

## L'ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE DECOMPOSITION CONSTANTE

J. ROUQUÉROL

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du CNRS, Marseille, France

(Reçu le 2 février 1970)

A general method of thermal analysis is presented, whose aim is to reduce at will pressure and temperature gradients inside the sample submitted to thermolysis. The basic idea is to control the sample temperature so as to keep constant a parameter related to the decomposition rate. Attention is specially called on the case when the controlled parameter is pressure, which allows to monitor at the same time two parameters (pressure and decomposition rate). As an example, one apparatus is described, working in the pressure range between 20 and  $10^{-3}$  torr. This method of Constant Rate Thermal Analysis (CRTA) appears to be specially suited for thermal analysis under controlled vacuum, for the preparation of well defined porous samples, and for the study of decomposition mechanisms.

### **A – Exigences posées par l'étude des décompositions thermiques**

La plupart des auteurs étudiant la décomposition thermique des solides conviennent de la nécessité de contrôler au cours d'une thermolyse non seulement la température de l'échantillon, mais aussi la composition et la pression de la phase gazeuse qui l'entoure. Ce sont ces exigences qui retiendront notre attention.

Il en résulte, comme nous allons le voir plus en détail, la nécessité de résoudre deux types de problèmes (expérimentation sous pression constante d'une part, élimination des gradients de pression et de température d'autre part) auxquels la méthode d'analyse thermique que nous présentons se propose d'apporter une solution.

#### *1) Expérimentation sous pression constante*

Un mode opératoire fréquemment adopté consiste à balayer le solide étudié par un gaz qui entraîne la vapeur produite par la décomposition. Toutefois la pression partielle de cette vapeur au niveau de l'échantillon (pression dont dépend le plus souvent la vitesse de décomposition) est très difficile à estimer. C'est pourquoi, sauf dans les cas rares où le gaz de balayage intervient dans la réaction étudiée (oxygène par exemple), il semble préférable de l'éliminer complètement. La pression totale au voisinage de l'échantillon est alors effectivement la pression de la vapeur produite. C'est la solution proposée par Garn dans son dispositif à "self generated atmosphere" (atmosphère uniquement engendrée par la décom-

position), d'abord en thermogravimétrie (TG) (Garn et Kessler, [1]) et ensuite en analyse thermique différentielle (ATD) (Garn, [2]).

C'est aussi celle de Mauras [3] dans son appareil à échappement discontinu de vapeur, et celle de Guenot et alt. [4] dans leur thermomanomètre.

Il est aussi possible de fournir à l'enceinte réactionnelle une vapeur de même composition que celle qui doit se dégager; lorsqu'il s'agit de vapeur d'eau, sa pression est alors maintenue constante à l'aide d'un condenseur (Horlock et alt., [5]; Lebailly, [6]; Simonot-Grange et alt., [7]).

La méthode que nous proposons est du type à atmosphère engendrée par la décomposition: l'expérience s'en trouve simplifiée et il n'est pas nécessaire de connaître à l'avance la nature exacte du gaz qui se dégage.

## 2) *Elimination des gradients de pression et de température dans l'échantillon*

Il ne suffit pas de maintenir une pression constante au niveau du capteur de pression. Il faut aussi que les gradients de pression et de température dans l'échantillon, qui masquent souvent le mécanisme de décomposition que l'on désire étudier, soient ramenés à une valeur négligeable.

Barret [8] a spécialement étudié l'influence des *gradients de pression* sur la vitesse de propagation de l'interface réactionnelle dans un échantillon pulvérulent. Dans le cas très fréquent du régime diffusionnel (où la diffusion intergranulaire est le phénomène le plus lent et impose sa vitesse au système) l'ordre apparent de la réaction est seulement représentatif de la manière dont la poudre a été disposée dans le creuset de la thermobalance. C'est ainsi qu'une géométrie très souvent adoptée (petit tas de poudre dans une nacelle peu profonde) suffit à expliquer, dans bien des cas, en régime diffusionnel, l'ordre voisin de  $2/3$  si souvent trouvé.

Anderson et alt. [9] montrent par le calcul que des gradients de pression de plusieurs torrs par mm peuvent exister dans une poudre en cours de décomposition "sous vide", même lorsque le lit de poudre est peu épais (1 mm) et lorsque la durée de la décomposition n'est pas spécialement courte (3 heures).

Ajoutons que dans tous les cas où l'analyse thermique est effectuée sous un vide entretenu, il est souhaitable d'évaluer les gradients de pression dans les canalisations, entre l'échantillon et la jauge de mesure: très souvent, l'échantillon n'est pas, pendant la décomposition, en présence du "vide poussé" que l'on croit fournir; ce vide est seulement atteint avant et après la décomposition.

Remarquons par contre que dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre non comprimée, il existe une limitation automatique des gradients de pression: la différence de pression maximale entre la surface et le fond du lit de poudre est égale à la force de pesanteur exercée par la poudre sur un élément de surface horizontale unitaire au fond de l'ampoule. Une surpression plus importante provoque soit des remous dans la poudre, soit son entraînement vers le groupe de pompage si l'on opère dans le domaine des pressions inférieures à quelques torrs.

Pour fixer les idées, nous indiquons sur la figure 1 l'ordre de grandeur des gradients de pression lors d'une décomposition thermique "sous vide" destinée à la préparation d'un échantillon. Nous nous plaçons dans le cas favorable où un certain nombre de précautions ont déjà été prises pour limiter ces gradients de pression:

- ni couvercle, ni tampon de laine de verre, ni verre fritté ne ralentissent l'écoulement des gaz;
- l'échantillon n'est pas comprimé, mais est laissé à l'état pulvérulent;
- la poudre est étalée sur 1 mm seulement d'épaisseur;
- la lenteur de la montée en température est suffisante pour que la poudre ne soit pas entraînée vers le groupe de pompage.

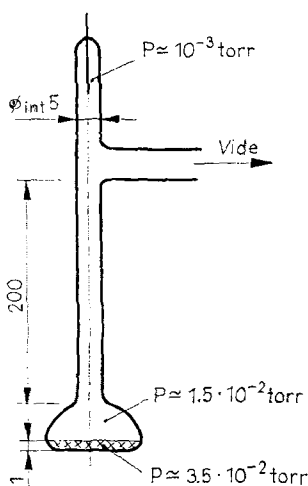


Fig. 1. Exemple de distribution des pressions lors d'une décomposition thermique "sous vide"

Nous prenons le cas d'un échantillon de 0.2 g d'hydroxyde de béryllium  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , de densité apparente 0.25, se décomposant en 5 heures. Le gradient de pression dans la tubulure est déduit du débit moyen de vapeur d'eau (ici environ 16 mg par heure) et de mesures directes effectuées par ailleurs. Le gradient de pression dans l'échantillon est calculé en supposant qu'il est limité par le poids de la poudre.

On voit comment, malgré des conditions apparemment favorables, une erreur de 35 millitorrs peut être faite dans l'estimation du "vide" au voisinage de l'échantillon.

De son côté, Mauras [10] insiste sur l'importance des *gradients de température* et des erreurs de mesure qui en découlent. Il mesure ces gradients au cours de la décomposition d'un échantillon de carbonate de calcium soumis à une montée linéaire de température. Bien que l'échantillon soit comprimé, ce gradient est de  $11.2^\circ\text{C}$  par mm pour une montée en température de  $1.44^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

Ces gradients sont encore plus élevés si la poudre n'est pas comprimée et si la décomposition a lieu sous vide: indiquons à titre d'exemple que la conductivité

thermique d'une poudre de diatomées (Kieselguhr) dans l'air tombe dans le rapport 23 à 1 lorsque la pression passe de 100 à 0.1 torr Smoluchowski [11]. Il ressort donc nettement de l'analyse précédente que, surtout aux pressions inférieures à 10 torrs, *les gradients de pression et de température sont loin d'être négligeables* dans un échantillon en cours de décomposition, ce qui peut fausser considérablement les interprétations proposées pour les mécanismes de décomposition.

Or, la principale cause de ces gradients réside dans la décomposition elle-même: on peut, en ralentissant la vitesse de décomposition, réduire à volonté les gradients de pression et de température dans l'échantillon. Cette constatation nous a amené à contrôler, en plus de la pression, un paramètre habituellement négligé, qui est la vitesse de décomposition.

## B – Principe de la méthode proposée

### 1) Principe général

Le principe proposé consiste à effectuer une analyse thermique où le paramètre imposé (et contrôlé) n'est pas la température mais *une grandeur liée directement à la vitesse de décomposition* et qui peut être par exemple:

- le débit de gaz émanant (soit pur, soit mélangé à un gaz vecteur),
- la vitesse de variation de masse, obtenue par thermogravimétrie dérivée,
- le flux thermique reçu, tel que le donne un dispositif d'analyse thermique différentielle ou un dispositif calorimétrique plus élaboré. (Pour des raisons différentes de celles que nous avons exposées, un dispositif calorimétrique à flux constant a été récemment proposé par Cohen-Adad) [12].

*Le chauffage du four est alors asservi à la grandeur cinétique qui a été choisie* (et non pas à un programme de température). Il en découle un intérêt immédiat: dans les autres méthodes d'analyse thermique, c'est habituellement la température qui est imposée et c'est une autre grandeur – au moins – qui est mesurée, ce qui nécessite un appareil de mesure étalonné dans toute la gamme susceptible d'être balayée au cours de l'expérience (mesure de la masse, de la pression partielle des gaz émanants, du flux thermique, etc . . .). Or la température est de toutes ces grandeurs, la plus facile à enregistrer dans une large gamme. C'est elle que nous mesurons, alors que l'autre paramètre est seulement maintenu constant, ce qui exige un détecteur étalonné pour *la* valeur employée, mais ne demande pas nécessairement un appareil de mesure élaboré.

### 2) Application à l'analyse thermique à flux gazeux contrôlé

Nous nous proposons de contrôler d'une part la pression au-dessus de l'échantillon et d'autre part le débit de gaz produit par la décomposition. Or il est possible d'effectuer simultanément ces deux contrôles: il suffit pour cela de réguler une pression qui soit à la fois la pression au-dessus de l'échantillon et la pression en amont d'un diaphragme servant de débitmètre, et en aval duquel un vide dynamique est maintenu (fig. 2).

L'échantillon est donc relié en permanence au groupe de vide par l'intermédiaire du diaphragme. Le signal délivré par le capteur de pression est fourni à la régulation du four; celle-ci porte automatiquement l'échantillon à une température telle que, malgré l'écoulement continu à travers le diaphragme, le gaz fourni par la décomposition se maintienne à la pression de consigne.

Pour un gaz donné, le débit à travers le diaphragme est constant. Comme ce gaz provient uniquement de la décomposition, celle-ci a donc lieu à vitesse constante.

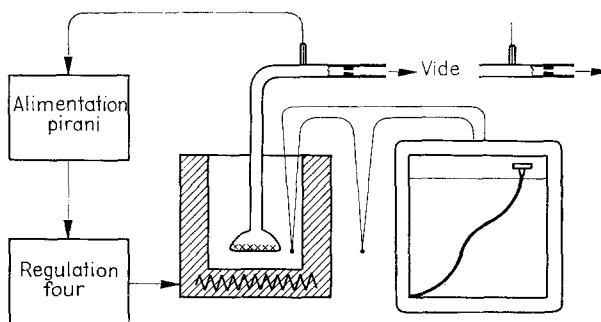


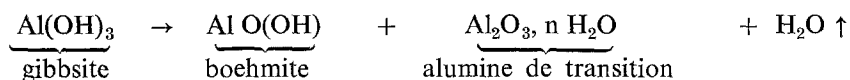
Fig. 2. Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique sous vide à pression résiduelle constante et à vitesse de décomposition constante

Pour cette raison, afin d'alléger le texte qui suit, nous nous permettons de désigner — au moins à titre provisoire — la méthode qui vient d'être décrite par les initiales ATVC (Analyse Thermique à Vitesse de décomposition Constante).

La courbe d'analyse thermique enregistrée (température de l'échantillon en fonction du taux de décomposition) est comparable à une courbe de thermogravimétrie. Toutefois, du fait du contrôle d'au moins un paramètre supplémentaire (la vitesse de décomposition, mais souvent aussi la pression) ces deux courbes ne sont pas obligatoirement superposables. C'est ce que fait ressortir la fig. 3 où sont portées les courbes d'analyse thermique obtenues par l'une et l'autre méthode dans des conditions assez voisines. La courbe d'ATG a été enregistrée avec un thermoanalyseur Mettler. Dans les deux cas, 250 mg de gibbsite industrielle (hydrargillite Bayer) ont été utilisés (fournisseur: Péchiney; granulométrie: 50 à 80  $\mu\text{m}$ ; impureté principale: 1200 ppm  $\text{Na}^+$ ). Ils ont été placés soit dans une ampoule de silice fondue à fond plat de 33 mm de diamètre intérieur (expérience d'ATVC), soit dans un creuset de platine à fond hémisphérique de 15 mm de diamètre intérieur (expérience d'ATG). Le même domaine de température (20–1000°C) a été balayé en 27 heures dans le cas de l'expérience d'ATVC (vitesse spécifique de décomposition: 13.5  $\text{mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) et en 33 heures dans le cas de l'expérience d'ATG (vitesse de montée en température: 0.5°C par minute). La pression au voisinage de l'échantillon a été enregistrée au cours des deux expériences et a été reportée sur la fig. 3. sous la courbe d'analyse thermique correspon-

dante (pour l'expérience d'ATG, afin d'éviter que la poudre ne soit entraînée hors du creuset au moment de la décomposition, il a été nécessaire de limiter la vitesse de pompage en n'ouvrant que partiellement la vanne à vide).

Bien que d'allure semblable, les deux courbes d'analyse thermique diffèrent fortement par le domaine de température dans lequel se situe la décomposition thermique de la gibbsite proprement dite; la transformation:



a lieu entre 170 et 200°C dans l'expérience d'ATVC alors qu'elle s'étale dans un domaine 5 fois plus grand dans l'expérience d'ATG. Dans le premier cas l'ordre apparent de la réaction est nul pendant la plus grande partie de son déroulement, et ceci est déterminé sans aucune ambiguïté: on constate en effet qu'à vitesse de décomposition constante, la température de décomposition (170°) est indépendante du taux d'avancement de la réaction. Cet ordre nul ne se retrouve pas dans le cas de l'expérience d'ATG où l'on constate au contraire qu'à une vitesse de décompo-

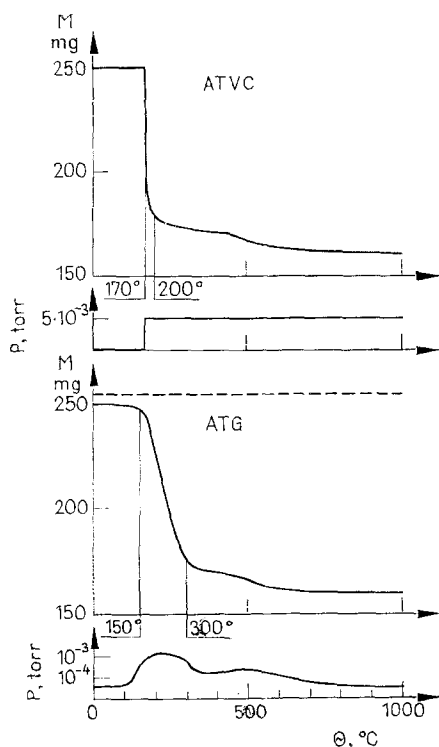


Fig. 3. Courbes comparées d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante (ATVC) et de thermogravimétrie en montée linéaire de température (ATG) pour un échantillon de 250 mg de gibbsite  $\text{Al(OH)}_3$ . Sous chaque courbe est donné l'enregistrement correspondant de la pression

sition à peu près constante (qui se traduit par une pente constante de la courbe) correspond une température de décomposition de plus en plus élevée. Il semble donc que dans ce dernier cas le mécanisme de décomposition soit plus complexe (ou moins homogène) que dans le cas de l'expérience d'ATVC qui apparaît donc spécialement adaptée à ce genre d'étude.

Signalons enfin que sur les deux courbes apparaît vers 500°C un point d'inflexion qui correspond à la décomposition thermique de la phase boehmitique  $Al\ O(OH)$  formée précédemment.

### C – Réalisation d'un appareil d'analyse thermique à flux contrôlé

#### 1) Indications générales

Nous allons examiner les différents éléments qui sont schématisés sur la figure 2.

a) *Echantillon et porte-échantillon.* Les servitudes sont peu nombreuses; la masse de l'échantillon peut varier entre 20 mg et plusieurs centaines de grammes; on recherchera cependant, de préférence, une disposition de l'échantillon (en couche fine par exemple) qui déjà par elle-même limite les gradients de pression et de température; l'ampoule porte-échantillon peut être en silice, en verre ou en métal.

b) *Four.* On le choisira pour sa réponse rapide: le chemin thermique entre les résistances de chauffage du four et l'échantillon devra être aussi court que possible. On peut utiliser par exemple un four tubulaire à résistances internes apparentes. Sa position (verticale ou horizontale) est indifférente.

c) *Diaphragme et dispositif de pompage.* Les canalisations et le diaphragme peuvent être en verre ou en métal (il est alors plus facile dans ce dernier cas de réaliser des diaphragmes amovibles et calibrés).

Les canalisations devront présenter une résistance à l'écoulement faible devant celle du diaphragme. Si l'on désire pouvoir descendre à quelques millitorrs, le diamètre des canalisations devra être de l'ordre de 20 mm. Le "volume mort" en amont du diaphragme devra être choisi en sorte que le temps de réponse du capteur de pression à une variation de la vitesse de décomposition reste à une valeur acceptable par la régulation.

Afin d'estimer l'ordre de grandeur souhaitable pour ce volume mort, nous devons exprimer le temps de réponse du système en fonction de celui-ci.

Considérons pour cela une brusque variation de la vitesse de décomposition du solide qui passe de  $v_1$  à  $v_2$ . Supposons que la vitesse d'écoulement soit proportionnelle à la pression  $P$  qui règne dans l'ampoule\*:

$$v = a \cdot P$$

où  $a$  représente la conductance du diaphragme.

\* On admet que le débit en masse à travers le diaphragme est régi par l'équation de Knudsen (régime moléculaire) que nous exprimons sous la forme

$$v = \frac{dq}{dt} = \frac{\sqrt{2} \cdot \pi}{6} \cdot \frac{d^3(P - p)}{l \sqrt{\rho}} \quad (\text{Reiman, [13]})$$

La variation instantanée de la masse de gaz  $\frac{dm}{dt}$  contenue dans le volume mort  $V_m$  sous la pression  $P$ , est égale à la différence entre sa vitesse de production  $v_2$  et sa vitesse d'évacuation  $v$ .

La vitesse de production  $v_2$  peut s'écrire  $v_2 = a P_2$  où  $P_2$  est la pression d'équilibre (lorsque  $\frac{dm}{dt} = 0$ ).

On a donc:  $\frac{dm}{dt} = v_2 - v = a(P_2 - P)$

par ailleurs:  $\frac{dm}{dt} = \frac{V_m}{22414} \times \frac{273}{T} \times \frac{M}{760} \times \frac{dP}{dt} = b \frac{dP}{dt}$

où  $M$  est la masse molaire du gaz produit

$T$  est la température supposée uniformément égale, 293 K par exemple,  $V_m$  est exprimé en  $\text{cm}^3$  et  $P$  en torr.

Il s'en suit que la pression  $P$  varie avec le temps selon:

$$P = P_2 - (P_2 - P_1)e^{-(a/b)t}$$

où  $P_1$  est la pression d'équilibre avant la perturbation ( $t = 0$ ). Le temps de réponse:  $t_{1/2}$  nécessaire pour amener la pression à la valeur  $\frac{P_1 + P_2}{2}$  est alors:  $t_{1/2} = \frac{b}{a} \text{Ln } 2$ .

On voit donc que le temps de réponse du système (abstraction faite du temps de réponse propre au capteur lui-même) est directement proportionnel:

- à la résistance  $\frac{1}{a}$  offerte par le diaphragme à l'écoulement du gaz
- au volume mort  $V_m$  (contenu dans l'expression de  $b$ ).

Si l'on se fixe un temps de réponse de 1 seconde, une pression de consigne de  $10^{-2}$  torr, une vitesse de décomposition de 10 mg de vapeur d'eau par heure, le volume mort est alors de  $400 \text{ cm}^3$ .

Pour un même débit, mais pour une pression de  $10^{-4}$  torr,  $V_m$  peut atteindre 40 litres: c'est ce qui nous permet de coupler l'analyse thermique à flux contrôlé

où  $d$  est le diamètre du tube,

$l$  sa longueur,

$\rho$  la masse volumique du gaz sous la pression unité,

$P$  et  $p$  les pressions à chaque extrémité; nous pouvons considérer, dans le cas qui nous intéresse, que  $p$  (vide du groupe de pompage) est négligeable devant  $P$ .



avec l'analyse thermogravimétrique, même lorsque le volume mort de la balance est de plusieurs litres.

Un calcul analogue peut être fait lorsque le diaphragme est le siège d'un écoulement visqueux: le débit est alors proportionnel au carré de la pression.

Dans l'exemple précédent (vitesse de décomposition de  $10 \text{ mg h}^{-1}$  et temps de réponse de 1 seconde) le "*pouvoir de résolution*" de la méthode est de l'ordre de quelques microgrammes et, grâce aux conditions très homogènes de température et de pression de l'échantillon, cette résolution peut être effectivement utilisée (ce n'est pas le cas lorsque la montée de température produit des gradients de température et de pression qui étalent dans le temps les instants auxquels les différentes parcelles de l'échantillon sont touchées par la décomposition).

Dans le cas où, pour maintenir constante la vitesse de décomposition, on régulerait le signal de thermogravimétrie dérivée, on devra tenir compte de deux limitations apportées par le dispositif de dérivation:

- la constante de temps du dispositif (4 à 10 secondes pour le "thermoanalyser" Mettler par exemple),
- la sensibilité du dispositif (0.1 mg/heure pour "l'Electrodyne" Setaram, 1.5 mg/heure pour le "thermoanalyser" Mettler). Cette sensibilité impose la vitesse de décomposition minimale admissible si l'on veut pouvoir décélérer et compenser les variations de vitesse de décomposition de l'ordre de 1 % par exemple. Cette vitesse sera de 10 mg/heure pour la balance Setaram et de 150 mg/heure pour la balance Mettler.

La résistance d'écoulement que nous avons jusqu'ici appelée "diaphragme" peut être constituée:

- soit par un simple étranglement (sur une canalisation de verre ou de cuivre);
- soit par une micro-vanne à aiguille (type Hoke ou Balzers) ou à constriction (Granville - Phillips);
- soit par un diaphragme métallique amovible.

d) *Capteur de pression*. Tout capteur susceptible de délivrer un signal électrique est utilisable. Il est souhaitable cependant qu'il puisse réagir à des variations de *pression* de quelques centièmes de la valeur de consigne.

Selon le domaine de pression jugé intéressant, on pourra par exemple utiliser:

- un capteur différentiel à membrane (gamme  $\pm 10$  torrs par exemple) entre 20 et 760 torrs;
- une jauge de Pirani ou une jauge à thermocouples ( $10^{-3} < P < 20$  torrs);
- une jauge de Penning ou une jauge à cathode chaude ( $10^{-6} < P < 10^{-3}$  torr).

e) *Régulation*. Il faut apporter à la régulation un soin particulier, exigé par les constantes de temps non négligeables du montage (temps de propagation du flux thermique de la résistance de chauffage jusqu'à l'échantillon et temps de réponse du capteur de pression à un changement de débit du gaz produit). Il sera donc nécessaire d'utiliser une régulation à effet proportionnel, intégral et dérivé. L'effet intégral permet de maintenir le signal à la même valeur de consigne, malgré les variations de régime de chauffage auxquelles est soumis le four pour suivre fidèle-

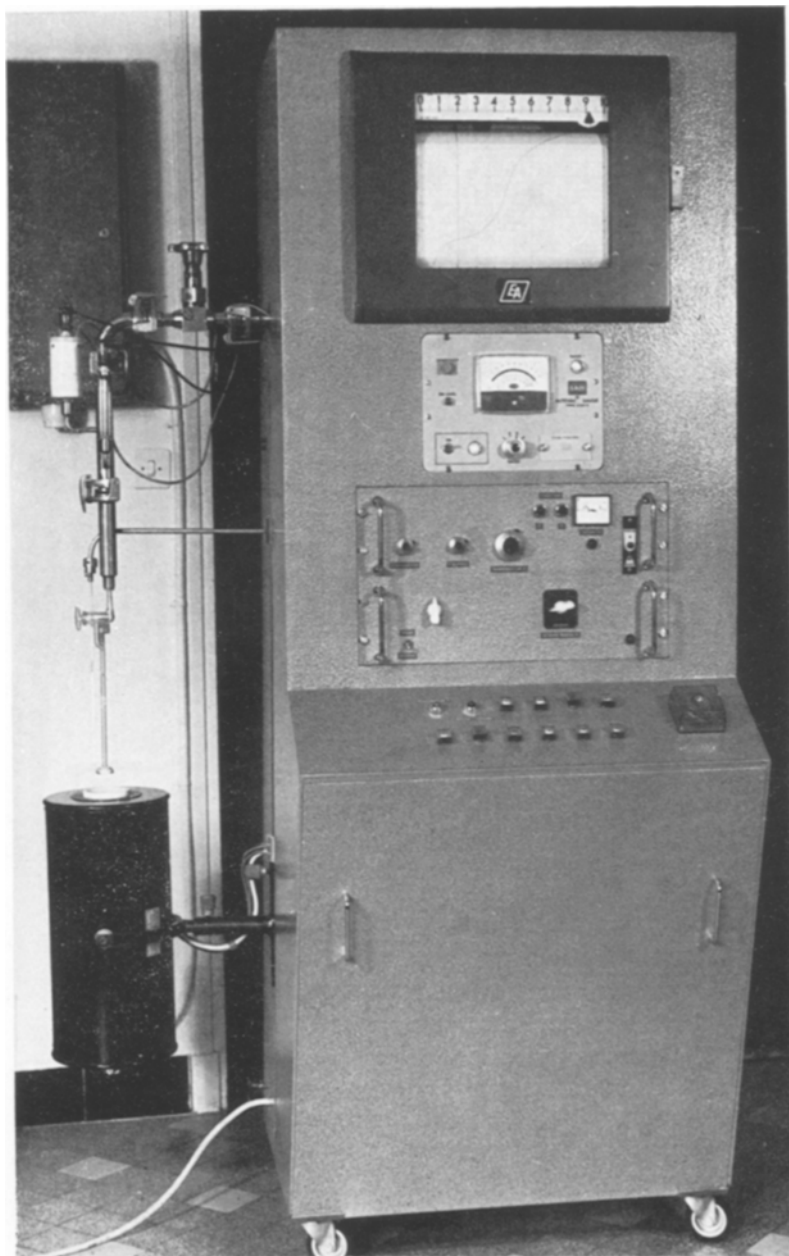


Fig. 4. Vue d'ensemble d'un appareil d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante

ment la courbe de température, habituellement non-linéaire, imposée par l'échantillon. L'effet dérivé amortit les oscillations périodiques que favorise la constante de temps non négligeable de la boucle de régulation.

f) *Enregistrement.* Le dispositif d'enregistrement, totalement indépendant de la boucle de régulation, doit permettre d'enregistrer la température de l'échantillon en fonction du temps, c'est-à-dire en fonction de la masse perdue. Il fournit donc la courbe d'analyse thermique recherchée. Le capteur de température doit se trouver à proximité immédiate de l'échantillon. La mesure correcte de la température se trouve cependant simplifiée par le ralentissement automatique de la vitesse de montée en température dès que survient une réaction de décomposition.

## 2) *Description d'un cas particulier: appareil destiné à l'étude des décompositions thermiques sous des pressions comprises entre $10^{-3}$ et 20 torrs\**

Cet appareil permet de réaliser des conditions voisines de celles que l'on rencontre dans le plus grand nombre de décompositions thermiques "sous vide". Toutefois la pression au voisinage immédiat de l'échantillon est ici effectivement mesurée et cette pression reste constante pendant toute la décomposition au lieu de passer un maximum très supérieur au "vide" que l'on croit réaliser dans l'appareil — comme c'est le cas lorsqu'on effectue une programmation linéaire de la température de l'échantillon (cf. fig. 3).

La figure 4 donne une vue d'ensemble de l'appareil, et la figure 5 schématise les tubulures visibles sur la photo.

Passons en revue les différents éléments de cet appareil:

— *Ampoule porte-échantillon:* l'ampoule est en pyrex ou en silice, selon la température finale désirée. Elle est à fond plat, d'un diamètre compris entre 25 et 35 mm. La tubulure de l'ampoule a un diamètre intérieur de 12 mm (pour les expériences où la pression est inférieure à 150 millitorrs), mais qui peut être réduit à 2 ou 3 mm pour les expériences où la pression est supérieure à 1 torr. Bien entendu, la voie du robinet à vide doit avoir un diamètre au moins égal à celui de la tubulure;

— *Four:* le four utilisé est un four tubulaire de 70 mm de diamètre intérieur, à résistance de kanthal apparente, pouvant porter l'échantillon jusqu'à 1200°C;

— *Dispositif de pompage et tubulures:* les tubulures, en acier inoxydable, ont un diamètre intérieur de 20 mm. Les différents éléments sont joints par des raccords rapides à joint torique (raccords "Mecavide" de Sogev). Les diaphragmes utilisés sont amovibles; ils sont obtenus à partir de disques de laiton ou d'acier inoxydable de 10 mm d'épaisseur, dans lesquels un ou plusieurs orifices sont percés avec soin.

Ces diaphragmes sont maintenus dans un manchon porte-diaphragme au moyen d'une bague fileté. L'étanchéité est assurée par un joint torique.

\* Un appareil de présentation différente mais de performances analogues à celles de l'appareil décrit ici est maintenant commercialisé sous licence ANVAR—CNRS par la société SEVME—Informatique- 1, Avenue Pierre, St-Mitre — 13 — Aubagne — FRANCE.

Les orifices utilisés ont des diamètres compris entre 0.4 et 5 mm. Indiquons pour fixer les idées qu'un débit de 20 mg de vapeur d'eau par heure est assuré par le diaphragme de 4 mm, avec une pression en amont de 14 millitorrs environ, et, par le diaphragme de 0.4 mm avec une pression en amont de 4 torrs environ.

— *Capteur de pression*: nous utilisons une jauge du type Pirani, à filament de tungstène, utilisable dans le domaine des pressions comprises entre  $10^{-3}$  et 20 torrs. Les têtes de jauge ne sont pas compensées en température; nous les avons donc placées dans un manchon thermorégulé au 1/10e de degré pour que les fluctuations de la température ambiante n'affectent pas la stabilité du signal délivré par la jauge. Ces têtes de jauge sont amovibles (elles sont fixées par un

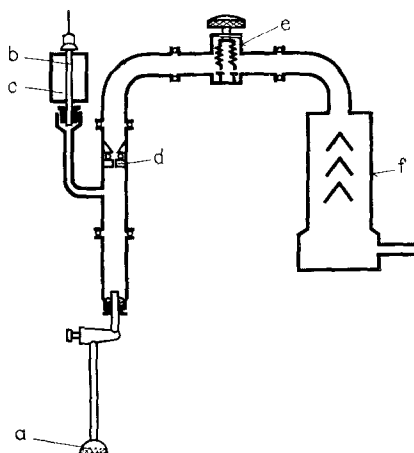


Fig. 5. Représentation schématique du circuit d'écoulement des gaz produits par la décomposition. *a*: ampoule porte-échantillon; *b*: tête de jauge Pirani; *c*: thermostat; *d*: diaphragme; *e*: vanne à soufflet; *f*: pompe à diffusion

dispositif à joint torique) et peuvent être étalonnées périodiquement au moyen d'une jauge de MacLeod. Sur l'appareil elles prennent place sur le porte-diaphragme. Lorsqu'un gradient de pression mesurable est à craindre dans la tubulure de l'ampoule de réaction, une tête de jauge en pyrex soudée à une tubulure latérale de l'ampoule permet de mesurer la pression directement au-dessus de l'échantillon. Le signal de sortie de la jauge ( $\square$  - 10 mV) est fourni au régulateur de chauffage.

— *Régulation*: La régulation utilisée a été réalisée au laboratoire.\* Elle remplit deux fonctions:

*a)* — *la programmation ou régulation en température*; elle utilise comme capteur de température une résistance de platine (Degussa); cette fonction permet d'obtenir une montée en température linéaire entre 20 et 500°, à une vitesse réglable de

\* Nous remercions ici M. Coten, qui a conçu et réalisé cette partie essentielle de l'appareil décrit.

manière continue entre 0.5 et 10°/minute ou de maintenir une température constante à  $\pm 0.2^\circ$ ;

b) – *la régulation en pression*: dans cette fonction, le chauffage du four est asservi au signal fourni par la jauge de Pirani qui est maintenu constant.

Une bascule automatique permet de passer d'une fonction à l'autre. Il est alors possible de commencer un traitement par une montée linéaire en température, jusqu'au moment où la réaction de décomposition commence et produit une élévation de la pression au-dessus de l'échantillon. Dès que cette pression atteint une certaine valeur pré-réglée, la bascule fonctionne et c'est la pression qui est alors maintenue constante à une seconde valeur pré-réglée, légèrement supérieure à la précédente.

Cette régulation est à effet proportionnel, dérivé et intégral. Elle est munie d'une boucle de sécurité, parcourue par un courant de faible intensité, qu'il suffit d'interrompre pour arrêter l'alimentation du four.

– *Enregistrement*: Nous utilisons un enregistreur Dynamaster Bristol 0–10 mV à 2 voies: aux faibles vitesses de déroulement utilisées (4 cm/heure) l'inscription par points n'est pas un handicap.

L'une des voies permet d'enregistrer, à titre de contrôle, la pression (qui doit rester constante).

L'impédance d'entrée relativement faible (5000  $\Omega$  environ) de ce potentiomètre enregistreur nécessite des précautions pour éviter une interaction entre l'enregistreur et le régulateur.

L'autre voie est affectée à l'enregistrement de la température à l'aide d'un couple platine/platine rhodié à 10% et d'un dispositif de compensation de la température de la soudure froide. Cette voie fournit donc l'enregistrement d'analyse thermique. Elle est également munie d'un contact mobile utilisé soit pour arrêter un traitement à une température prédéterminée, soit pour maintenir alors constante la température de l'échantillon.

– *Groupe de pompe*: Le vide est fourni par une pompe à palettes (débit 3.5 m<sup>3</sup>/h) et une pompe à diffusion de mercure (50 l/sec.). Nous avons préféré le mercure à l'huile non seulement parce qu'il est moins sensible à l'oxydation, mais surtout parce que, dans l'étude des décompositions thermiques, les vapeurs organiques, même à faible pression, peuvent avoir un rôle perturbateur (dû à leurs propriétés réductrices) que n'a pas la vapeur de mercure (Dugleux et Doremieux, [14]).

Il est possible d'interposer entre la pompe à diffusion et le robinet à soufflet (acier inoxydable et téflon) un piège à azote liquide; son emploi n'est cependant pas commode dans le cas, le plus fréquent, d'expériences de longue durée (plus de 12 heures).

– *Pupitre de commande*: l'appareil réalisé est destiné à permettre une assez grande variété de traitement thermique. C'est pourquoi il est possible de combiner dans l'ordre désiré les fonctions suivantes:

- (a) montée linéaire de la température;
- (b) analyse thermique sous pression contrôlée;

- (c) palier de température;
- (d) arrêt par horloge (durée de la prédétermination: 1 heure à 7 jours) se mettant automatiquement en route:
  - soit au début de l'expérience,
  - soit seulement au moment où débute effectivement la décomposition (puisque c'est la durée de la décomposition elle-même qui est intéressante) c'est-à-dire au moment où le "seuil" de pression pré réglée est atteint;
  - soit encore au début du palier de température final;
- (e) arrêt à une température pré réglée sur l'enregistreur.

Ces différentes fonctions sont mises en service au moyen d'un clavier à 6 touches numérotées qui permettent de caractériser chaque programme par le nombre affiché: "Le déroulement de chaque programme est *entièrement automatique*".

La figure 6 donne un exemple de traitement typique, comprenant successivement:

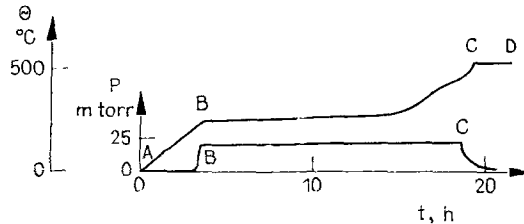


Fig. 6. Exemple de traitement thermique réalisable avec l'appareil présenté

- une montée linéaire de température (portion AB);
- un changement de fonction lorsque la pression atteint la valeur pré réglée de 20 millitorrs (c'est-à-dire peu après le début effectif de la décomposition) (point B);
- une analyse thermique sous la pression constante de 25 millitorrs (portion BC) et amenant l'échantillon à un taux donné de décomposition et, par exemple, à une porosité déterminée;
- un palier de température provoqué en C par le contact réglable de l'enregistreur qui met également l'horloge en marche. Un tel palier peut permettre un dégazage complet du solide obtenu en C, utile si ses propriétés de surface doivent être étudiées ultérieurement;
- l'arrêt complet du traitement par l'horloge, en D.

Afin de mettre en valeur le traitement thermique imposé à l'échantillon nous avons porté sur la figure 6 la température de l'échantillon en fonction du temps (c'est-à-dire, dans notre cas, en fonction de la masse perdue). En intervertissant les coordonnées on retrouve une courbe d'analyse thermique  $m = f(T)$  semblable à celles de la fig. 3.

Nous résumons ci-dessous les performances de l'appareil qui vient d'être décrit:

- domaine de régulation de la pression:  $2.10^{-3}$  à 20 torrs;
- domaine de température de l'analyse thermique: 20–1200°;
- domaine de régulation de la vitesse de décomposition: 0.5 à 1000 mg de vapeur perdue par heure;
- précision de la régulation en pression et en vitesse:  $\pm 0.5\%$  à  $\pm 5\%$  selon les valeurs choisies;
- masse d'échantillon utilisable: 20 mg à 50 g.

## D – Applications principales

Nous avons indiqué ailleurs (J. Rouquérol, [15]) les applications possibles de cette méthode d'analyse thermique. Contentons-nous de les énumérer rapidement:

### 1) *Analyse thermique dans des conditions définies*

a) *Appareil seul.* On a déjà vu l'exemple de l'analyse thermique d'un hydroxyde sous pression constante. Il est possible d'effectuer de la sorte l'analyse thermique de tout solide susceptible de libérer un gaz compatible avec le capteur de pression et les tubulures utilisées.

L'appareil présenté est adapté à l'analyse thermique de toutes sortes d'hydrates, d'hydroxydes, de silico-aluminates artificiels (catalyseurs, tamis moléculaires (Kermarec et alt., [16]) ou naturels (argiles), de carbonates, d'oxalates...

b) *Méthode couplée avec la thermogravimétrie.* Toute thermobalance sous vide, pourvu qu'elle soit munie d'une bonne régulation (action proportionnelle, intégrale et dérivée) et d'un capteur de pression peut être adaptée à l'analyse thermique à flux contrôlé. En un jour, nous avons effectué cette adaptation sur le thermo-analyseur Mettler. L'enregistrement gravimétrique permet alors:

- de connaître la vitesse de décomposition,
- de déceler éventuellement le départ successif de deux gaz différents (dans ce cas, le débit en masse varie, produisant une rupture de pente dans l'enregistrement gravimétrique).

### 2) *Traitement thermique des poudres*

La méthode proposée permet de réaliser deux types de traitements particulièrement intéressants:

a) *Analyse thermique préparative,* dans des conditions très bien définies et en quantité suffisante (plusieurs grammes par exemple) d'échantillons devant être conservés sous vide (dans leur ampoule de traitement) en attendant une étude ultérieure par d'autres méthodes (spectrographie X ou infrarouge, microscopie, adsorption gazeuse, détermination des propriétés catalytiques, etc.)

On a montré ailleurs l'intérêt particulier de ce mode de traitement pour l'étude de la décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium (Mayet et alt., [17];

Baumer et al., [18]), de béryllium (Rouquérol, [19]), de divers hydrates du nitrate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (Chottard et al., [20]) ou de gels de silice-alumine (Kermarec et al., [16]).

b) *Décomposition thermique d'une poudre fine* (granulométrie de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  par exemple) *sous vide effectif élevé.*

En effet, le seul moyen de maintenir un bon vide au moment de la décomposition et d'éviter par ailleurs l'entraînement de la poudre vers le groupe de pompage est de maintenir à une valeur suffisamment basse la vitesse de décomposition: c'est ce qui peut être réalisé ici de manière automatique.

### ) *Etude de mécanismes de décomposition*

La réduction, sans aucune limitation expérimentale, de la vitesse de décomposition et des gradients de pression dans l'échantillon permet en particulier, avec la méthode que nous proposons:

- de s'affranchir du rôle "parasite" de la diffusion intergranulaire (qui conduit, comme nous l'avons rappelé, à calculer des ordres de réaction sans rapport avec le mécanisme étudié et liés seulement à la disposition de l'échantillon);

- de se rapprocher à volonté des conditions de l'équilibre (sous réserve, bien sûr, qu'il n'existe pas une région de faux équilibre);

- d'étaler dans le temps chaque étape de la décomposition pour en faciliter l'étude.

## Conclusion

La méthode d'analyse thermique que nous proposons apparaît donc indépendante de l'ATG ou de l'ATD, bien qu'elle puisse leur être couplée sans difficulté. Lorsqu'elle est utilisée seule, elle ne présente ni les servitudes de l'ATG (sensibilité aux vibrations, échange thermique médiocre, dans le cas des expériences sous vide, entre le four et la nacelle porte échantillon qui doit être mécaniquement libre, fragilité imposant une portée maximale) ni celles de l'ATD (nécessité d'effectuer l'équilibrage thermique de la référence et l'échantillon; ceci vaut pour leurs capacités calorifiques, pour les résistances thermiques qui les environnent, et aussi pour la température des parois chauffantes avoisinantes).

L'intérêt principal de cette méthode réside dans la possibilité d'imposer une vitesse de décomposition constante, aussi lente qu'on le veut. Il en découle la possibilité de réduire à volonté les gradients de pression et de température dans l'échantillon, ou de réaliser une décomposition thermique sous un vide effectif aussi élevé qu'on le désire.

Enfin, parce qu'elle diminue le nombre de paramètres incontrôlés, cette méthode se prête tout particulièrement à l'étude des mécanismes de décomposition thermique.



### Bibliographie

1. P. D. GARN et J. E. KESSLER, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1563.
2. P. D. GARN, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1247.
3. H. MAURAS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1954) 762.
4. J. GUENOT, J. L. VALICON et G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 3068.
5. R. F. HORLOCK, P. L. MORGAN et P. J. ANDERSON, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 721.
6. M. LEBAILLY, *Rev. Mater. Construct. Trav. Publ.*, 615 (1966) 496.
7. M. H. SIMONOT-GRANGE, G. WATELLE-MARION et A. COINTOT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 2747.
8. P. BARRET, *Proc. 4th Int. Symp. React. Solids*, Amsterdam, (1960) 178.
9. P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK et R. G. AVERY, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 3 (1965) 33.
10. H. MAURAS, *J. Chim. Phys.*, (1963) 1419.
11. M. SMOLUCHOWSKI, *Bul. Acad. Sci., Crac., Ser. A*, (1910) 129; (1911) 548.
12. R. COHEN-ADAD, communication orale à la Société Chimique de France, Paris 13 Octobre 1967.
13. A. L. REIMANN, "Technique du vide", Dunod éd., Paris, (1956) p. 13.
14. P. DUGLEUX et J. L. DOREMIEUX, *Compt. Rend.*, 263 (1966) 293.
15. J. ROUQUEROL, *Proceedings of the 2d International Conference on Thermal Analysis Worcester, U.S.A., Academic Press. vol. I, pp. 281—8.*
16. J. KERMAREC, J. FRAISSARD, J. ELSTON et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.* 65 (5) (1968) 920.
17. J. MAYET, J. ROUQUEROL, J. FRAISSARD et B. IMELIK, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) p. 2805.
18. A. BAUMER et M. GANTEAUME, *Compt. Rend.* 266 (1968) 120.
19. J. ROUQUEROL, Thèse de Doctorat, Paris, (1964).
20. G. CHOTTARD, J. FRAISSARD et B. IMELIK, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 4331.

RÉSUMÉ — Une méthode générale d'analyse thermique est proposée, qui a pour premier but de permettre de réduire à volonté les gradients de pression et de température dans la masse de l'échantillon soumis à la thermolyse. Cette méthode consiste à asservir la température de l'échantillon à une grandeur liée à sa vitesse de décomposition. On développe le cas où la grandeur contrôlée est une pression, ce qui permet de fixer simultanément deux paramètres (pression et vitesse de décomposition). L'appareil décrit à titre d'exemple est utilisable aux pressions comprises entre 20 et  $10^{-3}$  torrs. Il est spécialement adapté à l'analyse thermique sous vide contrôlé, à la préparation de solides divisés bien définis et à l'étude de mécanismes de décomposition.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird eine allgemeine thermoanalytische Methode vorgeschlagen, die es gestattet, die Druck- und Temperaturgradienten in der der Thermolyse zu unterwerfenden Probe beliebig zu reduzieren, indem die Temperatur der Probe einer durch die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmten Größe zugeordnet wird. Es wird der Fall diskutiert, in dem der Druck die kontrollierte Größe ist und damit gleichzeitig zwei Parameter (Druck und Zersetzungsgeschwindigkeit) zu bestimmen sind. Der beschriebene Apparat ist bei Drücken zwischen 20 und  $10^{-3}$  Torr. anwendbar und ist besonders zu thermischen Analysen in kontrolliertem Vakuum, zur Herstellung von gut definierten festen Körpern und zum Studium von Zersetzungsmechanismen geeignet.

Резюме — Описан общий метод термического анализа, цель которого — снижение, по желанию, давления и градиента температуры внутри образца, подвергнутого термолизу. Основной концепцией является измерение температуры образца таким образом, чтобы параметр, относящийся к скорости распада был постоянным. Обращается внимание на тот случай, когда давление является контролируемым параметром, что позволяет определять направление двух параметров одновременно (давление и скорость распада). Описана установка, работающая в области давления между  $20-10^{-3}$  мм рт. ст. Она подходит для проведения термического анализа под контролируемым вакуумом, для приготовления образцов, обладающих хорошо выраженной пористостью, и для изучения механизма распада.