

CRITERES DE CHOIX D'UN APPAREIL DE TYPE CALORIMETRE DIFFERENTIEL A BALAYAGE (DSC) POUR L'ETUDE DES CINETIQUES CHIMIQUES ET DU TERME SOURCE DANS L'EQUATION DE LA CHALEUR

B. Garnier et F. Danès

Laboratoire de Thermocinétique, URA CNRS 869, Isitem la Chantrerie CP3023, 44087 Nantes CEDEX 03, France

Abstract

The most important limitations of DSC use in kinetics or in experimental study of heat sources comes from errors in heat flux measurements in isothermal conditions. The 3 precision indicators which are proposed in this work are: the time constant K of entrance into the isotherm, the heat flux noise B and the heat flux drift D . They characterize respectively the dynamics of heating, the short wave oscillations and the long waves ones. Common values for standard devices are: $K=1.5-15$ s, $B=0.5-5$ μ W, $D=7-70$ nW/s. A noise reduction is possible by regulation, but it leads to an increase of time constant.

Keywords: DSC, kinetic measurement

Introduction

La calorimétrie différentielle à balayage, DSC, est devenue une des plus répandues méthodes expérimentales d'analyse de la cinétique des processus isolés en phase solide. Les mesures sont effectuées plus souvent en régime isotherme qu'en régime non isotherme, bien qu'avec ce dernier les essais soient moins consommateurs de temps. Les raisons principales résident dans les difficultés d'analyser les flux de chaleur mesurés en DSC non isotherme lorsque les réactions à effet thermique sont multiples ou de type autocatalytique, quand la chaleur spécifique de l'échantillon dépend de la température et/ou des avancements des transformations, ou pour des vitesses de chauffage si élevées que le gradient de température dans l'échantillon est important. Les erreurs absolues en régime isotherme sont plus faibles. Cependant l'ordre de grandeur des flux de chaleur est nettement moins élevé et par conséquent leurs mesures sont plus sensibles à la précision et à la qualité de l'appareil DSC.

Le choix de l'appareil DSC le plus convenable pour une application donnée est difficile puisque d'une part les spécifications à prendre en compte sont mul-

tiples et que d'autre part les informations fournies par les fabricants de DSC sont en général inadéquates. Après avoir répertoriés les principales sources d'erreurs pour l'analyse cinétique par DSC isotherme, on propose des caractéristiques adéquates pour les chiffrer. On introduit aussi un critère d'évaluation globale qui prend en compte les effets des principales sources d'erreur.

Précision et qualité DSC

Le principal inconvénient de la DSC par rapport aux méthodes d'analyse cinétique concurrentes est l'imprécision. Pour améliorer cet aspect il faut d'abord le chiffrer, vu que les informations commercialement disponibles [1] sont sommaires et ambiguës.

On se restreindra par la suite au régime DSC isotherme, à la configuration DSC en blanc (sans échantillon) et au fonctionnement reproductible de l'appareillage. En effet, le suivi $\varphi(t)$ du flux de chaleur en fonction du temps pendant une rampe de la température (i.e. $\theta = K_1 - K_2$) offre des informations cinétiques encore moins exactes qu'en isotherme; l'introduction de l'échantillon ne modifie pas sensiblement la précision (si on introduit la correction Heuvel [2] dans les cas de variation $\varphi(t)$ rapide) et enfin l'erreur de répétabilité ne devient pas significative comme dans la figure 1 qu'après 1000 à 2000 courbes cinétiques.

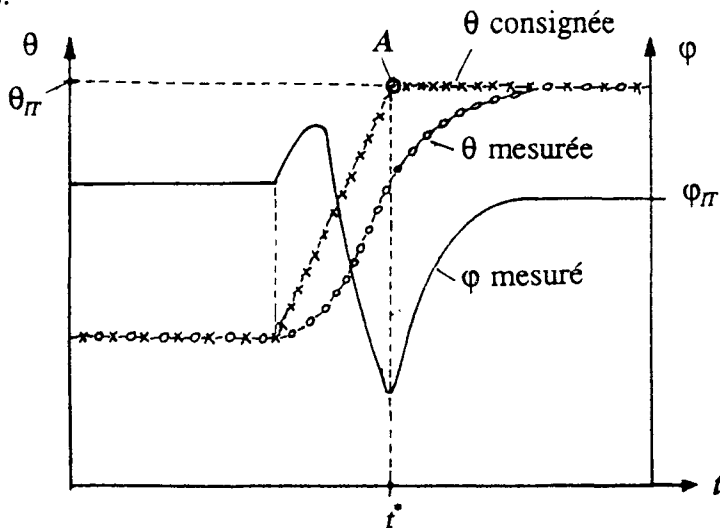


Fig. 1 Variations temporelles de la température θ et du flux de chaleur φ avant l'établissement du régime isotherme

Pour un suivi cinétique de durée S donnée, nous proposons de chiffrer la précision d'un équipement DSC par les 3 grandeurs suivantes:

K , en s – constante de temps du passage de la rampe au palier de température;

D , en W/s – dérive temporelle, qui est la pente maximale des oscillations lentes du flux dans le temps; et:

B , en W – bruit de fond, proportionnel à l'amplitude des oscillations rapides $\varphi(t)$.

Ces 3 grandeurs caractérisent un équipement DSC bien plus qu'un processus particulier, car elles sont peu influencées par les conditions concrètes des mesures, même si les augmentations de la température, de la pression ou du poids de l'échantillon exercent en principe un effet défavorable sur la précision (i.e. mènent à une croissance de K , D ou B).

Dynamique de l'entrée en isotherme

Si à l'instant $t=t^*$ on passe d'un premier régime stationnaire à un deuxième, l'évolution de toute grandeur y est approximativement décrite pendant la période transitoire par:

$$y(t) = y_2 + C \exp[- (t - t^*)/\tau] , t > t^* + 2\tau \quad (1)$$

où y_2 (2^{ème} valeur stationnaire), C (facteur préexponentiel, $C \approx y_1 - y_2$ où y_1 est la 1^{ère} valeur stationnaire) et τ (constante de temps) sont en principe indépendants du temps t .

En calorimétrie DSC-IT (à l'enregistrement cinétique pendant le régime isotherme qui succède à une rampe $\theta = K_1 + K_2 t$) il convient de différencier la constante de temps τ_a de la différence T_d de température entre l'échantillon et la référence r ($T_d = \theta_e - \theta_r$) par rapport aux constantes de temps, K_θ pour la variation de température et K_φ pour la variation du flux, à l'entrée A de la rampe de température dans le régime isotherme; en général $K_\theta \approx K_\varphi$ et alors si on note par t^* l'instant de l'entrée:

$$t > t^* + 2K, \quad \theta = \theta_{IT} - C_\theta \exp[- (t - t^*)/K] \quad (2a)$$

$$\varphi = \varphi_{IT} - C_\varphi \exp[- (t - t^*)/K] \quad (2b)$$

où C_θ , C_φ sont des constantes et θ_{IT} , $\varphi_{IT} (\approx 0)$ sont la température et le flux (en absence de tout processus) sur l'isotherme de régime, comme en figure 1. Ici, θ_e , θ_r et $\theta = (\theta_e + \theta_r)/2$ sont les températures de l'échantillon, de la référence et moyenne, φ représentant la différence des flux de chaleur entre échantillon et référence.

Les "caractéristiques techniques" publiées ne précisent pas s'il s'agit des constantes de temps de type τ_a (moins intéressantes, car dépendant de la

cinétique particulière que l'on étudie) ou de type K ; elles varient entre 3 et 30 s. Les mesures pour 4 types de conditions de travail sur 5 équipements DSC produits par 3 firmes donnent des valeurs K_ϕ entre 1,5 et 18 s. Le rapport K_θ/K_ϕ est – à niveau de confiance 90% – de 0,8...1,3. En modifiant la sensibilité de l'appareillage (i.e. en renonçant au circuit feedback de réduction du bruit de fond) K diminue de 2,5 à 5 fois. Le vieillissement physique de l'appareil mène aussi à une diminution des performances dynamiques: K doublera après 1000 à 2000 courbes.

Dérive temporelle

Elle joue un rôle important pour l'imprécision cinétique des réactions lentes. Contrairement au bruit, D ne peut pas être éliminé en moyennant les flux thermiques mesurés ou en répétant un grand nombre de fois les mesures. Les constructeurs de calorimètres proposent des spécifications techniques dans lesquelles les considérations concernant les dérives temporelles sont en général inexistantes.

Hemminger et Höhne [3] distinguent deux types de bruit, correspondant à des intervalles de temps courtes et longues. Le second type est mesuré sur la durée totale de l'enregistrement (t_s) tandis que le premier est défini sur un intervalle de temps arbitraire de 60 à 100 s. Leur méthode implique la dépendance $\varphi(t)$ de la forme suivante:

$$\varphi = C_0 + C_1(t - t_0) + C_{or}z_{no}, \quad t \in (t_0, t_0 + t_s) \quad (3)$$

où C_0 , C_1 , C_{or} sont des paramètres inconnus ($C_{or} > 0$), z_{no} étant une variable aléatoire obéissant à une loi normale réduite. Le premier et le second types de "bruits" sont donc respectivement

$B' = C_{or}$, $B'' = C_1 t_s$. Il est apparu que le signal du DSC lors des mesures à blanc n'est pas linéaire, i.e. il ne correspond pas à la droite d'équation $\varphi = C_0 + C_1(t - t_0)$ quand le bruit de fond disparaît. En fait le signal du DSC présente des oscillations très nettes de basse fréquence, comme le montre la figure 2.

Ce type de variation n'est pas pris en compte par les critères habituels d'évaluation des appareils DSC. Les oscillations lentes, bien distinctes du bruit de fond par leur amplitude supérieure, sont de nature aléatoire et apparaissent comme le principal facteur réduisant la précision de mesure des processus lents. Une illustration de ceci est donnée dans le tableau 1 qui présente pour la mesure 3 de la figure 2 les pentes $\Delta\varphi/\Delta t$ pour des intervalles de temps successifs égaux à $\Delta t = 0.1 t_s$ et définies comme suit:

$$\Delta\varphi/\Delta t = (\varphi_{t_2} - \varphi_{t_1})/(t_2 - t_1) \quad (4)$$

avec

$$t_1 = t_0 + (n - 1)t_s/10, \quad t_2 = t_0 + nt_s/10 \quad \text{et } n = 1 \text{ à } 10$$

où t_0 correspond à la fin de la phase transitoire de changement de programmation de température ($t_0 - t^* > 5$ K). Ces différentes oscillations sont assez irrégulières, mais leurs amplitudes α sont souvent approximativement proportionnelles à leurs périodes τ' ; la variabilité du signal est ainsi mieux décrite en terme de pente α/τ' . L'avantage supplémentaire de la pente $|\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t|$ en tant que caractéristique valable pour toute la durée de la mesure est son indépendance vis à vis de t_s , alors que la déviation totale B'' dépend de t_s .

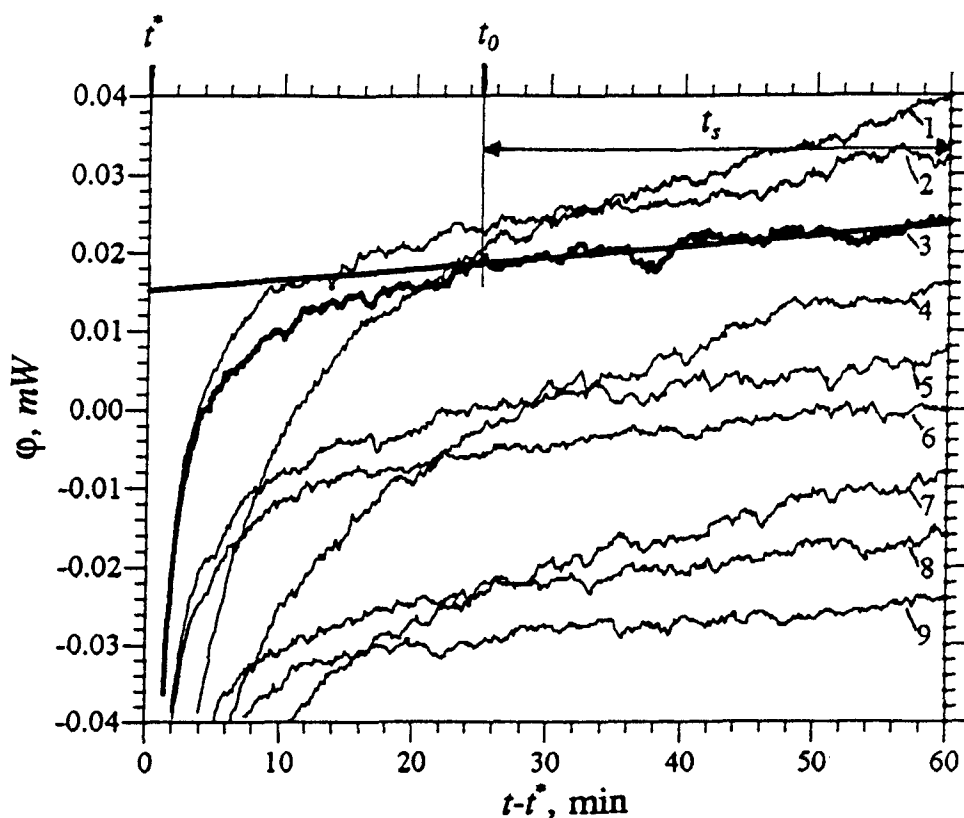


Fig. 2 Quelques isothermes successives DSC en blanc

La grandeur caractéristique de ces oscillations lentes, y compris également la déviation totale, est ainsi la (conventionnellement appelée) dérive temporelle D , définie par la valeur maximale de la pente en valeur absolue:

$$D = \max \text{abs}[(\varphi' - \varphi')/(t'' - t')], \quad (5)$$

$$t' \in (t_0, t_0 + t_s - \varepsilon t_s), \quad t'' \in (t' + \varepsilon t_s, t_0 + t_s)$$

où ε est une certaine fraction de la durée totale t_s et sa valeur est définie plus ou moins librement (typiquement ε est égale à 0.1). Cette définition de D peut être formulée plus simplement sous la forme suivante:

$$D = \max \text{abs}\{[\varphi(t' + \varepsilon t_s) - \varphi(t')]/(\varepsilon t_s)\}, \quad t' \in (t_0, t_0 + t_s - \varepsilon t_s) \quad (6)$$

et approximée par

$$D = \max \text{abs}\{(\varphi_n - \varphi_{n-1})/(\varepsilon t_s)\}, \quad n \in [1, 1/\varepsilon], \quad \varphi_n = \varphi(t = t_0 + n\varepsilon t_s) \quad (7)$$

comme dans la relation (4) avec $\varepsilon=0.1$

La dérive temporelle D des oscillations lentes, exprimée par $D = \max [\text{abs}(\Delta\varphi/\Delta t)]$, est bien supérieure à la dérive totale calculée sur le temps t_s (respectivement 11,81 nW/s et 2,33 nW/s) et est la grandeur la plus significative de la stabilité du flux thermique de l'appareil DSC.

Les mesures sur 6 appareils de 5 fabricants donnent des valeurs D entre 7 et 70 nW/s. Le vieillissement des appareils peut augmenter D même au delà de 500 nW/s.

Bruit de fond

Le bruit de fond plus que les indications de seuil de détection limite ou de sensibilité permet d'évaluer la plus petite puissance mesurable et résulte des fluctuations de très courtes périodes. Dans les notes techniques B est soit absent soit mal défini (par la valeur pic à pic par exemple). Les valeurs locales de la déviation standard pour $N=10$ segments de la courbe n°3 de la figure 2 sont présentées dans la dernière ligne du tableau 1. Les valeurs de r_n (avec $n \in [1, N]$) sont en fait l'écart quadratique moyen entre la $k^{\text{ième}}$ mesure de flux de chaleur dans le $n^{\text{ième}}$ intervalle de temps, $\varphi_{n,k}$ et une certaine moyenne glissante pondérée $\bar{\varphi}_{n,k}$

$$r_n = \left[\sum_{k=1}^{k=K_n} (\varphi_{n,k} - \bar{\varphi}_{n,k})^2 / (K_n - \nu_n) \right]^{1/2}, \quad n \in [1, N] \quad (8)$$

avec K_n – nombre de flux de chaleur mesurés dans le $n^{\text{ième}}$ intervalle et v_n – nombre de degrés de liberté dans le calcul de la moyenne glissante. Le bruit B est donc défini comme le maximum des valeurs locales de l'écart quadratique moyen entre les flux mesurés et la courbe $\varphi(t)$ lissée:

$$B = \max(r_n), \quad n \in [1, N] \quad (9)$$

Ainsi $B = 1.51 \mu\text{W}$ dans l'exemple du tableau 1.

Tableau 1 Pente $\Delta\varphi/\Delta t$ et écart standard r locales de la dépendance $\varphi(t)$, $t_0 = (t^* + 25)$ min

$(t-t^*)/0.5$ min	57	64	71	78	85	92	99	106	113	120
$(\Delta\varphi/\Delta t) / 10^{-10} \text{ W}\cdot\text{s}^{-1}$	-10	107	-51	-24	111	-56	118	-46	61	71
$r / 10 \text{ nW}$	86	88	73	151	83	53	100	66	59	54

Pour 12 appareils de 6 fabricants on a trouvé des valeurs de bruit de fond B de 0,5 à 5 μW évidemment supérieures au seuil d'erreur des calorimètres Calvet (où selon Parrish [4] $B = 0,2 \mu\text{W}$). Des valeurs beaucoup plus grandes – de 50 μW ou 100 μW – correspondent à des équipements conçus pour le fonctionnement à haute température (800–1600°C) et qui à l'évidence s'approchent plus du type "analyseur thermique différentiel" ATD, que de l'appareillage DSC proprement dit; l'utilisation de ces équipements à des fins cinétiques ne semble pas offrir des indications autres que qualitatives.

On a pu constater qu'une réduction du bruit de fond peut être obtenue en diminuant le coefficient d'amplification au niveau du système de régulation, mais au détriment de la dynamique (i.e. avec une constante de temps plus élevée). Par exemple une réduction du bruit de fond (dans les laboratoires du fabricant) de 1,5 à 0,6 μW a été accompagnée par une augmentation de 6 fois de la constante de temps.

Discussion conclusive

La précision des mesures DSC de cinétique est caractérisable par 3 grandeurs, obtenues au fonctionnement à vide en régime isotherme: K (§2), D (§3), B (§4).

Par des réglages du feedback on peut améliorer B , ou K , mais la réduction de l'une entraîne l'augmentation de l'autre. Ainsi, la valeur de leur produit est plus significative que B ou K séparément. On peut aussi introduire une *figure de mérite* combinée de l'appareillage: son *imprécision de flux*, en W: $P = \sqrt{K B D}$. Un des désavantages de P tel qu'il est défini précédemment est d'être faible (i.e. correspondre à un bon appareil) si KB ou D sont faibles,

alors qu'une figure de mérite adéquate doit être faible quand KB et D sont faibles simultanément. Cette condition est remplie par la figure de mérite P' définie par:

$$P' = [(KB)^2 + C_D D^2]^{1/2}$$

qui contient toutefois un coefficient empirique constant C_D (le meilleur choix semble être $C_D = 20$).

Une grande valeur de P , ou de P' , pourrait être tolérée si on peut augmenter la taille de l'échantillon, ce qui devient possible si le matériau est bon conducteur de chaleur et si le processus subi est à la fois lent et faiblement activé. Comme critère de choix d'un appareil, P n'est pertinent que pour des usages cinétiques (ou d'étude de terme source dans l'équation de la chaleur). Dans d'autres situations, l'équipement DSC sera choisi sur d'autres critères: précision de la mesure de température, résistance à la corrosion, stabilité mécanique ou thermique, large gamme de température possible ou un bon contrôle de: température, pression, composition de l'atmosphère, vitesse de chauffage, de refroidissement ou de circulation de gaz ... et le coût de l'appareil.

Une caractéristique importante liée à la précision est la reproductibilité, ici celle de la ligne de base. En répétant les mesures à blanc de l'évolution du signal DSC en régime isotherme, on peut trouver pratiquement la même valeur B , un faible changement de la valeur de K mais une grande variation de la dérive temporelle D . Ainsi une indication de l'écart type calculé à partir des valeurs de D pour 3 à 5 mesures successives peut servir à discriminer deux appareils DSC de valeur P ou P' identique.

D'autre part, l'estimation de la précision pendant les mesures de cinétique en isotherme avec des DSC sous charge (i.e. avec un échantillon actif et une masse de référence inerte) est un problème plus complexe et spécifique, qui implique la séparation difficile à réaliser de l'erreur totale entre erreurs dues à l'échantillon et dues aux mesures. L'évaluation de la précision d'appareil sous charge constitue le sujet d'un prochain travail.

Références

- 1 Prospectus des fabricants: Perkin-Elmer, Sceres, T.A. Instruments, P.L. Thermal Sciences, Setaram, Netzsch, Mettler, Shimadzu, Seiko, 1992/3.
- 2 H. Heuvel et K. Lind, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1044.
- 3 W. Hemminger et G. Höhne "Calorimetry", *Vlg Chemie*, Weinheim 1984, Chap. 9.
- 4 W. Parrish, *Fluid Phase Equilibria*, 29 (1986) 177.

Zusammenfassung — Die meisten Grenzen des Einsatzes von DSC in der Kinetik oder in experimentellen Untersuchungen von Wärmequellen stammen aus Fehlern der Wärmeflußmes-

sung unter isothermen Bedingungen. Die vorliegend vorgeschlagenen Präzisionskriterien sind: die Zeitkonstante K des Eintrittes in die Isotherme, das Wärmeflußrauschen B und das Wärmeflußdriften D . Diese charakterisieren die Dynamik des Aufheizens sowie kurz- und langwellige Oszillationen. Übliche Werte für Standardgeräte sind: $K=1.5-15$ s, $B=0.5-5$ μ W, $D=7-70$ nW/s. Durch Regelung kann eine Reduzierung des Rauschens erreicht werden, was jedoch zu einem Ansteigen der Zeitkonstante führt.