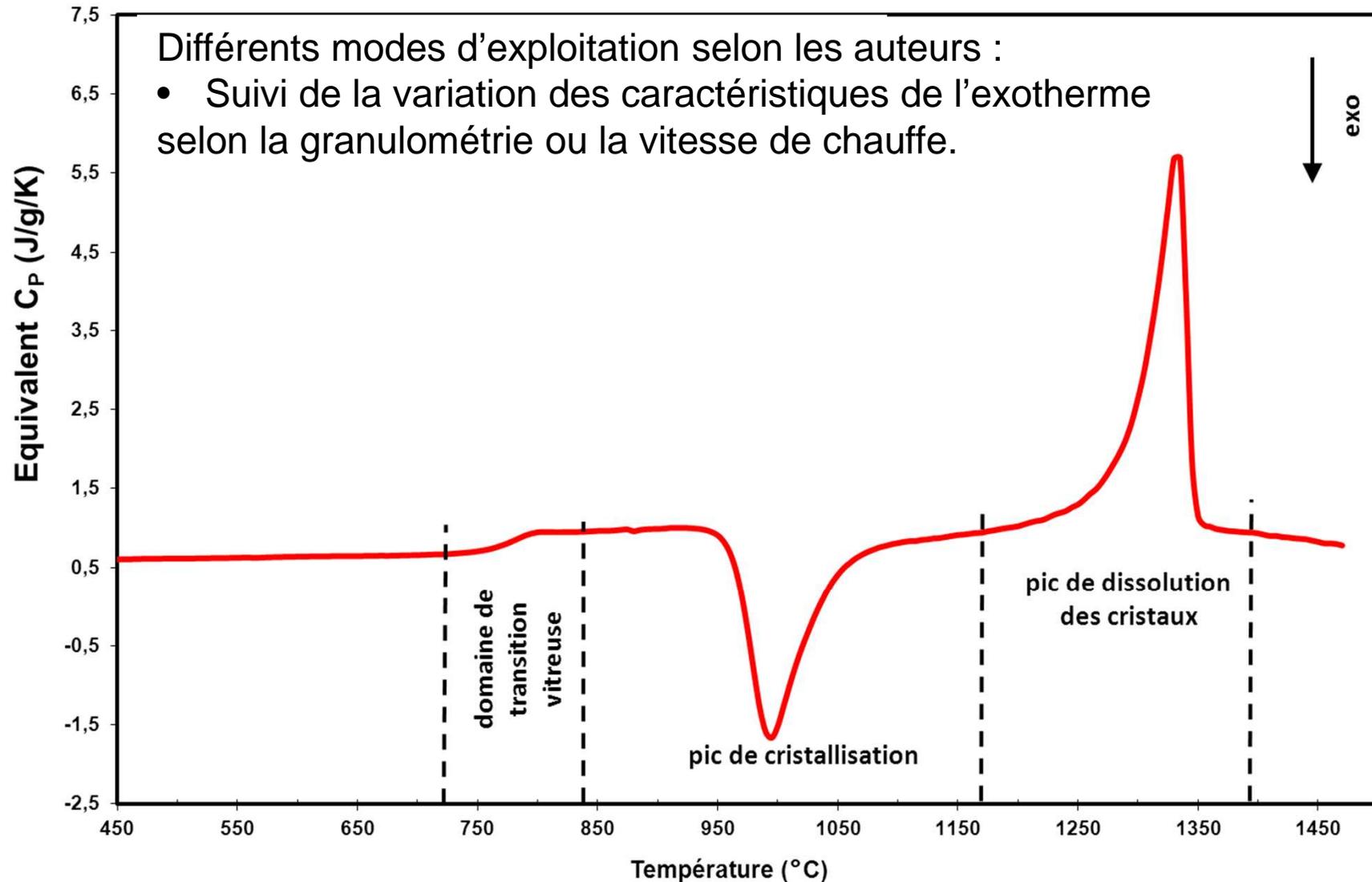
- Analyse Thermique Différentielle, une sonde des états du verre
- Applications
- Apports pour l'étude de la cristallisation
  - Impact granulométrie
  - Impact vitesse de chauffe
- Resituer l'ATD parmi les méthodes calorimétriques
- Augmenter la sensibilité de mesure
  - Evolution des équipements
  - Première clé : l'étalonnage
  - Seconde clé : « Stabilisation »
- Cas spécifique de la transition vitreuse
- Intérêt du couplage & Conclusion

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



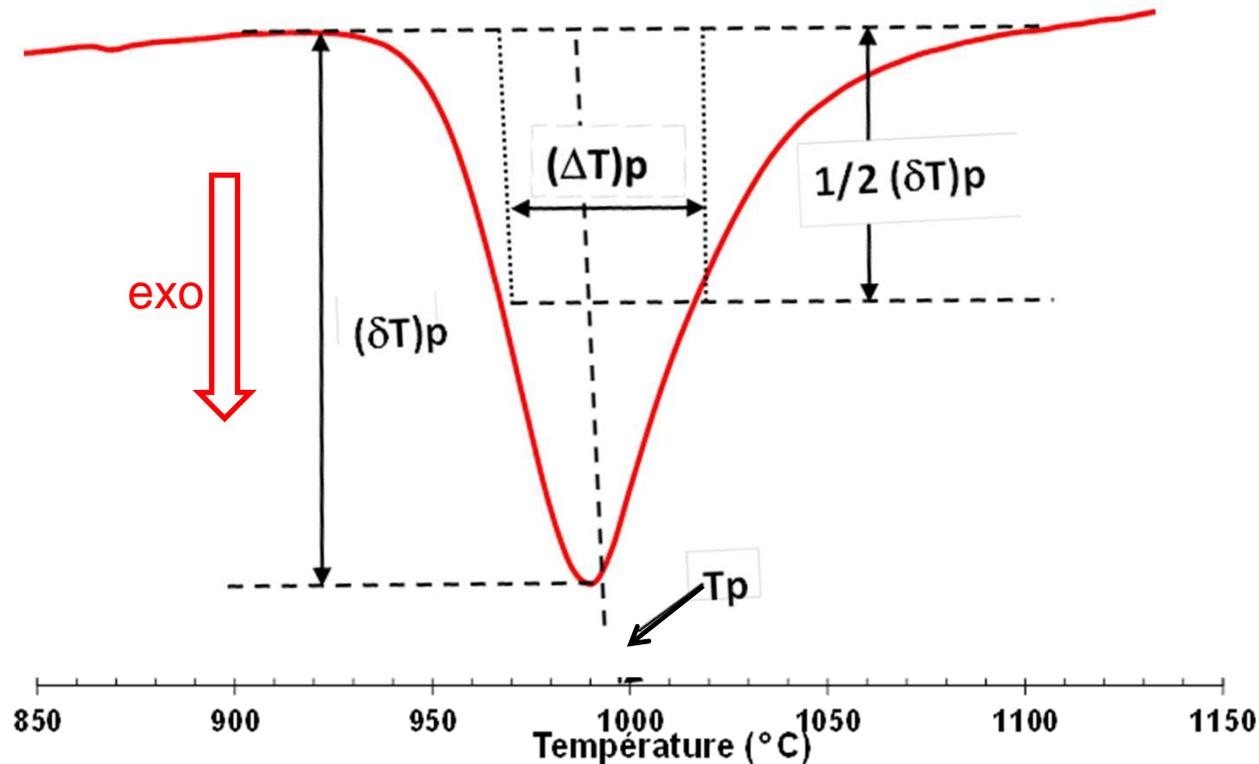
# Analyse Thermique Différentielle - Etude Cristallisation

## ➡ Cristallisation



# Analyse Thermique Différentielle : Etude Cristallisation

## ► Cristallisation



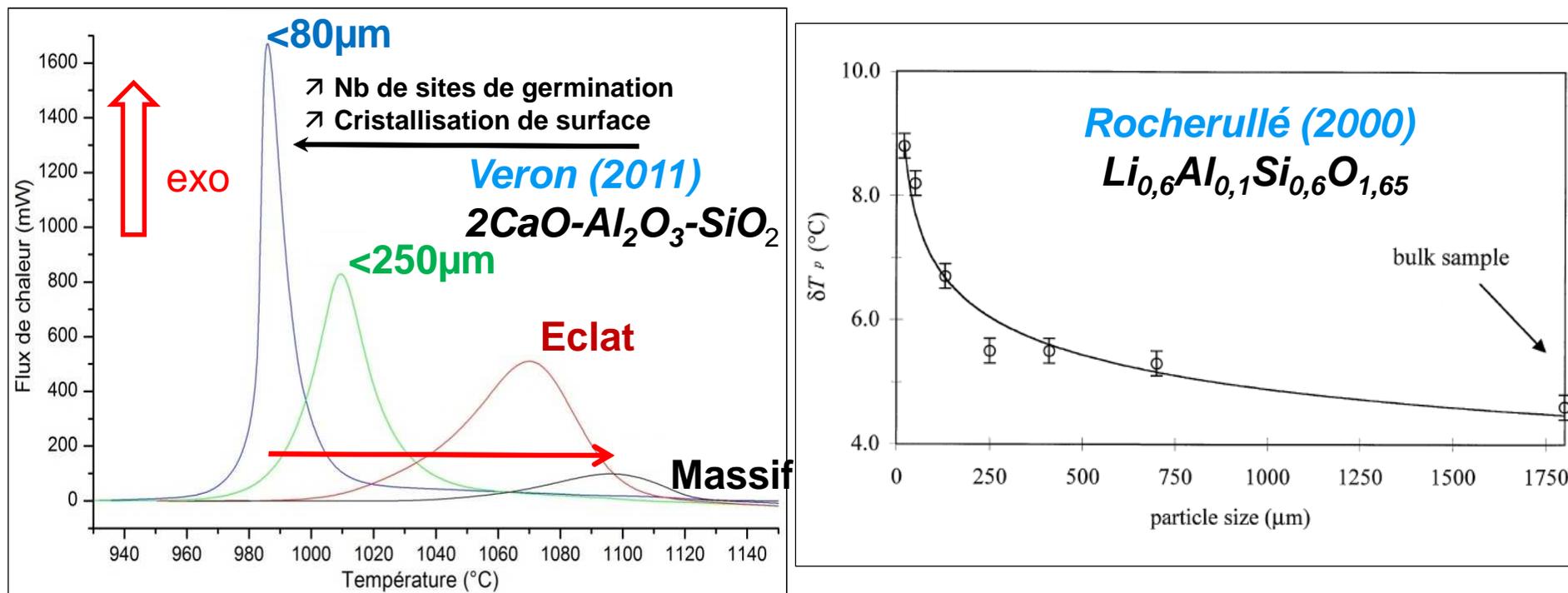
- $T_p$  température au maximum du pic de cristallisation  $(\delta T)_p$
- $(\delta T)_p$  hauteur maximale du pic
- $(\Delta T)_p$  largeur à mi-hauteur

# Analyse Thermique Différentielle : Etude Cristallisation

## ➡ Modes d'exploitation du signal - Granulométrie

- Variation de  $T_p$
- Analyse de la nature des processus :  $(\delta T)_p$  et  $T_p^2/(\Delta T)_p$

Pour une cristallisation de surface, ils décroissent avec  $\nearrow$  granulométrie.

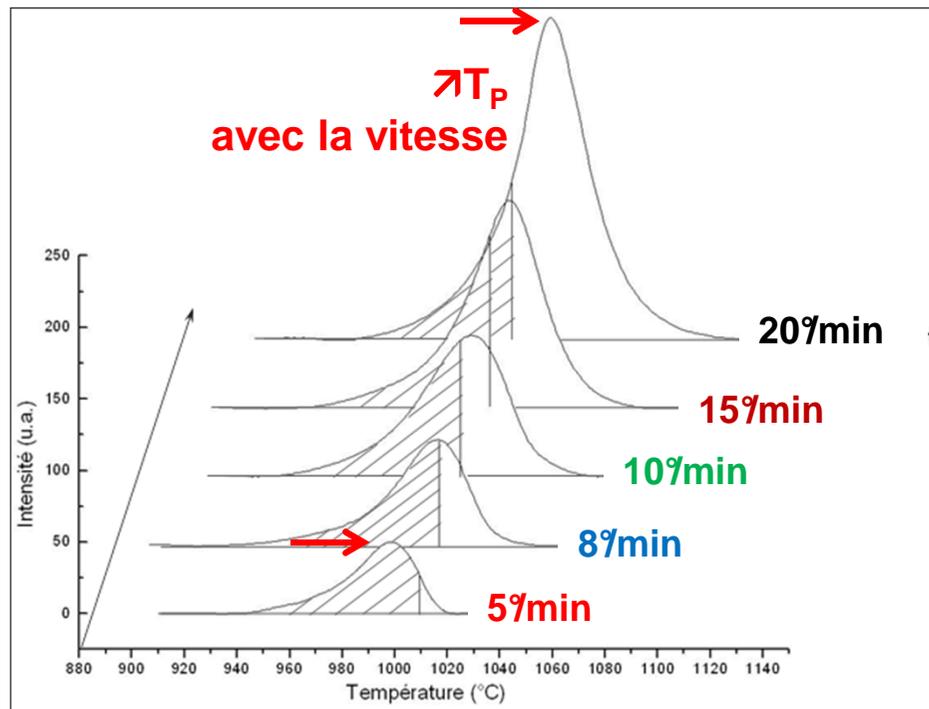


$\nearrow T_p$  et  $\searrow (\delta T)_p$  avec granulométrie + élevée

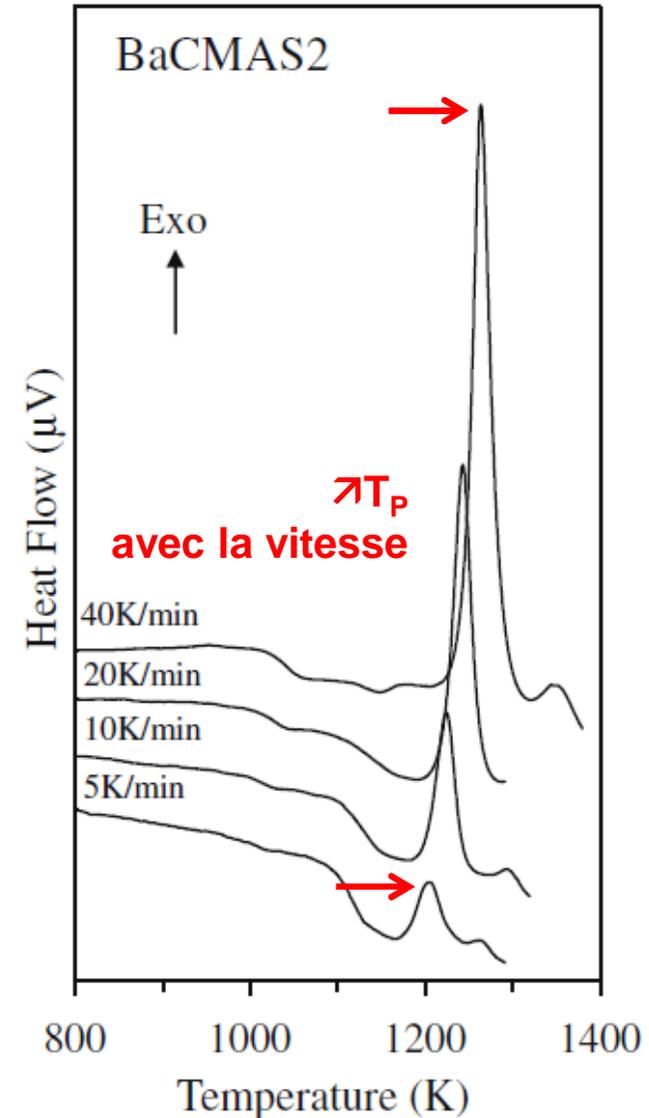
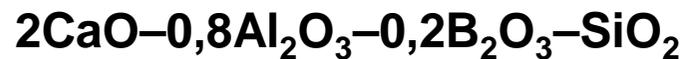
# Analyse Thermique Différentielle : Etude Cristallisation

## ➡ Modes d'exploitation du signal

- Granulométrie ⇨ Nature
- Vitesse de chauffage ⇨ Cinétique



Veron 2011

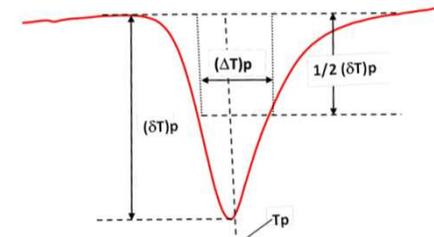


Goel JNCS 2009

# Analyse Thermique Différentielle : Etude Cristallisation

## ► Cinétique de cristallisation

### Modèle de Johnson, Mehl & Avrami



- **Conditions**

- ▶ Vitesse de croissance cristalline ne dépend pas du temps mais seulement de la température (Arrhénius)
- ▶ Nucléation négligeable ou achevée au moment de la cristallisation

- **Evaluation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la croissance cristalline**

- ▶ Kissinger  $\ln\beta/(T_p)^2$
  - ▶ Takhor  $\ln\beta$
- } en fonction de  $1/T_p$

- **Confronter la valeur à l' $E_a$  du flux visqueux**

Image/Exemple pour illustrer et montrer accord avec d'autres techniques

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

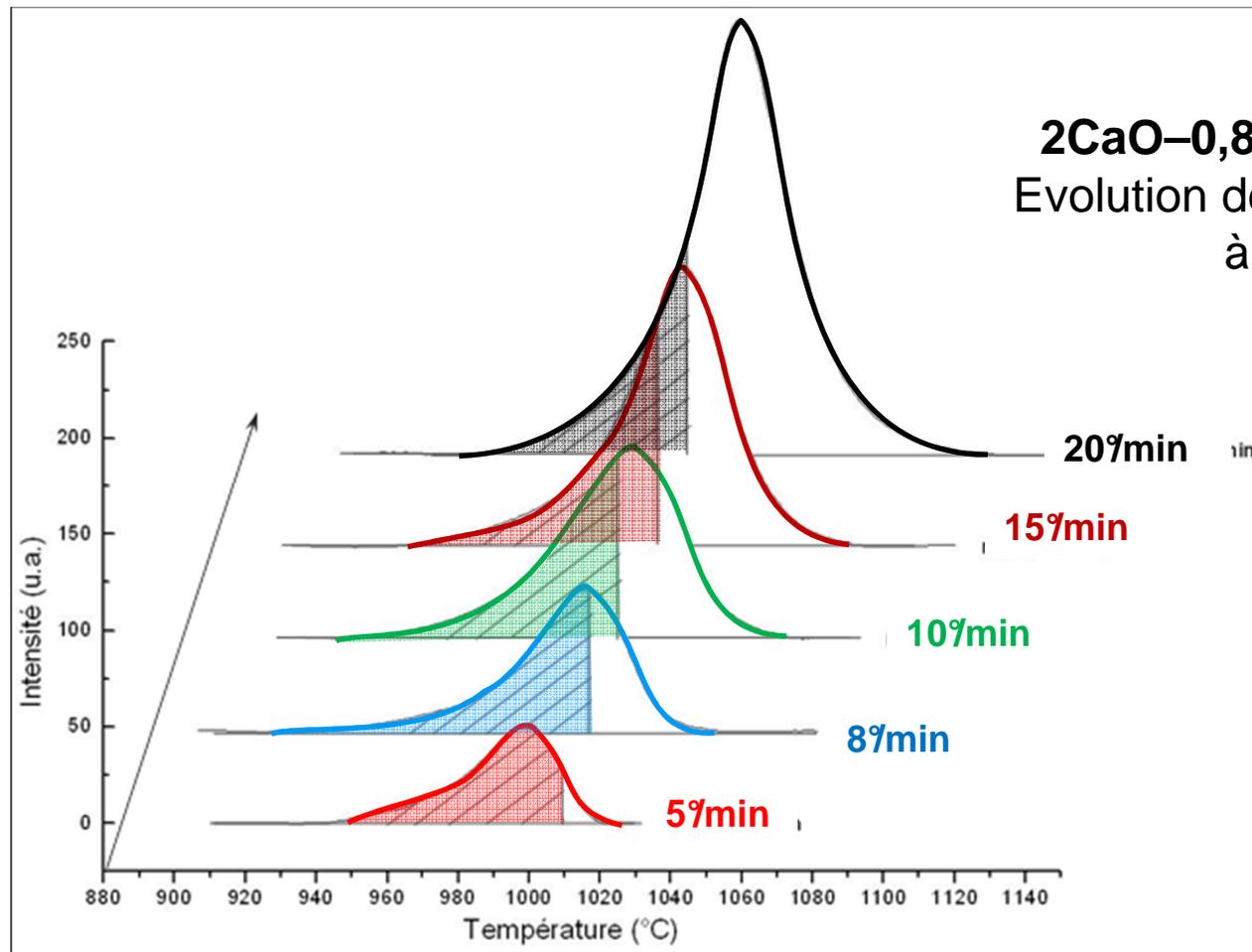


# Analyse Thermique Différentielle : Etude Cristallisation

## ► Cinétique de cristallisation

Détermination de l'ordre de réaction  $n$

Mesure de la fraction cristallisée à différentes vitesses



Veron 2011

$2\text{CaO}-0,8\text{Al}_2\text{O}_3-0,2\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$   
Evolution de la fraction cristallisée  
à  $T = 1010\text{ °C}$

# Au programme

- Analyse Thermique Différentielle, une sonde des états du verre
- Applications
- Apports pour l'étude de la cristallisation
  - Impact granulométrie
  - Impact vitesse de chauffe
- Resituer l'ATD parmi les méthodes calorimétriques
- Augmenter la sensibilité de mesure
  - Evolution des équipements
  - Première clé : l'étalonnage
  - Seconde clé : « Stabilisation »
- Cas spécifique de la transition vitreuse
- Intérêt du couplage & Conclusion

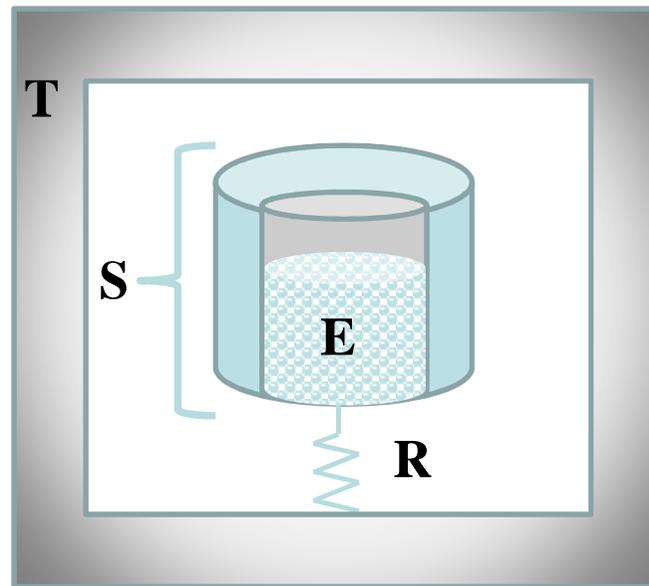
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# ATD & Méthodes calorimétriques

## ► Calorimètre

Système thermodynamique isolé,  
sans échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur)  
avec le milieu extérieur.



*Brun & Claudy TI (1983)*

*Diot TI (1993)*

*Elégant & Rouquerol TI (1996)*

*Grenet & Legendre TI (2010)*

*Legendre TI (2011)*

Source: <http://miec-jirec-2005.univ-lyon1.fr/Interventions/Rouquerol-Calorim%20trie.pdf>

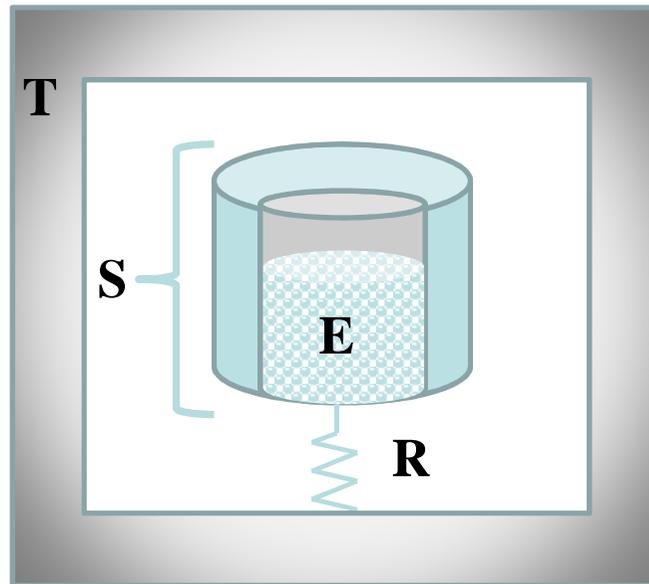
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# ATD & Méthodes calorimétriques

► **Principe** : Mesure du transfert de chaleur entre les différentes parties de l'assemblage calorimétrique

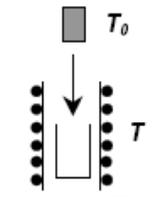


Accumulée	Accumulée/Echangée	Echangée
Adiabatique	Iso-péribolique	Diatherme
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta T</math></li> <li>• Changement de phase</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Isotherme</li> <li>• Conduction</li> <li>• Compensation</li> </ul>
$T_{\text{Système}} = T_{\text{Thermostat}}$	$T_{\text{thermostat forte inertie}} \text{ constante}$	

# ATD & Méthodes calorimétriques

## ➡ Peu de méthodes sont applicables à Hautes Températures - DIATHERME

- **Méthode de chute « inverse » à transformation de phase isotherme**
  - ▶ Chute d'un échantillon maintenu à haute température dans un corps pur en équilibre (ex. glace fondante)
  - ➔ **Risque d'un effet de trempe (état d'équilibre final?)**
  - ➔ **Vérifications nécessaires**
  - ➔ **Réservée aux utilisateurs expérimentés**
- **Méthode de chute « directe »**
  - ▶ Calorimètre Tian-Calvet (très inerte)
  - ▶ Mesure de la variation d'enthalpie entre 2 T
  - ▶ Par dérivation:  $C_p$
- **Méthode en balayage en température**


$$HT - HT_0 = \int_{T_0}^T C_p(T) dT$$



# Tian-Calvet

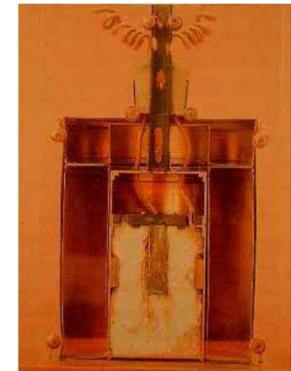
## ► Calorimètre diatherme à conduction thermique

- Au début des années 20, A. Tian invente le microcalorimètre isotherme à thermopile et à compensation Joule ou Peltier



Détection du flux thermique / une thermopile  
(42 + 7 thermocouples)

Nature, Nb, Disposition raccordement... ↔ Sensibilité de la mesure  
montée dans un thermostat très stable



- En 47, E. Calvet transforme l'instrument en véritable instrument de laboratoire.



Introduction du montage différentiel des deux piles  
pour améliorer la stabilité de la ligne de base  
Limite de détection (lisibilité des faibles effets thermiques).

Deux piles montées en opposition.



# ATD vs Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage

## ➡ Intitulé DSC Differential Scanning Calorimetry – ISO 11357

### ➡ 2 technologies

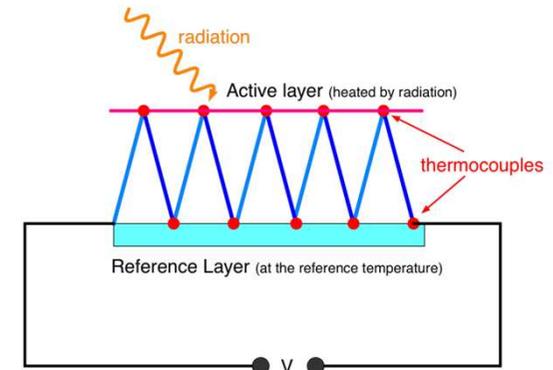
- DSC à flux de chaleur

Perfectionnement de l'ATD classique

/ combinaison avec la calorimétrie Tian-Calvet.

Modélisation des échanges thermiques au niveau du bloc calorimétrique.

=> Limite en température



- DSC à compensation de puissance /

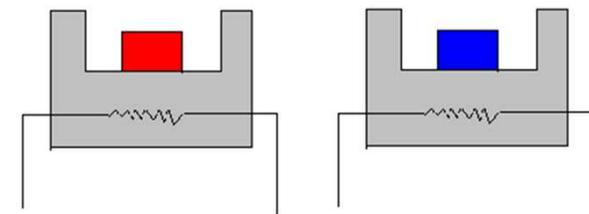


2 microfours différents dans un bloc thermostaté

Puissances régulées de manière à assurer

l'égalité entre les T moyennes et la consigne.

=> Limite en température



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# ATD vs DSC

- Intérêt particulier de l'ATD à **très haute température (1500-2500K)** où il est nécessaire de simplifier les montages.

Même avec une erreur relative de 10%, cette mesure reste intéressante et d'accès relativement facile !

- **Capteur ATD : expression la plus simple d'un fluxmètre**

Efforts des constructeurs pour pallier aux difficultés rencontrées en ATD → **ACD / DSC**

**Utiliser l'ATD pour une mesure d'énergie est donc possible, à condition d'étalonner correctement le dispositif dans des conditions les plus reproductibles possible de la mesure!**

- **Dans des gammes raisonnables de températures,**

l'ATD ne rivalise pas en sensibilité avec les capteurs sophistiqués Tian-Calvet qui en comporte désormais plusieurs centaines! ... Demandes régulières à SGR ...

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Au programme

- Analyse Thermique Différentielle, une sonde des états du verre
- Applications
- Apports pour l'étude de la cristallisation
  - Impact granulométrie
  - Impact vitesse de chauffe
- Resituer l'ATD parmi les méthodes calorimétriques
- Augmenter la sensibilité de mesure
  - Evolution des équipements
  - Première clé : l'étalonnage
  - Seconde clé : « Stabilisation »
- Cas spécifique de la transition vitreuse
- Intérêt du couplage & Conclusion

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



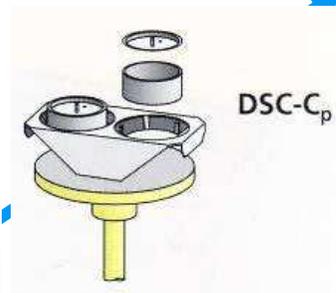
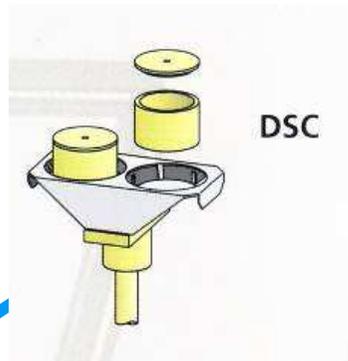
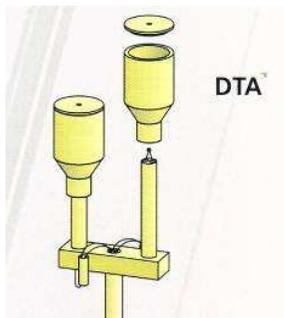
# ATD - Illustration de l'évolution des équipements

## ➡ ATD classique

Limitations :

reproductibilité de la ligne de base

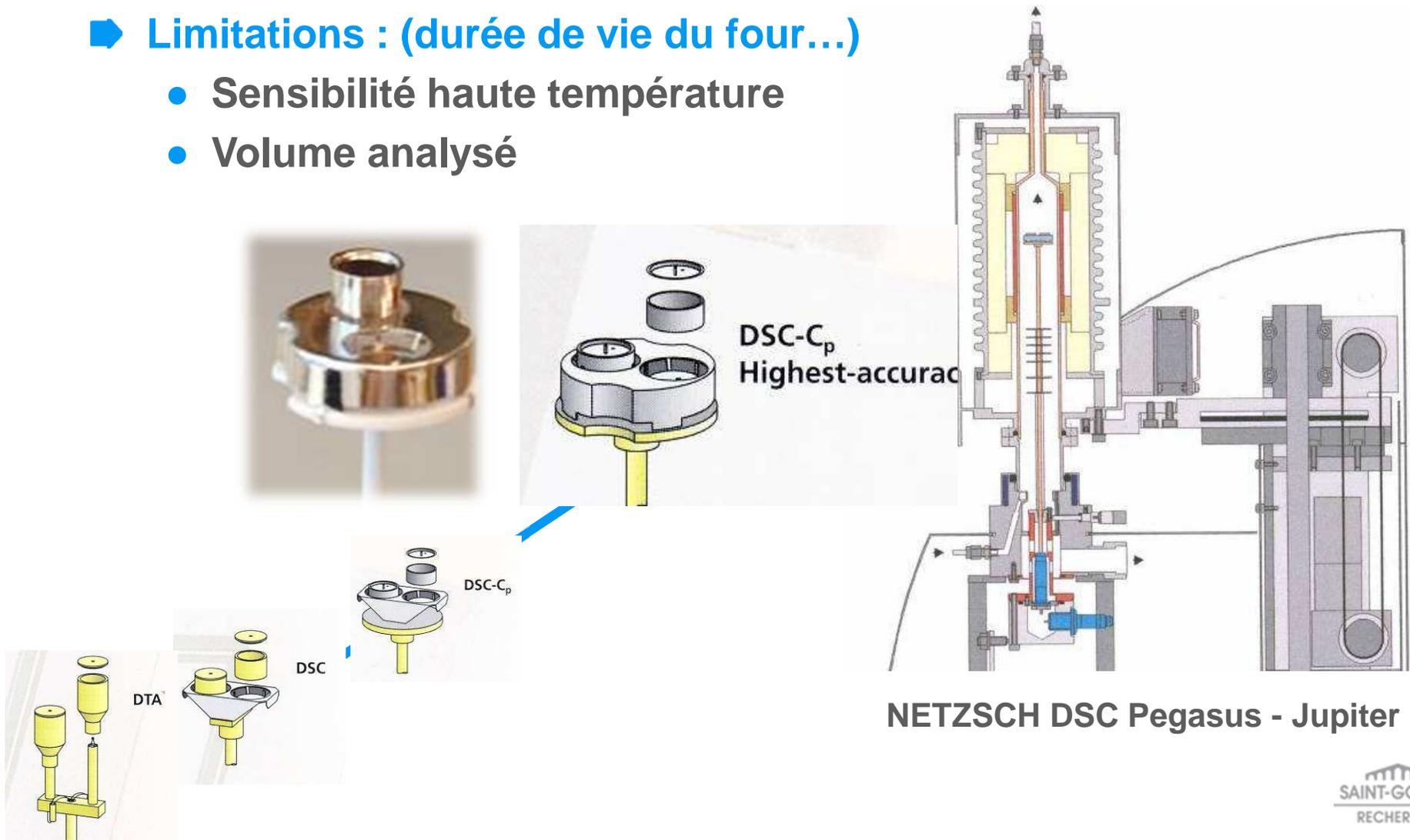
- Four SiC + Balance mécanique



NETZSCH STA 409 C ATDATG(MS)

# ATD - Illustration de l'évolution des équipements

- ATD commercialisée comme « DSC Haute Température »
- Avantage : meilleure reproductibilité de la ligne de base
- Limitations : (durée de vie du four...)
  - Sensibilité haute température
  - Volume analysé



# ATD - Illustration de l'évolution des équipements

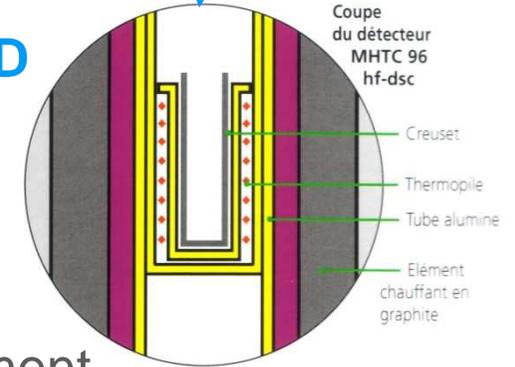
➤ ATD « DSC Haute Température » avec capteur 3D

➤ Augmentation de la sensibilité

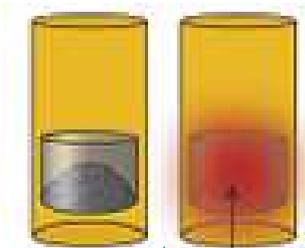
- Quantité de matière x10 au minimum
- Augmentation du nombre de thermocouples

➤ **Limitations** : nettoyage creuset profond + Confinement

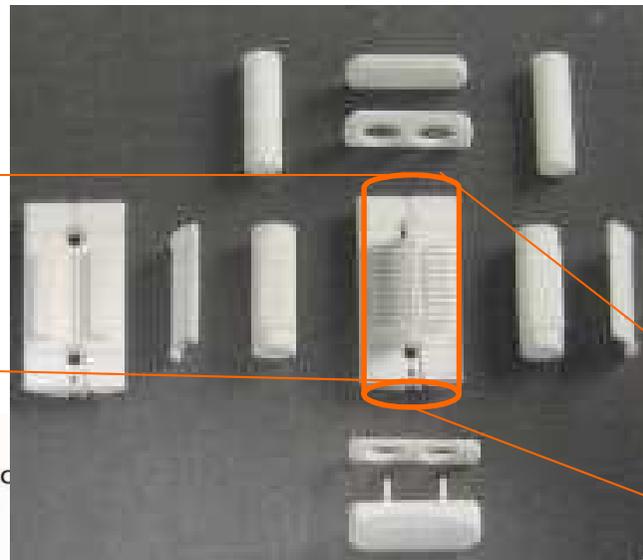
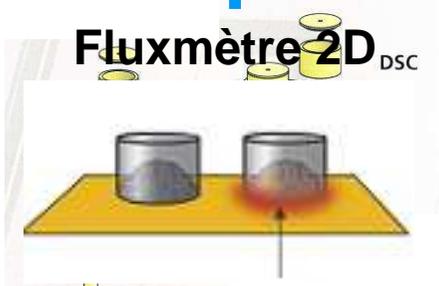
Creuset Pt



Fluxmètre 3D



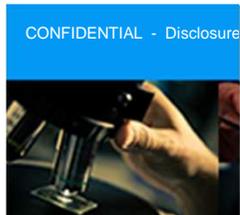
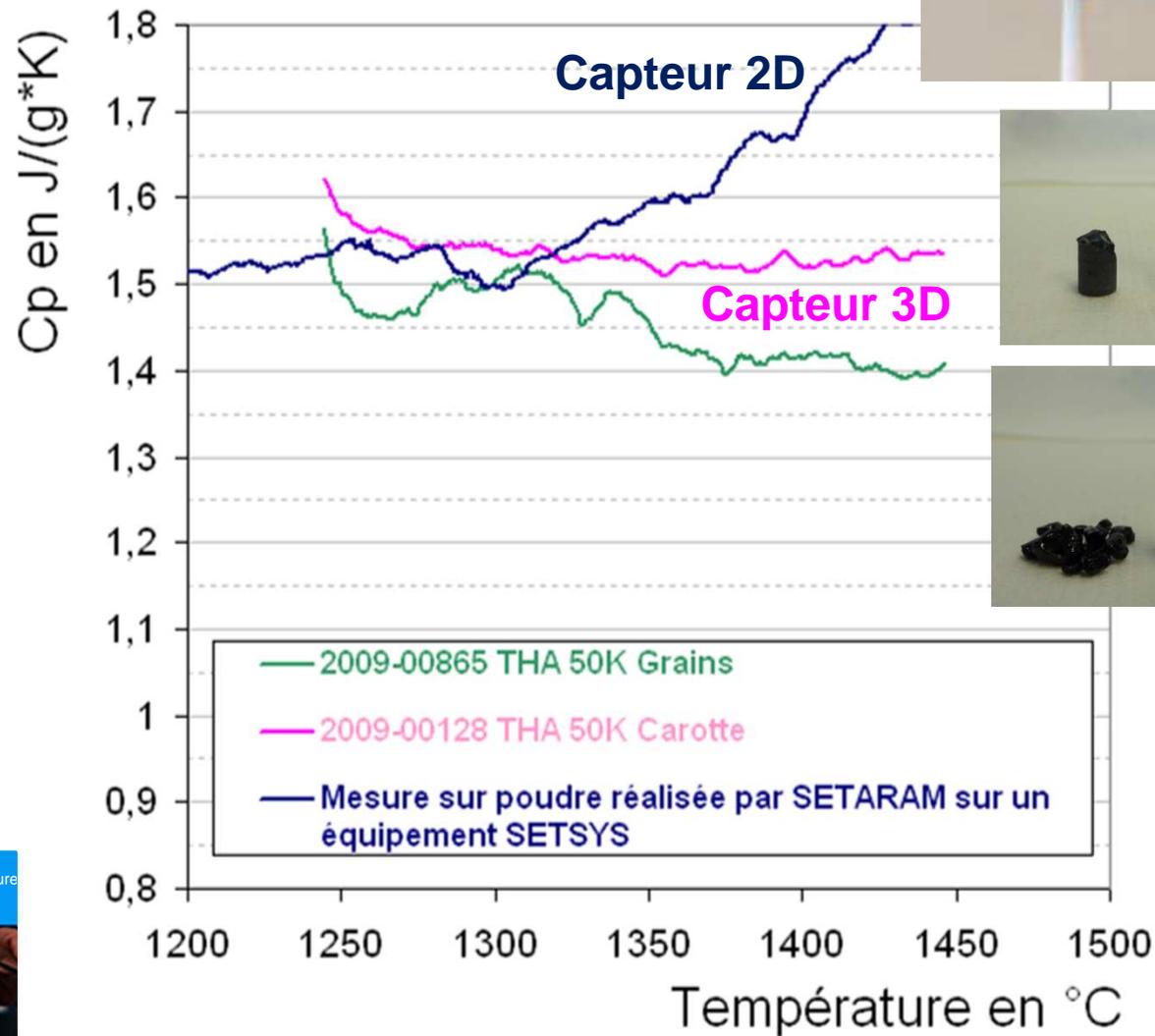
Fluxmètre 2D<sub>DSC</sub>



SETARAM Multi HTC Ligne 96



# ATD - Illustration de l'évolution des équipements

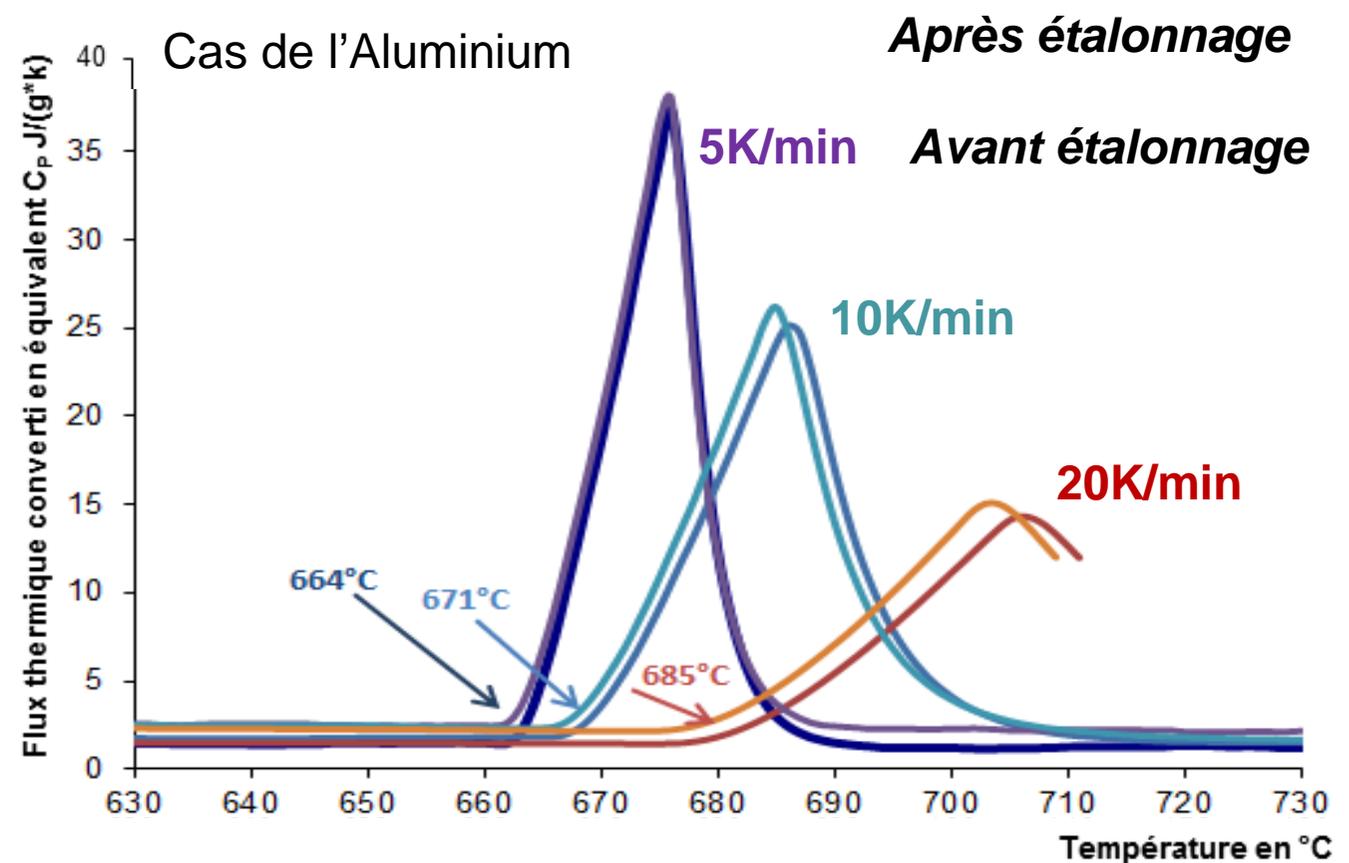


# ATD - Procédures d'étalonnage

➡ Inspirées de celles établies en calorimétrie différentielle à balayage

➡ En température

- Ne pas se contenter du paramétrage « usine »
- Etalonner à différentes vitesses
- Onset des endothermes de fusion des Métaux purs



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission is prohibited.

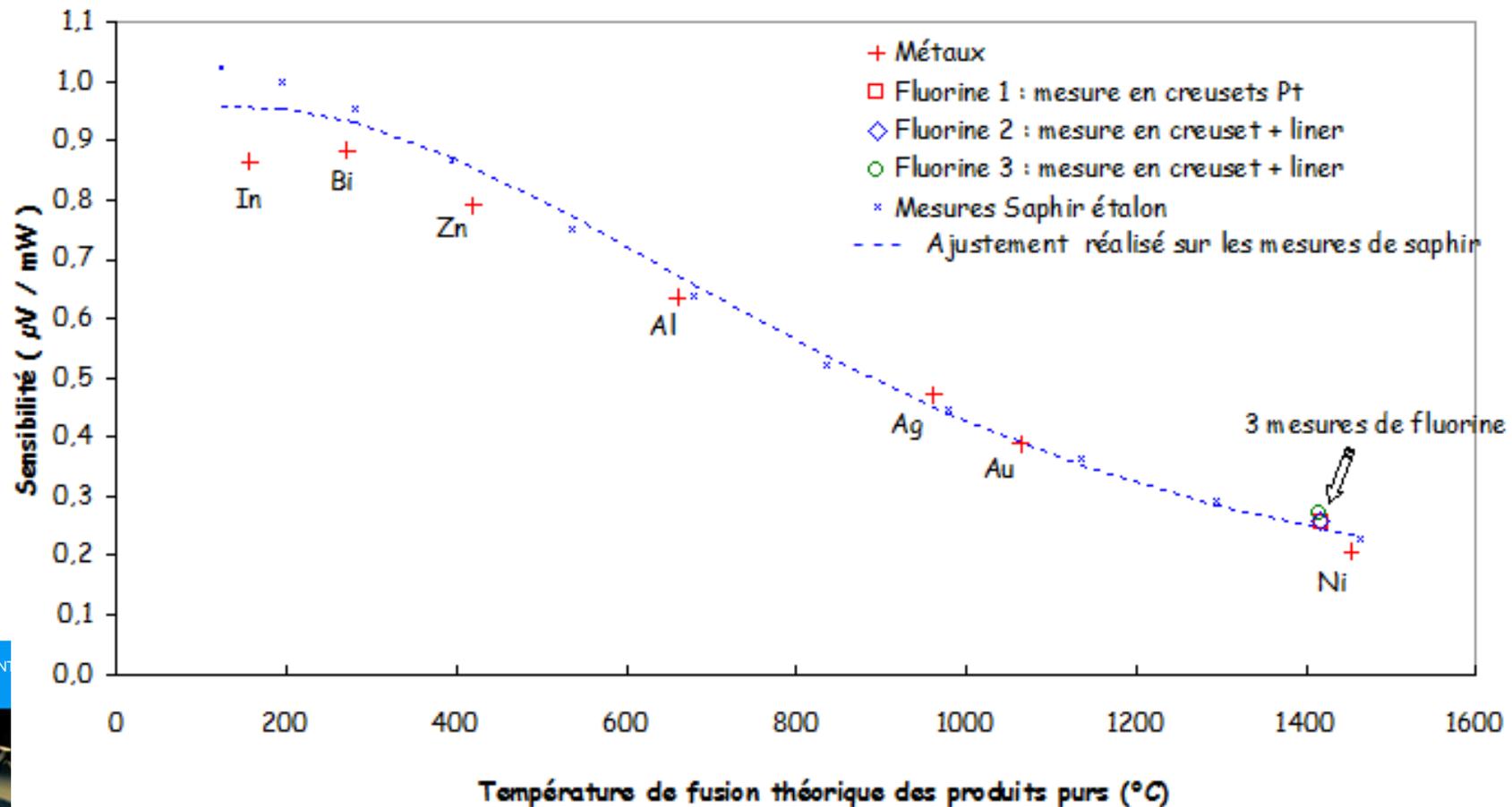


# ATD - Procédures d'étalonnage

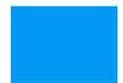
## ➡ En enthalpie (coefficient de sensibilité) : $\mu\text{V/g} \rightarrow \text{mW/g}$

- D'après des mesures d'enthalpies de fusion  $\Delta H$  en J/g
- D'après la mesure d'un étalon de  $C_p=f(T)$  en J/g/K

**Etalonnage en sensibilité DSC (20K/min)**



CONFIDENT



GOBAIN  
ERCHE

# ATD - Procédures d'étalonnage

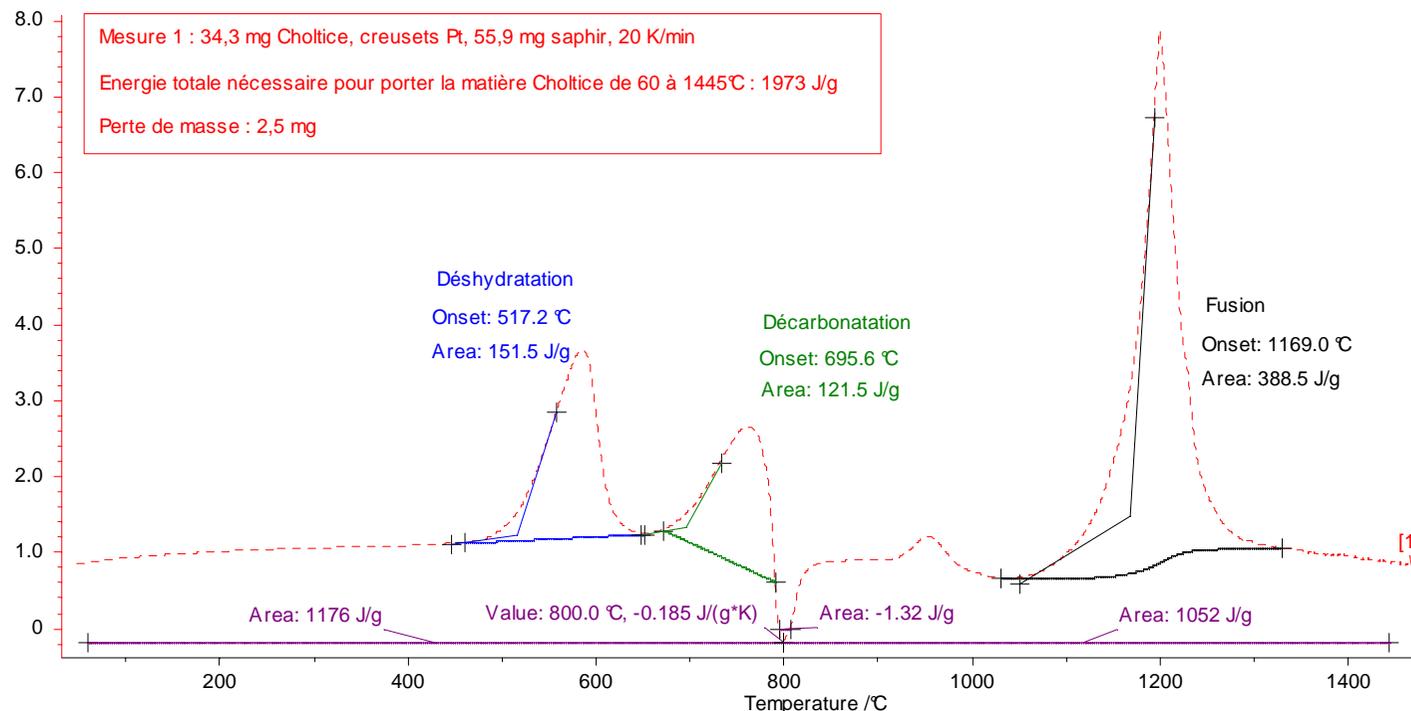
## ➡ En unité de $C_p$ : $\mu\text{V/g} \rightarrow \text{J/g/K}$

- D'après la mesure d'un étalon de  $C_p=f(T)$  en J/g/K

$$C_{p\text{éché}}(T) = \frac{m_{\text{étalon}}}{m_{\text{éché}}} \frac{\Phi_{\text{éché}}(T) - \Phi_{\text{lignedebase}}(T)}{\Phi_{\text{étalon}}(T) - \Phi_{\text{lignedebase}}(T)} C_{p\text{étalon}}(T)$$

- Etalonnage à chaque mesure pour une mesure de  $C_p$ , ou une mesure sensible à tout événement de faible effet thermique

Energie nécessaire pour échauffer d'1° 1g de matière (J/g/K)

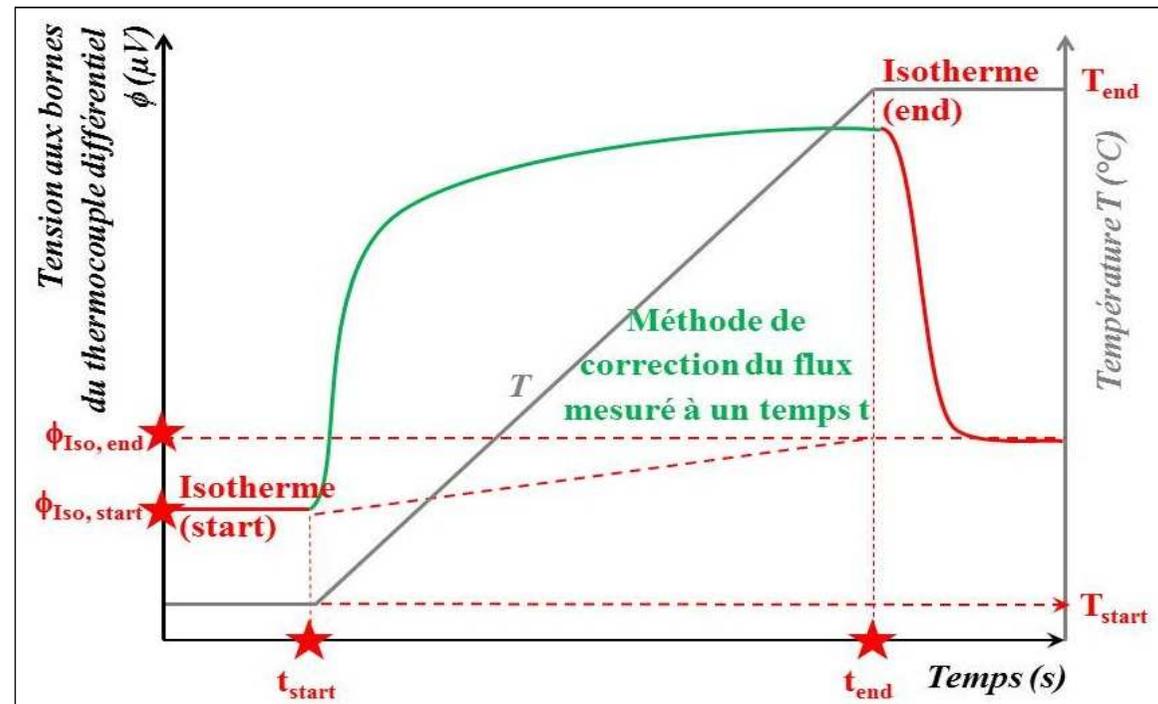
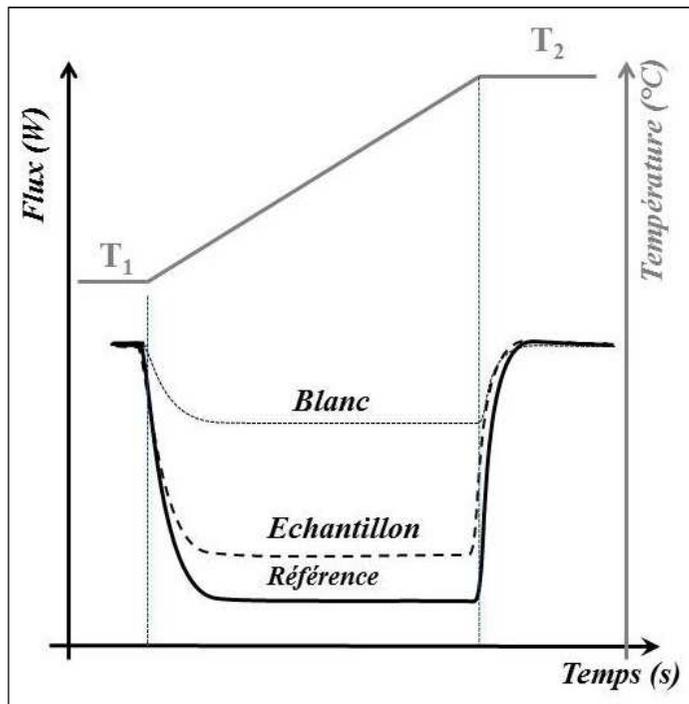


CONFIDENT

# ATD - Raffinement de la détermination du flux thermique

➡ Il existe une dérive liée aux différences de géométrie et de masse des échantillons.

- Procédure standard proposée / [Gmelin et Sarge \(1995\)](#) [Della Gatta et al. \(2006\)](#)
- Dérive « linéaire », déduite d'isothermes imposés avant/après chaque acquisition.



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

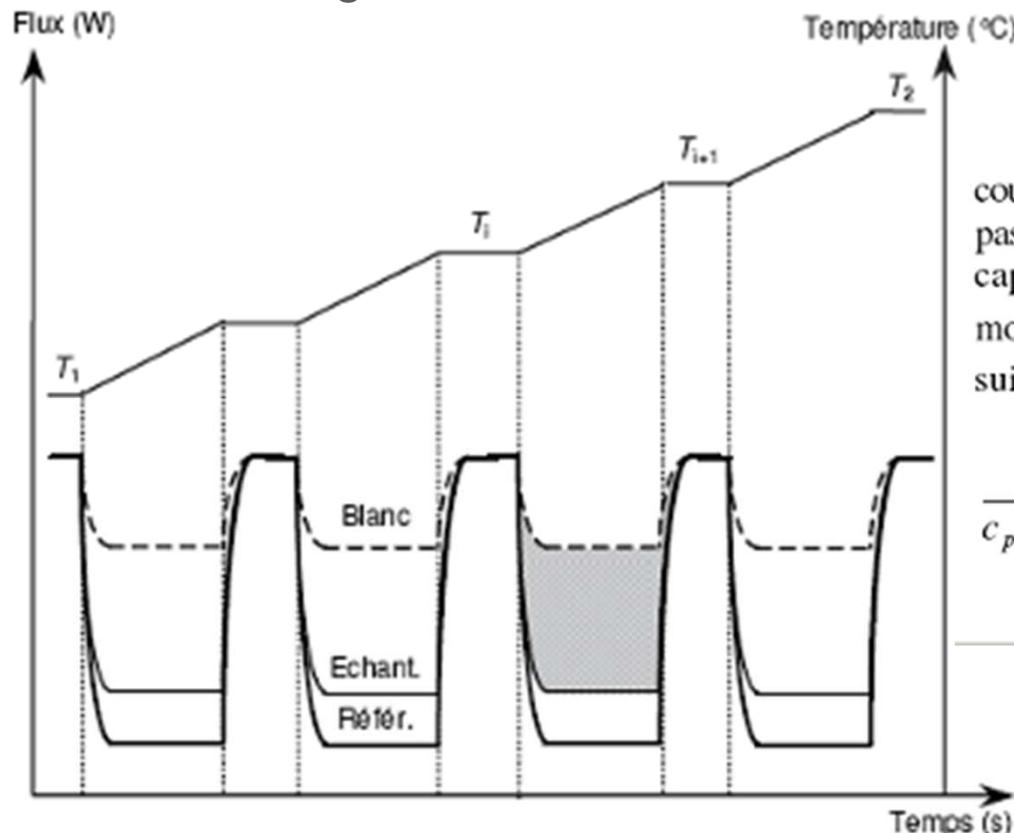


# ATD - Méthode incrémentale ISO 11357-4

## ➡ Réduction de l'incertitude de mesure

En réalisant des mesures d'énergie entre 2 états d'équilibre thermique (faible intervalle)

- Division de la plage de températures en intervalles réduits
- Pour chaque palier, réalisation des 3 acquisitions (vide, réf, éch)
- Intégration de la courbe de flux thermique sur l'intervalle



Pour un incrément de température donné, l'aire sous la courbe correspond à l'énergie absorbée par l'éprouvette pour passer de la température  $T_i$  à la température  $T_{i+1}$ . La capacité thermique massique moyenne à la température moyenne  $\bar{T} = (T_i + T_{i+1})/2$  est donnée par la formule suivante :

$$\bar{c}_{pe}(\bar{T}) = \frac{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_e dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_b dT}{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_r dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \Phi_b dT} \cdot \frac{m_r}{m_e} \cdot c_{pr}(\bar{T}). \quad (3)$$



# Au programme

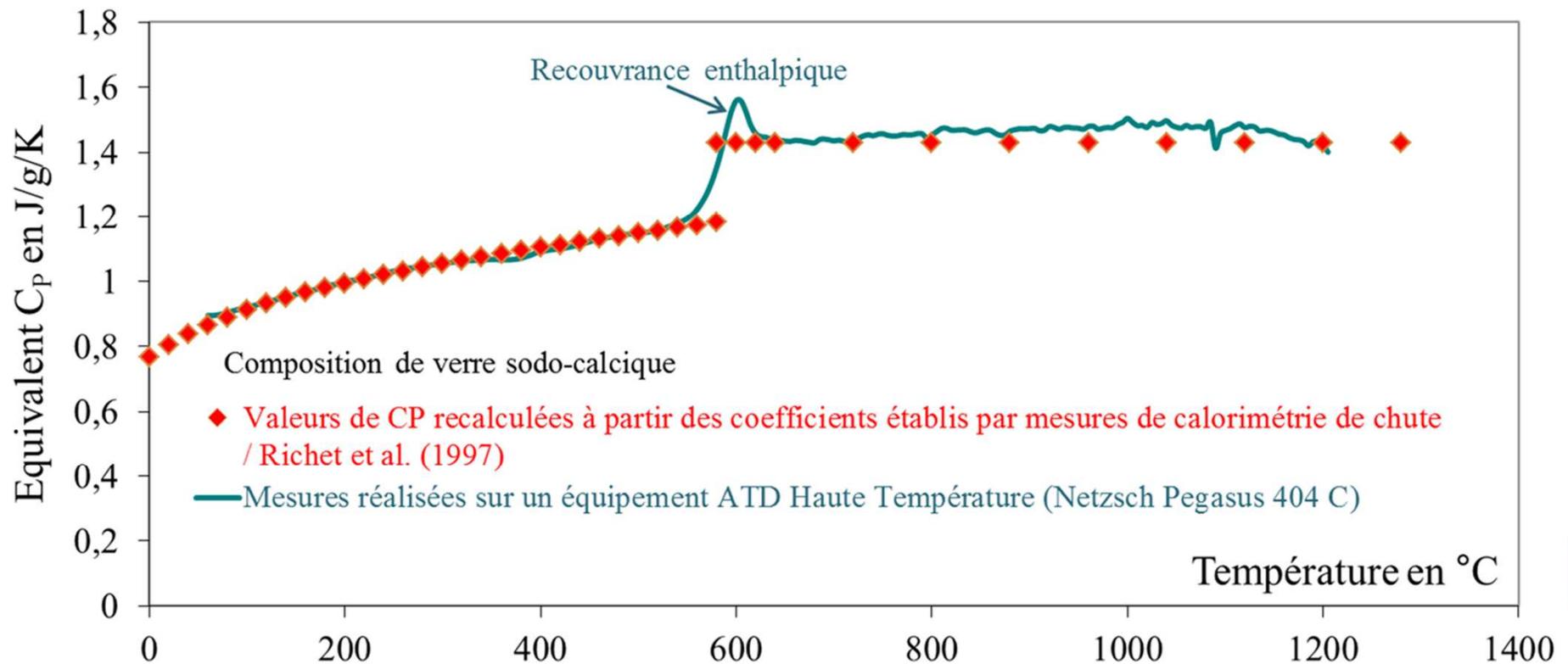
- Analyse Thermique Différentielle, une sonde des états du verre
- Applications
- Apports pour l'étude de la cristallisation
  - Impact granulométrie
  - Impact vitesse de chauffe
- Resituer l'ATD parmi les méthodes calorimétriques
- Augmenter la sensibilité de mesure
  - Evolution des équipements
  - Première clé : l'étalonnage
  - Seconde clé : « Stabilisation »
- Cas spécifique de la transition vitreuse
- Intérêt du couplage & Conclusion

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



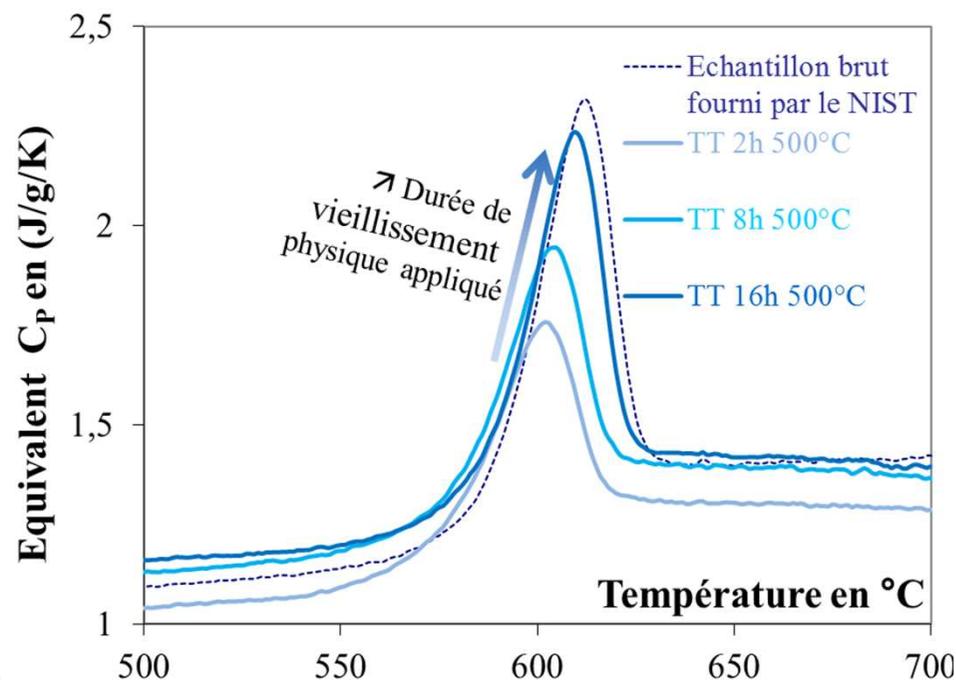
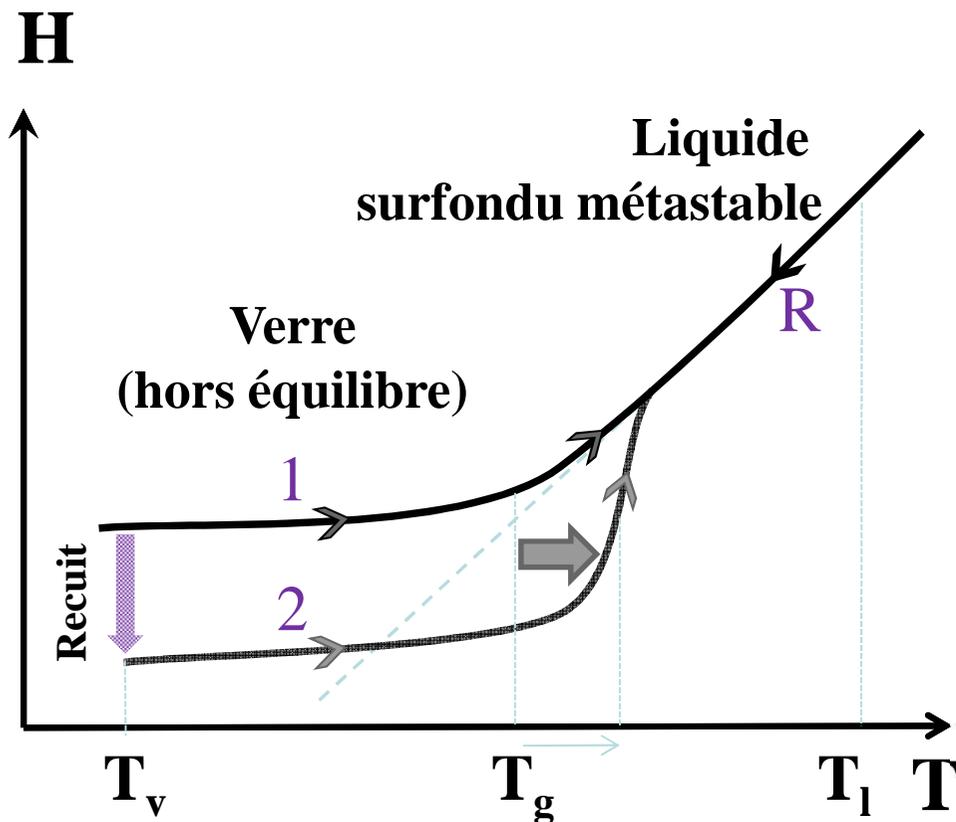
# ATD - Cas particulier du domaine de transition vitreuse

- ➡ Pour repérer les étapes de nucléation, nécessite d'avoir une détermination des valeurs de  $C_p$  la + précise et sensible.
- ➡ Recouvrance enthalpique, qui complique les interprétations voire masque un événement.



# ATD - Cas particulier du domaine de transition vitreuse

## ➡ Recouvrance enthalpique



***Etalon de verre silico-sodo-calcique pour mesures de rhéologie***

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



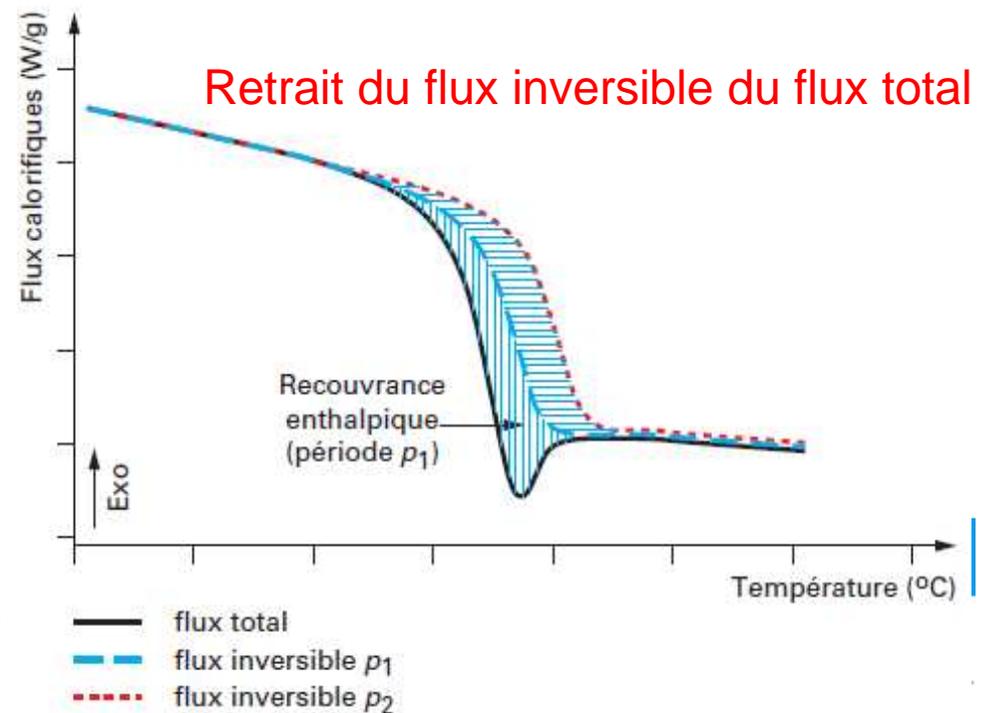
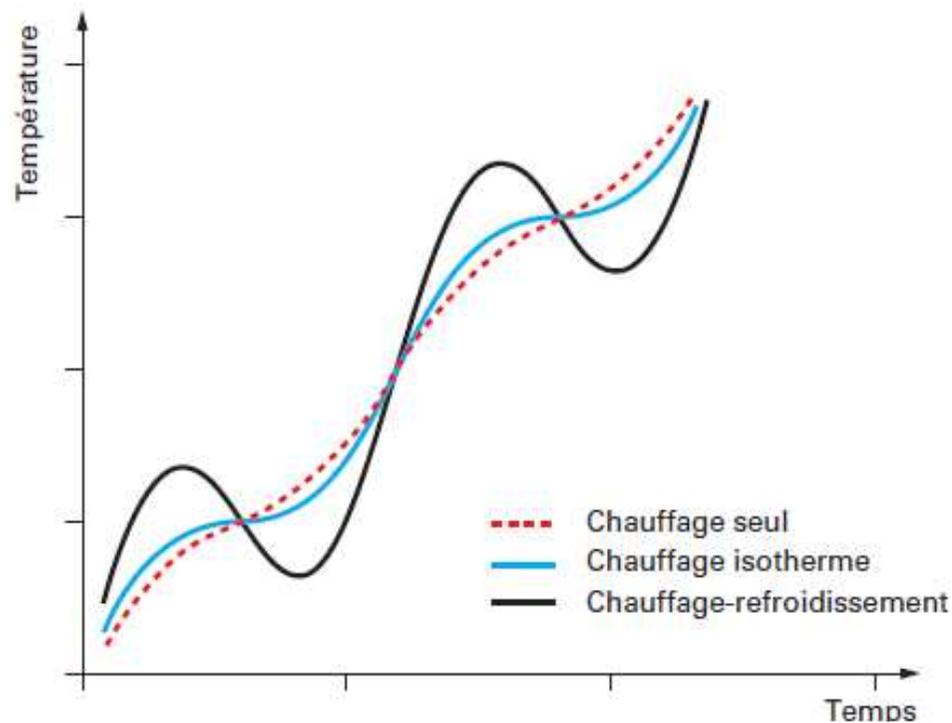
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# ATD - Cas particulier du domaine de transition vitreuse

➡ Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage à température modulée « DSC-TM » J. Grenet & B. Legendre (2011)

➡ Mode chauffage-refroidissement

- La phase de chauffage est effectuée à vitesse et amplitude plus élevées que la phase de refroidissement pendant laquelle l'échantillon doit restituer la chaleur absorbée pendant le chauffage : suppression de la recouvrance enthalpique.



# ATD - Conclusions

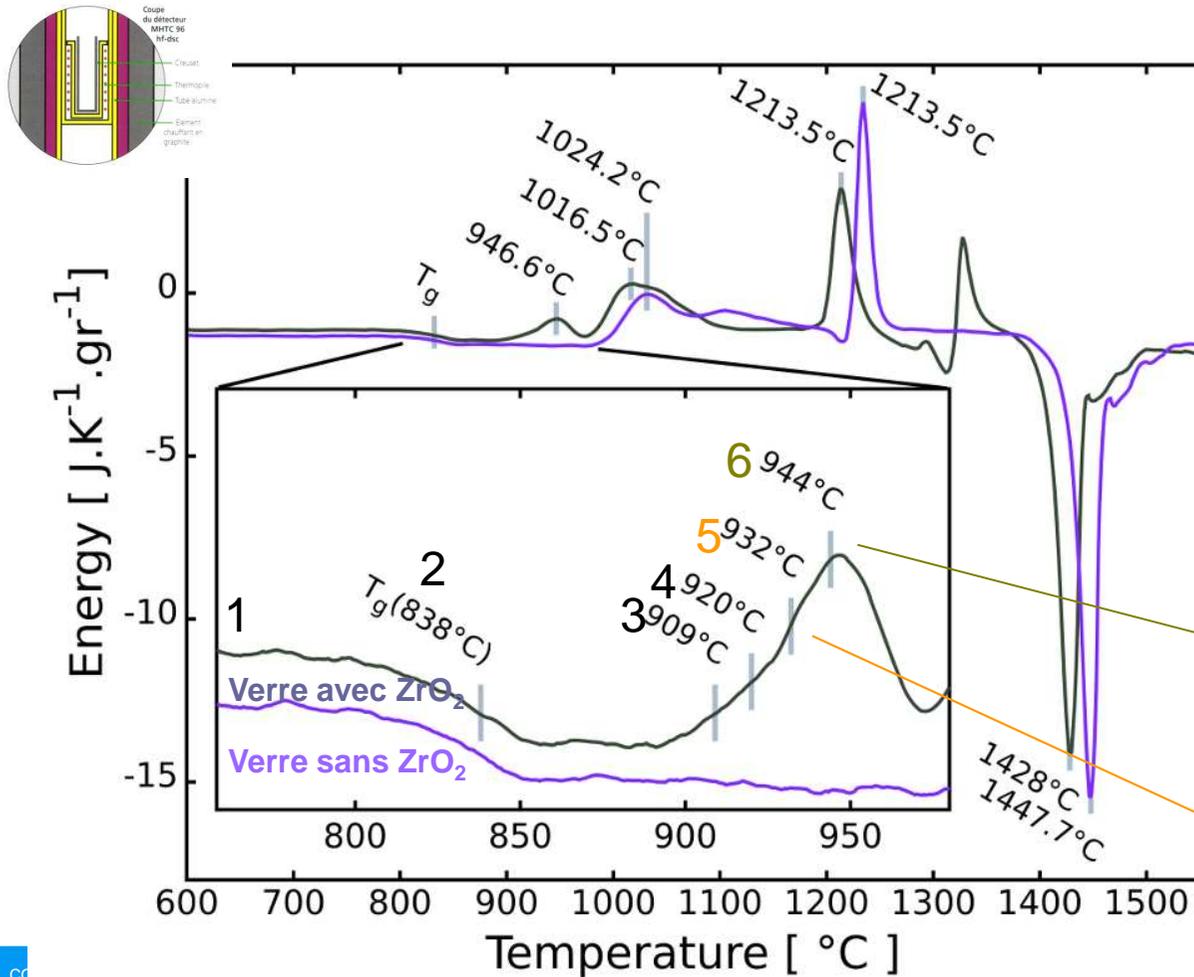
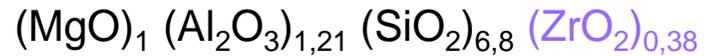
- ➡ **ATD = fluxmètre de conception très simple**
  - accessible
  - qui permet de couvrir une large gamme de températures, y compris de très haute température.
- ➡ **Piège : Se contenter du signal en tension**
- ➡ **Moyennant un étalonnage systématique, le signal est converti en une analyse très sensible aux événements thermiques affectant le liquide surfondu**
- ➡ **Couplage avec les autres techniques**

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

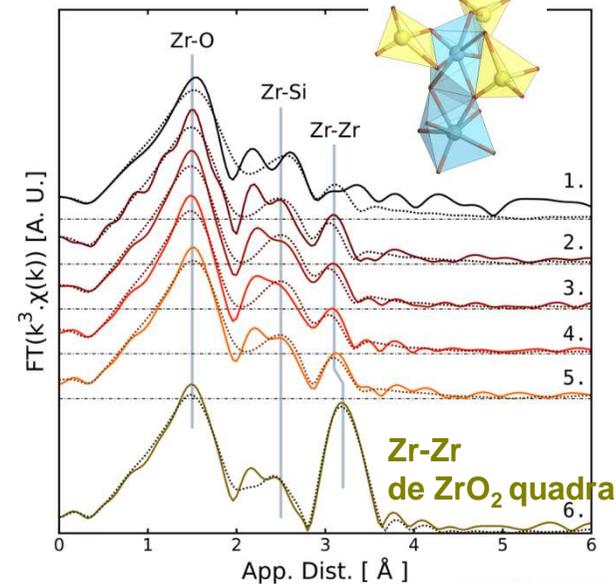


# ATD - Conclusions

## Olivier Dargaud



### EXAFS – Elettra Trieste



### HRTEM IMPMC

