

## **MICROTHERMOGRAPHIE INFRAROUGE ET DECOMPOSITION DES SOLIDES**

*M. Guerin, M. Lallemand\*, N. Roudergues et A. Assire\*\**

LABORATOIRE DE RECHERCHES SUR LA REACTIVITÉ DES SOLIDES,  
(LA. 23), FACULTE DES SCIENCES MIRANDE, BP 138, 21004 DIJON CEDEX, FRANCE ;  
\*\*INFRATEK, DEPARTEMENT DE DIRELEC, 94260 FRESNES, FRANCE

(Reçu le 8. décembre, 1984)

Infrared microthermography was used to study dynamically the decomposition of single crystalline platelets (surface 1 cm<sup>2</sup>) of copper sulfate pentahydrate. The measurement of the local self cooling allows to plot the thermal profiles in front of the reaction and yields the temperature of the reactive interface. It is also possible to plot the thermal maps of the samples for their evolution, and thereby gets permitted knowledge of the gradients of temperature in those reactions. The evolution of these values with pressure, orientation of the platelets or of the reactive interface is envisaged.

Le phénomène d'élimination de l'eau à partir d'un substrat condensé (évaporation, sublimation, déshydratation, désorption . . .) se prête bien à l'étude des processus chimiques et thermiques de surface [1, 2]. L'auto-refroidissement qui résulte du caractère endothermique de ces transformations et qui se manifeste à la surface réactive phase condensée-vapeur, retarde le phénomène d'évaporation à l'interface et fait naître des flux de chaleur dans les phases contiguës. Il réalise donc le couplage des processus d'interface et des phénomènes de transport: les déséquilibres propres de l'interface ne sont pas indépendants des propriétés de transport dans les phases adjacentes.

D'un point de vue théorique, l'investigation thermodynamique de l'interface conduit à l'expression de la production d'entropie de surface [3, 4]. L'expression que l'on peut trouver en [5] met en évidence deux types de contributions: d'une part, la contribution des différents phénomènes irréversibles de la surface: réactions chimiques, transfert de chaleur dans la surface et diffusion de surface . . . mais aussi d'autre part, la contribution des phénomènes résultant *des discontinuités, à la traversée de la surface*, des grandeurs volumiques: température, potentiels chimiques des constituants . . . Donc, si l'on s'en tient à la recherche des forces

\* Correspondance à adresser à Michel Lallemand.

thermiques situées à l'interface, motrices de l'évolution du système, on observe qu'elles sont de deux ordres : le gradient thermique dans la surface d'où découle le transport interfacial et la discontinuité de température à laquelle est liée le transport transinterfacial. Une discussion de la nature tensorielle de ces forces et de leur éventuel couplage (selon Onsager) conduit à prévoir des interférences particulières des processus de transport entre eux [5, 6].

Les réactions endothermiques interfaciales peuvent être analysées théoriquement sous cet angle [6-8] mais il importe, sur le plan expérimental, de chercher à retrouver les contributions des forces thermiques à la surface.

Le but de cet article est de montrer, à partir d'un exemple particulier, l'appui que la microthermographie infrarouge est capable d'apporter aujourd'hui dans l'étude dynamique des phénomènes thermiques développés au cours d'une réaction endothermique interfaciale.

## I. Protocole expérimental et appareillage

La figure 1. schématise la nature et la disposition respective des principaux éléments de l'appareillage. L'utilisation simultanée d'une caméra de thermographie IR et de ses périphériques et d'un dispositif de visualisation optique permet de suivre l'évolution des phénomènes thermiques en relation avec le développement de la réaction chimique, sur un échantillon mis hors d'équilibre.

### I-1. Cellule d'observation (figure 2.)

Le corps de la cellule est relié à un ensemble de vannes et de points froids, non représentés ici, permettant de réaliser le vide et d'établir dans le réacteur une

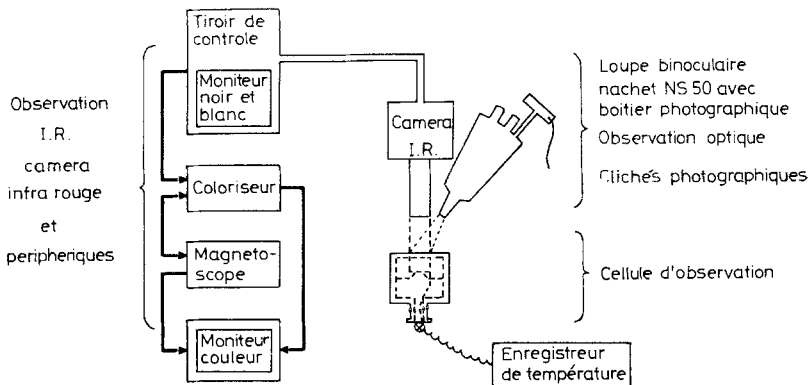


Fig. 1. Représentation schématique des principaux éléments de l'appareillage

pression fixe de vapeur d'eau. Le réacteur, fermé par un hublot ①, est réglé à  $\pm 0,1^\circ$ ; ses dimensions ont été choisies telles qu'en absence de décomposition, l'échantillon ③ soit aussi isotherme que possible. L'échantillon repose sur 3 pointes de verre : ainsi la réaction ne s'initie pas aux contacts support-lame.

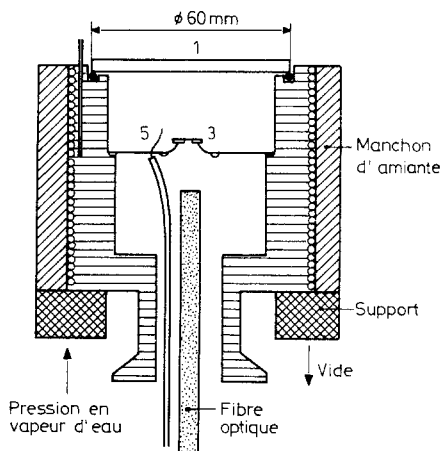


Fig. 2. Cellule d'observation

I-2. Matériau et préparation des échantillons

Nous avons choisi d'étudier la décomposition d'échantillons lamellaires monocristallins de sulfate de cuivre pentahydraté en sel trihydraté en raison de la facilité d'obtenir des cristaux bien formés et de grande taille, et de l'importance des résultats antérieurement acquis [9, 10].

Les monocristaux (figure 3.) sont sciés sur scie multifils ; les orientations des lames adoptent la dénomination suivantes :  $X \parallel$  (ou  $X \perp$ ) pour une lame parallèle (ou perpendiculaire) à un plan  $X$ ,  $\vec{X} \parallel$  (ou  $\perp$ ) pour une lame parallèle (ou perpendiculai-

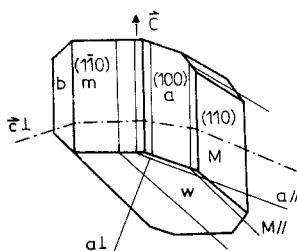


Fig. 3. Faciès des monocristaux utilisés

re) à un axe  $\vec{X}$ . Les lames monocristallines ont une surface d'environ  $1 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de  $0,8 \text{ mm}$ .

Sans préparation particulière, la réaction apparaît habituellement en quelques points de la lame, donnant naissance à des domaines isolés se développant en surface et en volume et possédant une forme et une orientation dont les caractéristiques ont fait précédemment l'objet d'investigations systématiques en fonction de paramètres divers (pression, température, orientation des lames. . .) [10].

Pour une présentation plus claire des résultats et leur exploitation quantitative, l'échantillon subit un prétraitement qui consiste à ensemercer par le produit de réaction la lame dans une direction donnée. Les figures 4 a et b rappellent les

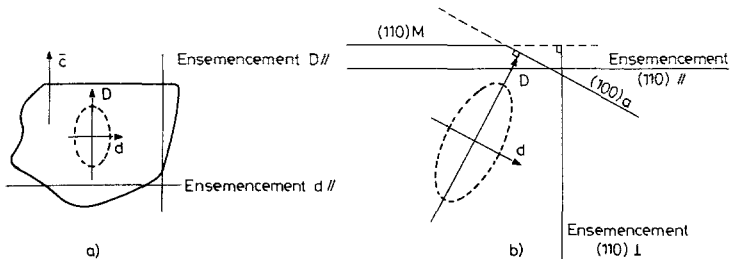


Fig. 4. Ensemencement des lames  $M||$  (a) et  $\vec{c}\perp$  (b) (ligne pointillée : direction et forme des domaines isolés)

diverses directions d'ensemencement sur lames  $M||$  et  $\vec{c}\perp$  (en relation avec le développement des domaines décomposés isolés sur ces deux types de lames).

Dans ces conditions (figure 5), nous observerons la progression dans une direction donnée d'un front de réaction unique avec l'assurance de la formation du composé trihydraté, et une diminution importante des temps de latence.

Nous avons pu vérifier que la vitesse de progression d'un front de réaction unique se développant parallèlement à lui-même était identique à celle de progression d'un domaine isolé dans la même direction.

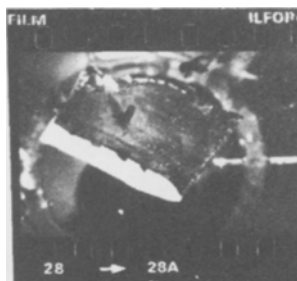


Fig. 5. Progression d'un front de réaction sur une lame monocristalline

### I-3. Thermographie

#### a) Caméra large bande et microthermographie

Les résultats présentés dans cet article ont été obtenus au moyen de la caméra de thermographie Inframétries modèle 525 : il s'agit d'un thermographe à détecteur CdHgTe refroidi et dans lequel la déflexion du « champ élémentaire » se fait par un procédé optomécanique, constitué de deux miroirs oscillants (ligne et trame) et travaillant généralement dans la bande 8-12  $\mu$ . L'étude dynamique des phénomènes thermiques développés au cours d'une réaction de décomposition telle que celle retenue a nécessité deux modifications du modèle standard :

Compte tenu des dimensions des échantillons, il est équipé en microthermographie (téléobjectif  $\times 3$ , lentille de rapprochement 6") ; on atteint alors un pouvoir de résolution de 0,1 mm pour un champ d'observation de 11  $\times$  15 mm et une distance de travail de 150 mm environ.

L'observation IR et visible des échantillons placés dans le réacteur impose que ce dernier soit obturé par une fenêtre de fluorine. La figure 6. représente l'évolution de la transmission en fonction de la longueur d'onde d'une fenêtre de 3 mm

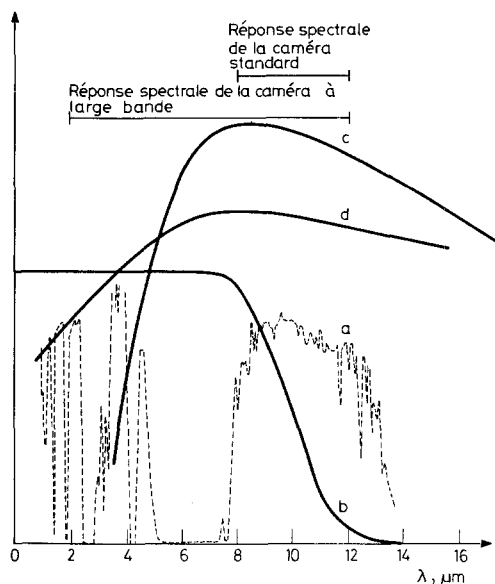


Fig. 6. Réponses spectrales des caméras standard et large bande en relation avec

- la transmission spectrale de l'atmosphère (a)
- la transmission spectrale de la fenêtre de fluorine (b)
- la courbe d'émittance spectrale  $W_\lambda$  d'un corps noir à 340 K (c)
- la courbe de réponse du détecteur (d)

d'épaisseur en relation avec différentes données. L'absorption par le hublot d'une partie non négligeable du rayonnement IR propre du matériau à étudier, particulièrement dans la fenêtre d'absorption atmosphérique 8-12  $\mu$ , a pu être compensé par l'utilisation d'une caméra « large bande », travaillant dans le domaine 2-14  $\mu$ .

A partir des signaux vidéo délivrés par le système de thermographie (ou restitués par enregistreur magnétique) on peut, par l'intermédiaire du tiroir de contrôle de la caméra, effectuer un certain nombre de présentations et de traitements simples par voie analogique.

*Présentations en tons de gris* (figure 7a) sur un moniteur de visualisation monochrome : le contraste de luminance visible est proportionnel au contraste thermique sur l'objet étudié.

*Analyse ligne* (figure 7b et c). L'arrêt du balayage trame permet de présenter en analyse ligne rapide le profil thermique —  $A(x) = f(T_x)$  — d'une ligne choisie dans l'image et repéré sur une échelle à dix divisions.

Nous signalerons pour mémoire, les présentations possibles des images en « fausses couleurs » très utiles pour l'analyse quantitative des phénomènes thermiques. Pour des raisons techniques, elles ne seront pas présentées dans cet article.

#### b) *Thermographie : mesures préliminaires*

Pour mesurer avec précision une température vraie, il faut établir expérimentalement la correspondance entre l'amplitude de la tension vidéo  $A_x$  en chaque point  $A$  de l'objet, repérée comme nous l'avons signalé sur une trame de dix intervalles et la température  $T_x$  du corps observé.

*Étalonnage du thermographe.* Des courbes de réponse de la caméra doivent être tracées, tenant compte des conditions réelles d'utilisation (absorption par l'atmosphère, système optique, fenêtres).

Les déshydratations seront effectuées à des températures voisines de 60°. De caractère endothermique, elles sont susceptibles de provoquer un abaissement de température de l'échantillon subissant la décomposition ; des mesures globales effectuées sur des réactions appartenant à la classe des réactions endothermiques ont montré que, pour des réactions effectuées en régime statique sans convection forcée des gaz produits, les refroidissements observés ne dépassaient généralement pas 10°. L'étalonnage peut donc être effectué sur un intervalle d'une dizaine de degrés.

La soudure chaude d'un thermocouple ⑤, enduite de peinture noire 3M Velvet Coating ( $\varepsilon = 0,98$ ), placée dans le réacteur — figure 2. —, au niveau du porte-lame, est soumise à une température voisine de 65°. Le réacteur est fermé par la fenêtre en fluorine. Après visualisation et ajustement à un niveau isothermique convenable du

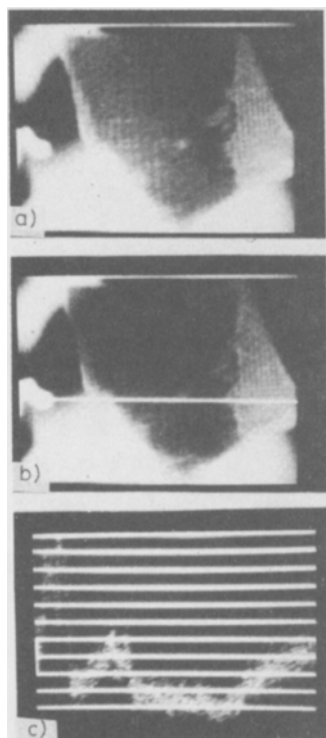


Fig. 7. Traitement analogique du signal délivré par le thermographe

signal vidéo correspondant, on laisse chuter la température de la cellule. La synchronisation des deux enregistrements des températures et des images IR permet de faire correspondre une température à chaque image thermique ; un exemple de courbe d'étalonnage est donné figure 8. On vérifie dans chaque cas la linéarité de la réponse dans le domaine exploré, pour la gamme de sensibilité choisie.

*Emissivité des produits de réaction.* Par comparaison des émissivités des corps étudiés, lamelles monocristallines, complètement ou non déshydratées, avec celles de corps d'émissivité connues, placés dans les mêmes conditions de température et visés sous le même angle par le thermographe, nous avons pu vérifier que les produits initiaux et finaux de la réaction pouvaient être assimilés à des corps noirs dans le domaine de température et de longueur d'onde exploré.

De ce fait la détermination quantitative de la température par mesure du rayonnement infrarouge se trouve relativement simplifiée : le rayonnement propre du corps n'est pas affecté d'un terme d'erreur dû à un flux parasite traversant

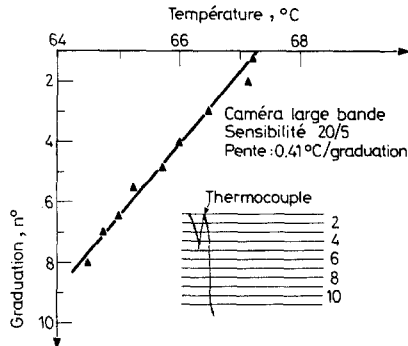


Fig. 8. Courbe d'étalonnage du thermographe ; exemple

l'épaisseur de la lame monocristalline, ou dû à la réflexion sur ce corps de rayonnements émis par les objets environnants et il n'est pas nécessaire d'apporter de correction due à l'émissivité des corps ; de plus au cours de l'évolution chimique du matériau, le facteur d'émission est uniforme sur toute la surface étudiée, on pourra donc comparer les différentes régions d'un même thermogramme et obtenir une carte de la distribution des températures.

#### Choix d'une référence

En possession des courbes d'étalonnage des caméras, et dans la mesure où il est justifié d'assimiler les constituants de la réaction à des « corps noirs », il est possible de faire correspondre une température à chaque tension vidéo obtenue pour chaque champ élémentaire analysé. En fait, la présence de flux parasites et d'une éventuelle dérive du thermographe n'est pas totalement exclue ; de plus, au cours de l'étude dynamique, on peut être conduit à modifier le niveau thermique du signal afin

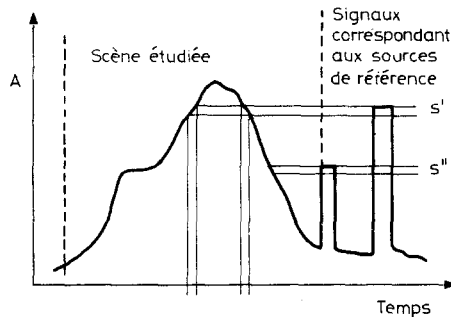


Fig. 9. Comparaison du signal de la scène étudiée à ceux des sources de référence.  $A$  : amplitude du signal ;  $t$  : temps



d'adapter l'échelle en tons de gris au phénomène thermique étudié. Pour ces raisons, la méthode pour graduer avec précision l'amplitude du signal en température consiste en une mesure relative avec une (ou plusieurs) source (s) de référence (figure 9.) placées dans le plan de mise au point du thermographe, et dont on connaît l'émissivité et la température.

## II. Resultats experimentaux. Comportement thermique des materiaux au cours de la reaction

La figure 10 résume les différentes observations infrarouges et visibles réalisées au cours de la décomposition d'une lame  $\vec{C}\perp$  ensemencée (110)|| ( $t_0$ : instant où l'observateur décele les premiers indices de la décomposition). Deux lignes d'analyse sont présentées à quatre instants différents.

$t_0$  : la lame est isotherme, les profils thermiques en analyse ligne sont horizontaux sur les deux niveaux 1 et 2 et sur l'ensemble du cristal (clichés 10a, b et c).

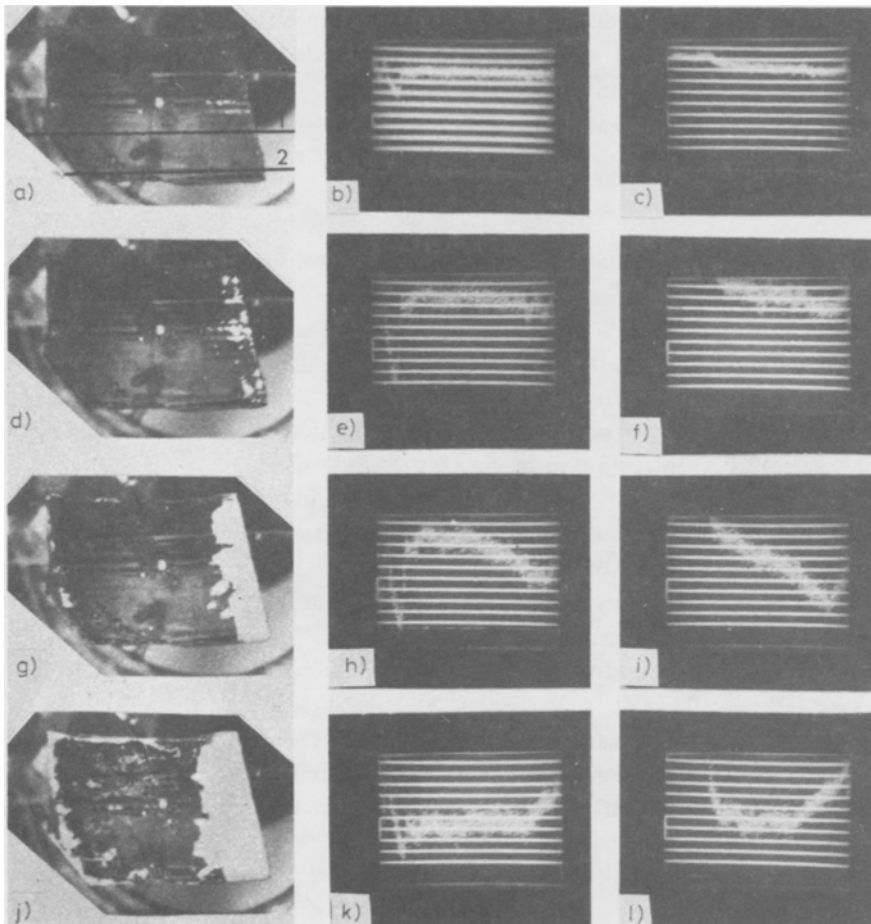
$t_0 + 15$  mn : la lame est hors d'équilibre et la décomposition se manifeste par l'apparition des domaines déshydratés à l'endroit où l'ensemencement a été effectué. Les profils de température ne restent pas horizontaux : la zone où la réaction est initiée apparaît plus froide que le reste de la lame (une graduation d'écart), (clichés 10d, e et f).

$t_0 + 66$  mn : le front de réaction bien formé progresse de la droite vers la gauche de la lame ; le refroidissement s'accroît particulièrement à l'endroit même où s'effectue la décomposition, mais il progresse également sur l'ensemble de la lame (clichés 10g, h et i).

$t_0 + 102$  mn : la décomposition a encore progressé ; la partie non transformée, refroidie, apparaît quasi-isotherme et la partie transformée en arrière du front de réaction, ne subissant plus le refroidissement dû à la réaction, reprend progressivement la température initiale (clichés 10j, k et l).

A partir d'expériences de ce type, parfaitement reproductibles, et réalisées en faisant varier différents paramètres tels que pression, orientation des lames ou de l'ensemencement, taille des lames, et moyennant un nombre suffisant, en moyenne 5 ou 6, de lignes d'analyse, il est alors possible de remonter à la distribution des températures à la surface du cristal en réaction et à son évolution en fonction du temps.

Comme indiqué sur la figure 11 a, on sélectionne sur chaque ligne d'analyse 5 ou 6 points dont les coordonnées sont exactement connues ( $l$  : distance d'un point au bord non ensemencé de la lame). On détermine pour chaque ligne et chaque point, la graduation correspondant à son niveau sur le profil thermique ; son écart,

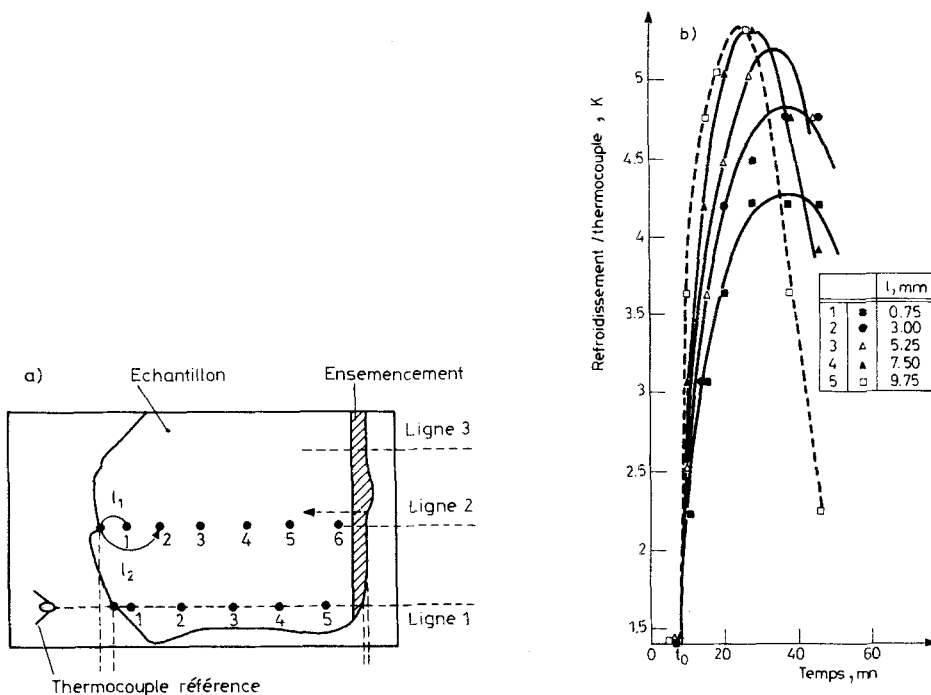


**Fig. 10.** Progression du front et profil thermique au cours de la décomposition d'une lame  $\bar{z} \perp$  ensemencée  $110||$ ;  $T = 340 \text{ K}$ ;  $P = 6,5 \text{ torr}$

converti en degrés, par rapport au niveau thermique de la référence, exprime le refroidissement du point considéré. A partir de ces valeurs nous pouvons accéder à diverses données de l'évolution dans le temps et dans l'espace du phénomène thermique observé.

#### *II-1. Refroidissements locaux : évolution en fonction du temps*

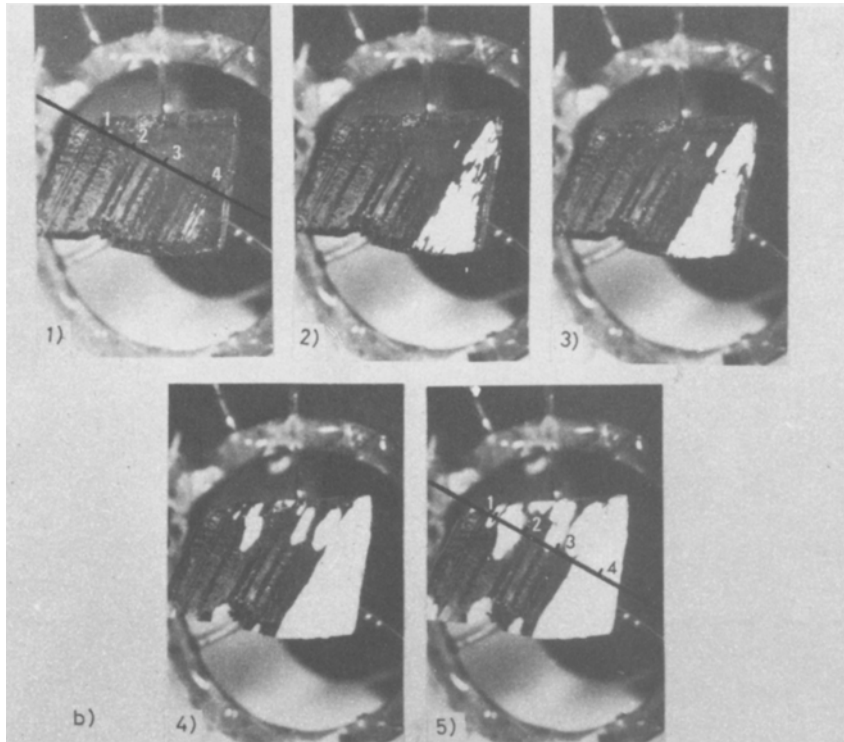
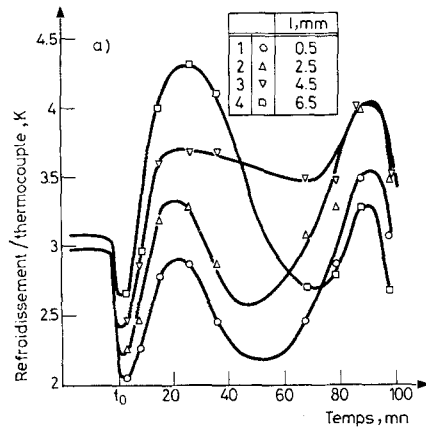
La figure 11b représente un exemple d'évolution en fonction du temps du refroidissement local en différents points d'une ligne d'analyse : le refroidissement,



**Fig. 11.** a) Définition des coordonnées utilisées pour l'étude quantitative. b) Refroidissements locaux et évolution en fonction du temps. lame  $M$ ||ensemencée  $d$ ||.  $P = 2$  torr,  $T = 340$  K. La position des points 1 à 5 est repérée par leur distance  $l$  au bord non ensemencé de la lame

qui se manifeste dès la mise hors d'équilibre de la lame, croît en chaque point dès l'abaissement de la pression dans la cellule ( $t_0$ ), pour atteindre une valeur maximale de 5,5 K. La valeur du refroidissement maximal atteint, décroît avec la distance à l'ensemencement. La figure 12a fournit un second exemple. Dans ce cas, la formation du front, s'accompagne ici encore d'un refroidissement évoluant dans le temps comme précédemment. Cependant malgré les précautions prises (ensemencement) l'expérience montre qu'on ne peut empêcher indéfiniment l'apparition de domaines déshydratés dans les zones non ensemencées (figure 12b). Après la formation du front et sa progression pendant un laps de temps plus ou moins long (dépendant de la pression), des domaines se forment en différents endroits de la lame, perturbant le phénomène initial de progression de l'interface dans la direction choisie.

A partir de l'instant ( $t_0 + 25$  mn environ), où le refroidissement a atteint sa valeur maximale, et où le cristal commence à se réchauffer, des domaines isolés



**Fig. 12a et b** Comparaison de l'évolution des refroidissements en fonction du temps (a) avec l'avancement du front de réaction (b). Lames  $M||$  ensemencée  $D||$ ;  $P = 29$  torr,  $T = 340$  K. Dans la figure 12b les clichés correspondent dans l'ordre à  $t_0$ ,  $t_0 + 13$  mn;  $t_0 + 26$  mn;  $t_0 + 54$  mn;  $t_0 + 89$  mn

apparaissent sur la lame, en avant de l'interface réactionnelle. Lorsqu'ils ont atteint un développement suffisant (environ 1 mm pour la grande dimension), à un instant voisin de  $t_0 + 54$  mn, le cristal se refroidit de nouveau et le refroidissement passe par un second maximum. On remarquera la position du point noté 3 (figure 12b) par rapport aux ellipses formées devant le front de réaction : la courbe  $R = f(t)$  qui lui correspond accuse un minimum peu marqué comparativement à celles des points 1 et 2 ; ces derniers plus éloignés de la zone de perturbation, voient leurs températures s'élever avant de se refroidir sous l'influence d'un nouveau flux froid provenant de 3. Le point 4, situé dans la zone transformée, en arrière du front de réaction, se réchauffe fortement avant de subir un second mais léger refroidissement.

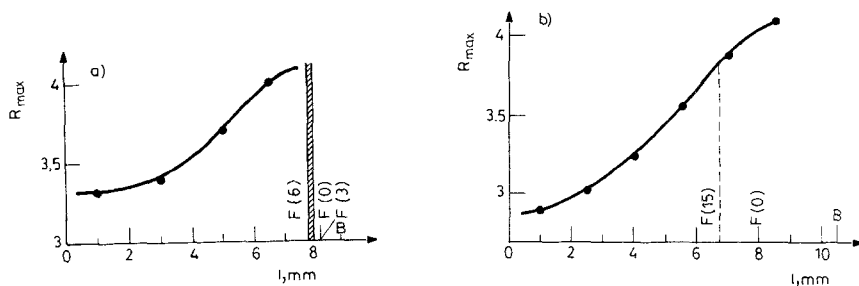
On peut se demander quel est l'ordre de grandeur de la perturbation apportée par le développement d'un domaine elliptique situé sur une ligne d'analyse perpendiculaire à un front de réaction. Tenant compte de ses dimensions, des vitesses de progression, de la quantité d'eau libérée et de l'enthalpie de déshydratation, le développement d'un tel domaine nécessite un apport d'environ  $10^{-5} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$  d'interface. Comme la figure précédente le montre, un phénomène thermique de cette amplitude est bien décelé par le thermographe, et le flux qui résulte d'un tel puits de chaleur, peut être suivi par l'abaissement de température décelable en chaque point de la lame ou d'une ligne d'analyse.

L'examen des expériences décrites dans ce paragraphe, montre l'intérêt et la nécessité, lors de telles études, de comparer les résultats de l'analyse thermique aux photographies de la scène analysée par le thermographe. Il s'agit en effet de phénomènes thermiques complexes se superposant éventuellement dans le temps et dont l'analyse est rendue plus aisée et plus sûre par cette comparaison.

### *II-2. Refroidissements locaux : évolution en fonction des coordonnées spatiales ; profils thermiques*

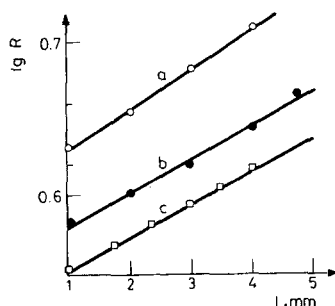
Les figures 13a et b représentent l'évolution dans l'espace des refroidissements maximums observés sur des lames  $\vec{C} \perp$  et  $M \parallel$ . On constate que le refroidissement atteint sa plus grande valeur sur la ligne de formation du front de réaction noté  $F(O)$  : les maxima peuvent s'observer simultanément en tous points de la lame (figure b) après progression du front de réaction, ou bien dans un intervalle de temps, généralement peu étendu, marqué sur la figure a par une zone hachurée. Le refroidissement dans la partie non transformée de l'échantillon lamellaire est toujours maximum immédiatement à l'avant du front de réaction. Ces observations sont générales, indépendamment de la pression, de l'orientation cristallographique de la lame et de l'ensemencement.

La figure 14. montre que les profils peuvent se linéariser par une transformée  $\log R = f(l)$  ce qui traduit leur caractère exponentiel dans la zone non transformée de la lame, à partir du front de réaction.

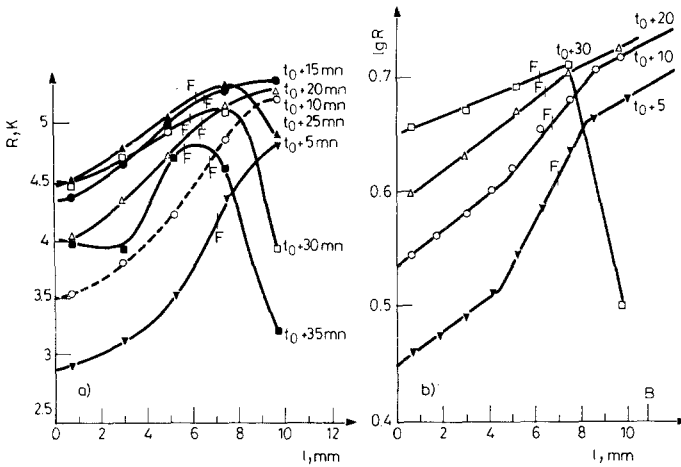


**Fig. 13.** Valeurs des refroidissements maximums en fonction de la distance  $l$  au bord non ensemencé de la lame ;  $B$  indique le bord de la lame. (a)  $\bar{c} \perp (110) \parallel$ ;  $P = 17,5$  torr ;  $T = 340,5$  K. (b)  $M \parallel d \parallel$ ;  $P = 18,6$  torr ;  $T = 340,5$  K

Pour préciser ce point particulier, nous avons tracé les profils de température de part et d'autre du front de réaction et pour différents instants au cours de la décomposition réalisée sous 2 torr d'une lame  $M \parallel$  ensemencée  $d \parallel$ . Les résultats d'analyse thermique ont été déjà décrits par la figure 11b. Les transformées  $\log R = f(l)$  (figure 15b) montrent que les profils sont d'allure exponentielle dans la zone non décomposée ( $t_0 + 30$  mn et pratiquement  $t_0 + 20$  mn) sauf aux premiers instants de la réaction correspondant à la formation puis à la progression du front.



**Fig. 14.** Courbes  $\log R = f(l)$ ;  $T = 340$  K ; (a)  $\bar{c} \perp (110) \parallel$ , 7 torr ; (b)  $\bar{c} \perp (110)$ ;  $P = 18$  torr ; (c)  $M \parallel d \parallel$ ,  $P = 29$  torr



**Fig. 15.** Courbes de refroidissement (a) et transformées (b) à différents instants de la décomposition d'une lame  $M||$  ensemencée  $d||$  ( $P = 2,0$  torr ;  $T = 340$  K)  
*F* désigne la position du front aux différents instants ; la partie transformée du cristal est située à droite de *F*

A proximité immédiate (environ 1 mm) de l'interface *F*, à des temps voisins de  $t_0$  ( $t_0 + 5$  mn et  $t_0 + 10$  mn), on constate que la température subit une variation d'autant plus rapide que l'on est proche de  $t_0$ . ( $0,5$  K  $mm^{-1}$  à  $t_0 + 5$  ;  $0,3$  K  $mm^{-1}$  à  $t_0 + 10$ ).

Comme nous l'avons déjà mentionné, la partie transformée se réchauffe rapidement après éloignement du front de réaction, en raison du caractère polycristallin et de l'existence de nombreuses fissures permettant un contact important entre le matériau et le gaz environnant. Il en résulte également une variation très rapide de la température dans la zone décomposée, en arrière du front de réaction ( $t_0 + 30$  mn).

### II-3. Gradients

Divers exemples d'évolution des gradients avec le temps sont reproduits figure 16a et b. Les plus faibles gradients observables par cette méthode sont de l'ordre de  $0,05$  K  $mm^{-1}$  ; à l'examen des figures, on voit qu'il est possible dans les réactions étudiés d'atteindre des valeurs de l'ordre de  $1$  K  $mm^{-1}$  : il s'agit donc de phénomènes thermiques dont l'amplitude peut être importante. L'amplitude des gradients apparaît du même ordre de grandeur pour des lames d'orientations différentes, dans les mêmes conditions de température et de pression. Ils paraissent par contre fortement influencé par les conditions de pression sous laquelle est effectuée la décomposition (figure 16a et b).

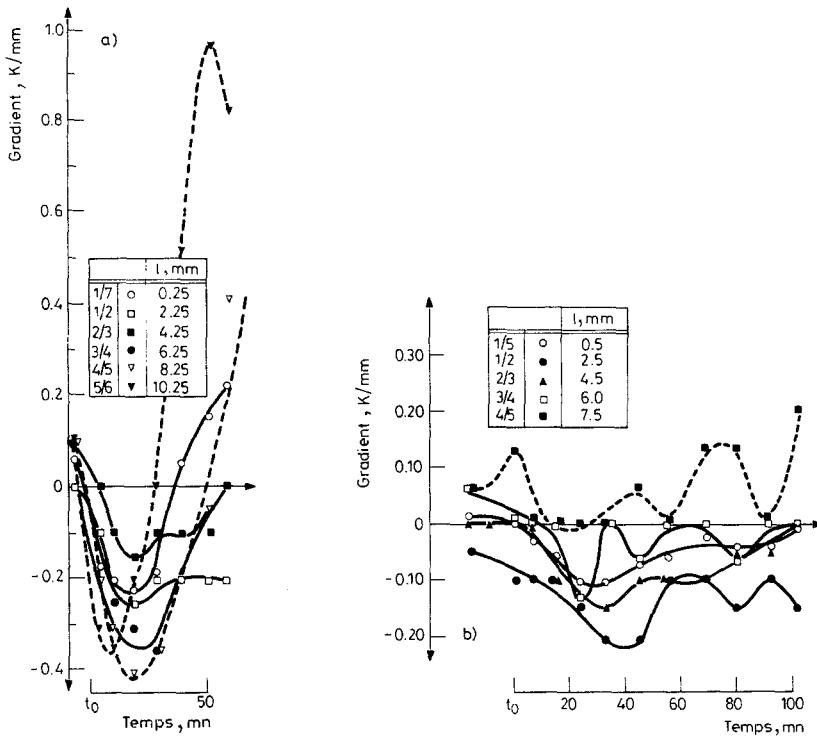


Fig. 16. Gradients thermiques pour différents couples de points  $i/j$  et évolution de l'intensité en fonction du temps. (a) lame  $M \parallel D \parallel$ , 2 torr, 340 K; (b) lame  $\bar{c} \perp$ , (110) ||, 29 torr, 340 K

#### II-4. Cartes thermiques

Comme nous l'avons indiqué, les lames sontensemencées sur un front rectiligne : il est en fait constitué par la juxtaposition de domaines (figure 17) dont la progression répétée, assure l'avancement. En conséquence, dans l'hypothèse d'échantillons de dimensions suffisantes, les lignes isothermes devraient être parallèles au front, avec un profil de température d'allure exponentielle perpendiculairement à l'interface. Considérons l'exemple de la figure 18a. Les lignes isothermes sont effectivement parallèles au front de réaction et d'ensemencement, particulièrement sur la partie centrale ; elles apparaissent déformées aux bords de la lame. On peut construire la répartition des valeurs des gradients thermiques autour d'un point noté  $A$  (figure 18b). Conformément à la progression du front décrite ci-dessus, les gradients apparaissent bien nuls parallèlement à l'ensemencement ; ils atteignent leur valeur maximale dans la direction perpendiculaire à celle du front de réaction ( $0,33 \text{ K mm}^{-1}$ ).



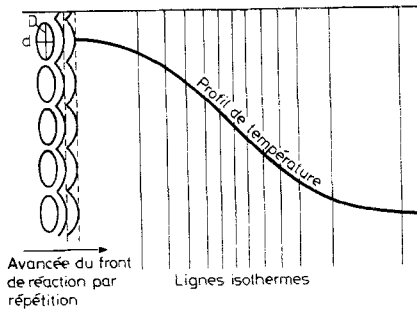


Fig. 17. Représentation schématique de la progression et allure du profil de température

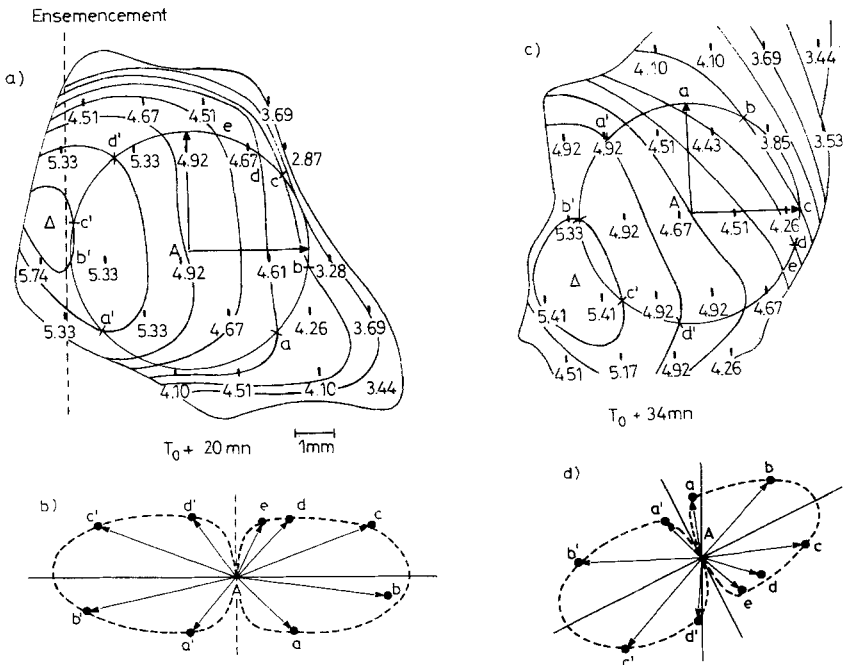


Fig. 18. Cartes thermiques (a) et construction vectorielle des gradients (b); en haut lame  $\bar{c}\perp$ ,  $110\perp$ , 2 torr, 340 K; en bas lame  $M\parallel$ ,  $D\parallel$ , 2 torr, 340 K

La construction des cartes thermiques apparaît ainsi comme une méthode permettant de mettre directement en évidence et de visualiser l'intensité des gradients à la surface de la lame, à un moment de l'évolution. Il convient de remarquer qu'une numérisation du signal vidéo délivré par la caméra, en temps réel ou différé, permettrait un tracé plus précis des courbes isothermes. Dans notre cas, disposant d'un nombre relativement restreint de lignes et de points d'analyse, le

tracé (forme et position) des isothermes a pu cependant être vérifié et précisé à l'aide des images infrarouges en fausses couleurs dont nous avons rappelé précédemment l'intérêt (§ I-3-a).

En fait de nombreux facteurs peuvent perturber de façon plus ou moins importante l'allure des lignes isothermes. Considérons par exemple la transformation décrite par la figure 18c. Dans ce cas les lignes isothermes ne sont plus parallèles à la ligne d'ensemencement ; de cette manière, le gradient maximum enregistré, toujours perpendiculaire aux lignes isothermes, n'est plus perpendiculaire au front de réaction. Dans ces conditions, s'il est toujours possible de mesurer un gradient perpendiculairement à l'interface, la valeur trouvée dépendra du point *A* choisi, et ne sera donc pas représentative.

La forme de l'échantillon impose des conditions aux limites pour l'écoulement de la chaleur dans l'épaisseur de la lamelle ; elle influence donc la forme des isothermes et par voie de conséquence, la détermination des gradients.

Un tel résultat, qui révèle l'influence de la forme de la lame sur l'allure des isothermes, contribue à la difficulté actuelle de préciser la valeur des gradients perpendiculairement au front de réaction, et interdit de comparer les gradients de température relevés dans les différentes directions cristallographiques. Il n'en révèle pas moins l'intervention des phénomènes de transfert sur la transformation.

### III. Conclusion

A la lumière des résultats expérimentaux décrits ci-dessus, la microthermographie infrarouge apparaît aujourd'hui comme une technique de choix pour aborder l'étude de phénomènes thermiques, même de faible amplitude, sur des échantillons de surface réduite subissant une réaction chimique. Moyennant le respect d'un certain nombre de mesures préliminaires (étalonnage de la caméra, détermination des coefficients d'émissivité des produits de réaction, corrections dues à la transmission ou à la réflexion, utilisation d'une référence interne à température connue), la thermographie infra-rouge, méthode non destructive permet de mesurer en dynamique les refroidissements locaux et leur évolution dans le temps et dans l'espace : température du front de réaction ; profil de température en avant du front ; sa : de température à l'interface et son évolution dans le temps.

La possibilité ainsi offerte d'accéder, par le tracé des cartes thermiques des échantillons à différents instants de leur évolution, aux gradients de température confirmant la participation des phénomènes de transfert thermique dans les différentes phases, condensées ou gazeuses participant à la réaction, devrait permettre d'accéder rapidement à la connaissance des flux — directionnels — développés au cours de la réaction.

## Bibliographie

1. G. Bertrand et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1303. *ibid.* 40 (1978) 819.
2. A. Mokhlisse et al., *Thermal Analysis*, 1 (1980) 81.
3. D. Bedeaux et al., *Physica*, 82A (1976) 438.
4. M. Barrere et R. Prud'Homme, *Equations fondamentales de l'Aérothermochimie*, Masson et Cie, Paris, 1973.
5. G. Bertrand et R. Prud'Homme, *Int. J. Quant. Chem.*, 12, Suppl. 2 (1977) 159.
6. J. W. Cipolla Jr et al., *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 69.
7. L. Waldmann et R. Rubsam, *Z. Naturforsch.*, 279 (1972) 1025.
8. G. Bertrand et R. Prud'Homme, *J. Non Equil. Thermodyn.*, 4 (1979) 1.
9. G. Bertrand, M. Lallemand et D. Pinon, *Mat. Res. Bull.*, 12 (1977) 35.
10. G. Bertrand, M. Comperat et M. Lallemand, *J. Solid. State Chem.*, 32 (1980) 57; *ibid.* 34 (1980) 157.

**Zusammenfassung** — Die Infrarotmikrothermographie wurde zur dynamischen Untersuchung der Zersetzung von Kupfersulfat-Pentahydrat in Form von Einkristallplättchen (Oberfläche 1 cm<sup>2</sup>) herangezogen. Die Messung der lokalen Selbstabkühlung ermöglicht, die thermischen Profile in der Reaktionsfront aufzuzeichnen und die Temperatur der reaktiven Grenzfläche zu erhalten. Es ist auch möglich, die thermischen Karten der Proben darzustellen und damit eingehende Kenntnisse über die Temperaturgradienten bei solchen Reaktionen zu gewinnen. Untersuchungen sind vorgesehen, um zu klären, wie Druck und Orientierung der Plättchen oder der reaktiven Grenzfläche diese Werte beeinflussen.

**Резюме** — Инфракрасная микротермография была использована для изучения динамики разложения монокристаллических пластиной (поверхность 1 см<sup>2</sup>) пентагидрата сульфата меди. Измерение локального самоохладения позволило построить графики термических профилей во фронте реакции и провести оценку температуры реагирующей поверхности раздела. Представилось возможным построить термические карты образцов с целью их выделения и позволило получить знание температурных градиентов в таких реакциях. Рассмотрено выделение этих величин в зависимости от давления, ориентации пластинок и реагирующей поверхности раздела.