La calorimétrie et les matériaux

- **Résumé** Cet article montre par une série d'exemples comment la calorimétrie permet de guider et de suivre de façon continue les transformations subies au cours de leur synthèse par des matériaux très divers (polymères thermodurcissables ou thermoplastiques, liants hydrauliques, alliages métalliques) et comment cette technique est un outil de caractérisation du matériau fini et de son vieillissement. Sont en particulier abordées les méthodes calorimétriques d'étude de la nanoporosité (thermoporométrie, calorimétrie de désorption) et de détermination de l'aire spécifique (calorimétrie d'immersion et méthode absolue de Harkins et Jura, calorimétrie d'adsorption à détection infrarouge).
- Mots-clés Caractérisation des polymères, prise des ciments, diagrammes de phases, thermoporométrie, aire spécifique, calorimétrie.
- Abstract Calorimetry and materials: study of polymers, hydraulic binders, metal alloys and nanoporous adsorbents This paper shows through a set of examples how calorimetry is able to guide and continuously monitor the transformations undergone during their synthesis by a variety of materials (polymers, hydraulic binders, metal alloys). It also illustrates how calorimetry is a tool for characterizing the finished material and its aging. Particular attention is given to the calorimetric methods for the characterization of nanoporosity (thermoporometry, desorption calorimetry) and specific surface area (immersion calorimetry and Harkins and Jura absolute method, adsorption calorimetry with infrared detection).
- Keywords Polymer characterization, cements hardening, phase diagrams, thermoporometry, specific surface area, calorimetry.

P arce qu'elle offre un moyen non destructif de suivre toutes sortes de transformations physiques ou chimiques et qu'elle s'accommode de toutes formes d'échantillons, y compris opaques, la calorimétrie est devenue d'usage courant en science des matériaux. Elle est en effet utilisée à la fois pour mettre sur pied, suivre et contrôler le processus de préparation du matériau, caractériser le matériau fini et enfin suivre son vieillissement. C'est ce qui est illustré ci-après par des exemples pris dans les domaines des polymères, des liants hydrauliques, des alliages métalliques et des adsorbants nanoporeux.

L'étude des polymères

La mise en œuvre d'un polymère (par moulage, extrusion, expansion...) et son utilisation dépendent directement de son état physique (liquide, pâteux, vitreux, cristallisé...) et chimique (plus ou moins polymérisé ou réticulé...) qui est lui-même la conséquence du chemin thermique suivi. On comprend alors facilement le rôle central joué par une technique capable de suivre les changements d'état à travers toutes sortes de programmes de températures : la calorimétrie différentielle à balayage de température (aussi appelée analyse calorimétrique différentielle ou encore DSC) [1], d'autant plus qu'elle donne accès à la fois aux températures, aux vitesses et aux enthalpies de transformation. En effet, on peut souvent considérer que le flux thermique enregistré est proportionnel à la vitesse de transformation, tandis que l'intégration partielle ou totale en fonction de la température ou du temps du signal calorimétrique permet de déterminer l'enthalpie de réaction (figure 1).

C'est ce qui est illustré ci-après pour les deux familles de « matières plastiques » que sont les thermoplastiques et les thermodurcissables.



Figure 1 - L'enthalpie est calculée par intégration de la courbe de flux thermique.

Les polymères thermodurcissables

Pour ces polymères, un premier intérêt de la DSC est de permettre de préciser la température de mise en œuvre (correspondant à une fluidité suffisante), mais comme on va le voir, un intérêt encore plus grand est de permettre de suivre tout le processus de durcissement. On sait en effet que la caractéristique de ces polymères est leur aptitude à la réticulation, c'est-à-dire à la formation de liaisons entre les chaines de la résine de précurseurs initialement liquides, en poudre ou encore massifs pré-imprégnés, conduisant à un réseau tridimensionnel (figure 2). Ce matériau, qui devient insoluble et infusible après mise en œuvre, ne peut être ni modifié ni recyclé. La polymérisation peut être engendrée par la température, l'humidité, l'action d'un catalyseur ou encore celle d'une irradiation (UV, électronique). C'est ce processus réactionnel exothermique, couramment nommé cuisson, que la calorimétrie permet d'étudier, soit pour en apprécier la qualité, soit pour en suivre la cinétique, comme l'illustrent les deux exemples qui suivent.



Figure 2 - Polymère thermodurcissable ; les nœuds de réticulation sont symbolisés par des points noirs.

La qualité de la cuisson signifie ici la qualité de la réticulation, que la DSC met facilement en évidence. En effet, sur un échantillon dont la réticulation a été incomplète, une expérience de DSC permet d'atteindre une température à laquelle on va pouvoir la terminer. L'enthalpie de réaction correspondante est une mesure de ce qui manquait à la réticulation de l'échantillon initial (pour un matériau réticulé à 100 %, cette enthalpie serait nulle). C'est ce que montre l'exemple d'une résine époxy illustré dans la figure 3. La courbe (2) a été obtenue sur un échantillon dont on considère qu'il a été recuit de façon optimale : la mesure d'enthalpie de réaction permet, par comparaison avec l'enthalpie de réticulation totale également connue, de chiffrer à 75,2 % le taux de réticulation de cet échantillon. La courbe (1), obtenue sur un échantillon insuffisamment recuit, permet de calculer un taux de réticulation de seulement 54,6 %. Ces deux courbes montrent aussi qu'une augmentation du taux de réticulation s'accompagne d'une augmentation (ici de 7,3 K) de la température de transition vitreuse T_a.



Figure 3 - Courbes DSC de deux échantillons de résine époxy incomplètement réticulés. Pendant cette expérience, la réticulation reprend et se poursuit jusqu'à l'achèvement en produisant un signal exothermique ; celui-ci est d'autant plus important que la réticulation initiale était faible.

La cinétique de la réticulation peut par ailleurs être directement suivie par calorimétrie. En effet, en considérant que l'énergie thermique mesurée est proportionnelle au taux de réticulation (ou de conversion), on obtient des courbes comme celles de la *figure 4a*, qui concernent la conversion d'une résine urée/formaldéhyde en fonction du temps à différentes températures. L'intérêt de cette résine



Figure 4 - Urée/formaldéhyde : (a) taux de conversion isotherme (en fonction du temps) ; (b) courbes isoconversionnelles en fonction de la température ; (c) détermination de l'énergie d'activation selon Borchardt et Daniels (k(T) est la constante de vitesse spécifique à la température T) (source TA Instruments).

urée/formol UF est d'être, au même titre que la résine mélamine/formol MF, un précurseur des aminoplastes qui sont eux-mêmes les polymères thermodurcissables les plus répandus, employés dans l'industrie du bois et de ses dérivés, pour des colles, des moulages stratifiés comme le Formica[®] ou des vernis. Ces courbes sont obtenues par intégration partielle de la courbe du flux de chaleur $\Phi(t)$ en régime isotherme.

D'un jeu de courbes isothermes comme celles de la *figure 4a*, il est possible de tirer le jeu de courbes « isoconversionnelles de la *figure 4b*, chacune étant le lieu des couples « température-durée d'expérience » ayant abouti à un même taux de conversion.

Pour donner accès aux cinétiques de transformation, les courbes, aussi bien isothermes qu'en balayage de température, peuvent être exploitées par de nombreux modèles cinétiques intégrés dans les logiciels des appareils commerciaux (Ozawa, ASTM E698, Isoconversionnel) et/ou dans la littérature (voir par exemple [2]). La *figure 4c* montre l'exploitation des résultats selon Borchardt et Daniels qui supposent que d $\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n$ et une expression arrhénienne pour k(T) : k = Z exp(-E_a/RT) ; on trace log(k) en fonction de 1/T pour obtenir l'ordre de la réaction ainsi que l'énergie d'activation. Le fait d'obtenir une ligne droite montre que les hypothèses de Borchardt et Daniels sont assez bien vérifiées dans ce cas. Ces calculs supposent bien sûr que la conversion est totale à la sortie du pic (ce qui peut être vérifié en pratiquant un balayage en température jusqu'à la température de dégradation de la résine).

L'analyse calorimétrique différentielle permet ainsi d'optimiser les paramètres de mise en œuvre (température et durée de réticulation) des résines thermodurcissables. La faible masse, de l'ordre de la dizaine de mg, des échantillons placés dans les coupelles du calorimètre (par découpe ou mélange) est aussi très intéressante, l'échantillon étudié ainsi que le contenant devant être jetés après étude.

Les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques se prêtent idéalement à un suivi de leur état physique par DSC. En effet, ces matériaux dont la cohésion est assurée par les enchevêtrements des longues chaines polymères (figure 5) ont une structure et une viscosité qui peuvent être modifiées par chauffage et refroidissement successifs, de façon réversible (à la différence des polymères thermodurcissables). À l'état solide, ils peuvent être amorphes ou partiellement cristallisés. À l'état fondu, ils peuvent être facilement mis en œuvre par injection, extrusion ou encore moulage. Comme chaque transformation donne lieu à un échange de chaleur mesurable par calorimétrie, celleci peut fournir un grand nombre de données : températures de transition vitreuse, de cristallisation (au refroidissement), de cristallisation froide - si elle se produit (au chauffage) - et de fusion, ainsi que les enthalpies de transformation correspondantes. Toutes ces données sont très utiles pour la caractérisation, la mise en œuvre, l'utilisation et le recyclage de ces polymères. Nous avons sélectionné deux exemples particuliers d'application : la compatibilité des mélanges de polymères et leur vieillissement.



Figure 5 - Schéma montrant les enchevêtrements dans un polymère thermoplastique.

Compatibilité de mélange de deux polymères

Le mélange de deux polymères est un moyen d'améliorer les propriétés de l'un d'entre eux. C'est ainsi que pour améliorer l'étanchéité au gaz (principalement au CO₂) des bouteilles en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), il a été proposé de mélanger le PET au poly(m-xylène adipamide) (ou MXD6). Or il est nécessaire que les états physiques des deux constituants

ne soient pas trop différents aux températures de mise en œuvre. C'est ce qui a pu être vérifié très simplement en déterminant les courbes DSC pour chacun de ces polymères (figure 6). On remarque en effet que les températures de transition vitreuse T_q , de cristallisation froide T_c et de fusion T_f ne sont pas très différentes d'un polymère à l'autre. Ceci va permettre, dans le domaine de température correspondant à la large bande verte où les deux polymères sont dans un état liquide, d'injecter leur mélange dans un moule pour fabriquer dans une première étape une « préforme » ou « paraison » de bouteille. Par ailleurs, l'existence d'une zone de température commune (bande verte étroite) où les deux polymères ont déjà subi leur transition vitreuse mais pas encore leur cristallisation et où ils sont tous les deux malléables va permettre la deuxième étape de la fabrication, c'est-à-dire le soufflage de la bouteille dans un moule, dans sa forme finale, tout en évitant la cristallisation (selon la technologie dite du « cycle froid » ou « discontinu » dans l'industrie de l'embouteillage) [3].



Figure 6 - La comparaison des courbes DSC du PET et du MXD6 montre que leur mélange peut être mis en œuvre soit dans la zone de température de la bande verte large, où tous les deux sont fondus, soit dans celle de la zone verte étroite, où tous les deux sont vitreux et malléables (au-dessus de T_g) et pas encore cristallisés (au-dessous de T_c).

Vieillissement des polymères

Lors d'un vieillissement à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_q, un verre qui, par nature, est en déséquilibre thermodynamique voit son enthalpie diminuer pour tendre, après un vieillissement d'une durée infinie, vers son enthalpie d'équilibre (celle qu'on obtiendrait par refroidissement depuis l'état liquide si la vitrification était évitée). Cette perte enthalpique très lente pourrait être observée directement par microcalorimétrie isotherme, mais elle se mesure beaucoup plus rapidement et facilement, après coup, en soumettant l'échantillon vieilli à une analyse DSC jusqu'à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Pendant cette opération, l'échantillon retrouve en effet l'enthalpie qu'il avait lentement perdue pendant le vieillissement ; on parle alors de recouvrance enthalpique. Si l'on s'intéresse à l'aspect « structure » du matériau, on parle alors de relaxation structurale et de vieillissement physique [4].

Un tel exemple est illustré par la *figure 7* qui concerne le vieillissement isotherme sous-vitreux du poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), un polymère utilisé pour des films à haute performance, des supports magnétiques, du gainage électrique... Après vieillissement à 105 °C pendant une durée



Figure 7 - Vieillissement isotherme du PEN à 105 °C. Une fois vieillis, les échantillons sont analysés par DSC entre 90 et 150 °C. Ils récupèrent alors en quelques minutes l'enthalpie perdue au cours du vieillissement et qu'on mesure par la surface des pics endothermiques. Nota: le signal représenté verticalement a les dimensions d'une capacité thermique massique : flux de chaleur normalisé à la masse des échantillons et à la vitesse de chauffage. Cette normalisation est nécessaire pour tenir compte de l'influence de la masse et de la vitesse sur l'amplitude du signal.

comprise entre 0,25 et 70 h, les échantillons ont été soumis à une analyse DSC entre 90 et 150 °C, à 10 K/min. Les pics (qui, sur cette figure qui adopte la même « convention des thermodynamiciens » que la figure 6, sont endothermiques) correspondent à la « recouvrance enthalpique » mentionnée plus haut : l'échantillon le plus vieilli (70 h) a bien le signal le plus grand. On observe aussi le décalage des pics avec le vieillissement : T_{α} augmente avec la durée de vieillissement, c'està-dire quand la structure de l'échantillon gagne en stabilité. Notons que plus T_a est élevée et éloignée de la température ambiante, plus le vieillissement du verre à cette température est lent. C'est pourquoi, si on recherche un polymère vitreux aux propriétés thermomécaniques ou diélectriques stables à la température ambiante, on privilégiera l'échantillon donnant en DSC un signal de recouvrance enthalpique élevé, ce qui correspond aussi à une T_g élevée.

Les modélisations qui s'ensuivent permettent d'étudier l'influence de l'architecture macromoléculaire sur les mouvements relaxationnels de la phase amorphe, ainsi que les corrélations entre organisation macromoléculaire et propriétés physiques.

• La DSC à modulation de température

Il s'agit d'un type particulier de DSC tout particulièrement adapté à l'étude des polymères développé par M. Reading dans les années 1980 [5], où une modulation de la température est superposée à la rampe de chauffage ou de refroidissement. Cette technique a pour but essentiel de séparer la contribution dépendant de la température et du temps f(t, T)de celle dépendant de la vitesse de changement de la température $C_p = dT/dt$ dans la réponse de l'échantillon :

$dQ/dt = C_p dT/dt + f(t, T)$

Sont ainsi séparés les phénomènes cinétiques, tels que la réticulation ou la cristallisation, des phénomènes structuraux tels que la transition vitreuse ou la fusion. Le mode « chauffage seul », peu différent d'un chauffage en DSC classique, a pour intérêt principal d'augmenter la résolution et la sensibilité. Le mode « chauffage-palier isotherme », dans lequel un palier quasi isotherme succède à une phase de chauffage, est bien adapté aux études de cristallisation, fusion, réticulation et en fait à l'étude de toute réaction absorbant ou dégageant de

la chaleur. Enfin, le mode « chauffage-refroidissement » pour lequel la phase de chauffage est effectuée à une vitesse beaucoup plus élevée que celle de refroidissement est bien adapté aux mesures de Cp [5-6]. Les constructeurs proposent également cette technologie sous différents noms. Elle a depuis été étendue à d'autres techniques d'analyse comme par exemple la thermogravimétrie à modulation de température.

La DSC ultra-rapide

Il s'agit du dernier développement d'un type de DSC également très adapté à l'étude des polymères. Dans cette technique proposée par C. Schick [7], des échantillons de taille nanométrique sont déposés directement sur des capteurs de type puces électroniques permettant une calorimétrie différentielle à très haute vitesse de chauffage ou de refroidissement (« fast scanning calorimetry », FSC). La très faible masse des échantillons et leur dépôt direct sur le capteur donnent accès à des vitesses de l'ordre de 10⁶ K/s permettant de reproduire les vitesses de chauffage ou/et de refroidissement industrielles atteintes au moment de l'extrusion ou du moulage. Ceci permet, bien avant de passer à l'échelle industrielle et de disposer de grandes guantités d'un nouveau polymère, de prévoir l'état, parfois très éloigné de l'équilibre, dans lequel il va se trouver dans la pièce finale. Cette rapidité permet aussi de « sauter des étapes » de transformation (par exemple, séparer l'une de l'autre la zone de nucléation et la zone de croissance cristalline) ou encore d'effectuer des vitrifications plus rapides. Cette calorimétrie à balayage rapide est souvent nommée « Flash DSC », en référence à l'appareillage commercialisé dans cette décennie par Mettler Toledo qui permet de travailler à des vitesses approchant 1 000 K/s en refroidissement et 10 000 K/s en chauffage [8]. Cette calorimétrie, qui nécessite des échantillons de taille et de masse nanométriques, est également intéressante pour des matériaux difficiles à obtenir en grande quantité (recherche pharmaceutique par exemple) ou encore pour des matériaux très coûteux. La figure 8 montre le capteur de mesure, le capteur de référence



Figure 8 - Capteur recouvert d'un échantillon de polylactide. La plaque carrée porte-échantillon fait moins de 250 µm de côté. Elle est fixée sur le microcircuit de chauffage et de détection dont on voit le détail.

(identique) étant situé hors de la figure. La Flash DSC est donc particulièrement intéressante dans l'étude du polymorphisme et celle de l'état vitreux (voir [7], parties 2, 3 et 4 traitant de nombreuses applications).

La figure 9 présente des résultats obtenus pour un échantillon de polylactide (ou acide polylactique, PLA), polymère biodégradable de plus en plus présent aujourd'hui dans l'emballage alimentaire en remplacement du polyéthylène, mais aussi utilisé comme principal matériau d'impression pour les imprimantes 3D (fils) et en chirurgie pour fabriquer des fils de suture résorbables. Dans cette expérience, la variété cristalline α' a été partiellement transformée en variété α par recuit de différentes durées (5 à 600 min) à 89 °C. Soumis à une expérience de DSC conventionnelle, ces échantillons se convertissent intégralement en variété α avant une fusion unique autour de 160 °C. Par contre, en chauffant à 1 500 K/s (conditions correspondant à la figure 9), il est possible de passer outre la réorganisation de la variété cristalline α' du PLA vers la variété α plus stable, ce qui se traduit cette fois par deux pics endothermigues, un pour la fusion de la variété α' (invisible en DSC classique) et l'autre pour la fusion de la variété α . Le fait de pouvoir « sauter » des transformations et des phases cristallines grâce à la très grande vitesse de chauffage est particulièrement intéressant en pharmacie où le polymorphisme cristallin est très fréquent et où, généralement, seule une des variétés a des propriétés thérapeutiques intéressantes.



Figure 9 - Expériences en Flash DSC à 1 500 K/s permettant de voir fondre successivement la variété α ' du PLA (pics endothermiques autour de 80-90 °C, agrandis dans l'encadré), puis la variété α . Dans une expérience de DSC classique, la variété α' se transformerait en variété α avant d'avoir pu fondre et on n'observerait que les pics de droite (fusion de la variété α). Chaque courbe correspond à une proportion différente de variétés α' et α , obtenue par un recuit préliminaire à 89 °C pendant des durées de 5 à 600 min.

Les liants hydrauliques : mécanisme et contrôle de l'hydratation et de la prise des ciments

Les liants hydrauliques sont des mélanges d'oxydes mixtes composés principalement de silicates, sulfates, aluminates et aluminoferrites de calcium. Ils sont obtenus par cuisson à plus ou moins haute température (900 à 1 500 °C) et sont constitués de phases plus ou moins cristallisées (clinker, laitier de haut fourneau...). Lorsque les ciments sont mélangés



Figure 10 - Dispositif calorimétrique développé par J. Cléret de Langavant dès 1938 [10]. Un cylindre de mortier normalisé est coulé dans le conteneur représenté à droite, avec en son centre un capteur de température, puis placé dans le vase Dewar de 16 cm de diamètre et de 40 cm de haut.

à de l'eau et du granulat (sables et graviers) pour fabriquer les mortiers et bétons, les oxydes s'hydrolysent et se dissolvent, produisant des solutions sursaturées à partir desquelles des hydrates moins solubles précipitent et assurent la cohésion du matériau final. Ces transformations s'accompagnent toutes d'échanges de chaleur. Par exemple, l'hydroxylation superficielle qui précède la dissolution est un processus très exothermique: l'enthalpie de la réaction $O^{2-}_{surface} + H_2O = 2 OH_{surface}^{-}$ est de $\Delta H = -69 \text{ kJ/mol}$ [9]. La calorimétrie est pour cela une technique particulièrement appropriée et largement utilisée, non seulement en recherche pour étudier les processus et leurs mécanismes, mais aussi en contrôle de production et également pour orienter le choix d'un liant pour un ouvrage donné. On dénombre par exemple 1 884 articles publiés entre 2007 (73) et 2017 (242) à partir des mots-clés calorimétrie et ciment, rassemblant 18 592 citations (source Web of Science).

Prévision de l'échauffement pendant la prise

L'application de la calorimétrie la plus répandue a longtemps été la mesure de la chaleur d'hydratation des ciments à l'aide du calorimètre quasi adiabatique de Langavant [10] (figure 10). La méthode a fait l'objet d'une normalisation (EN 196-9). L'élévation de température qui peut être très importante lors de l'hydratation du ciment peut provoquer de graves fissurations si la température au cœur de l'ouvrage dépasse 70 °C. Des dispositifs quasi adiabatiques sont également développés pour mesurer l'échauffement au cœur du béton en fonction de l'épaisseur de l'ouvrage pour orienter le choix du liant à utiliser [11]. Par exemple, un ciment de type CEM I (95 % de clinker) conduit à une prise rapide et des résistances mécaniques élevées mais à une forte chaleur d'hydratation, ce qui peut engendrer des températures trop élevées. On peut alors être amené à utiliser ce qu'on appelle des ciments mélangés dans lesquels une partie du clinker est remplacée par un composant qui ne réagit pas comme du calcaire broyé (CEM II-L, 5 à 35 %)

ou à faible chaleur d'hydratation comme du laitier de haut fourneau (CEM II-S, 5 à 35 %; CEM III, 35-95 %). L'élévation de température est dans ce cas réduite du fait, d'une part, de la diminution de la chaleur de réaction, et d'autre part, de la diminution de la vitesse d'hydratation; la contrepartie est une vitesse d'augmentation des résistances mécaniques plus faible. Les premiers seront utilisés pour des bétons de haute performance, les seconds seront préconisés dans la formulation du béton pour les ouvrages les plus massifs.

Optimisation de la proportion de sulfate de calcium

Bien qu'en faible quantité (de l'ordre de 5 %), le sulfate de calcium est un constituant essentiel du ciment Portland. La proportion ajoutée doit être optimisée en fonction de la composition du clinker car elle a une grande influence sur les propriétés mécaniques du béton. S'il est en quantité insuffisante (« sous-sulfatage »), on obtient un raidissement prématuré du béton qui ne peut pas être mis en place, alors que s'il est en quantité excessive (« sur-sulfatage »), les résistances mécaniques du béton diminuent. L'optimum de sulfatage est traditionnellement déterminé à partir d'essais mécaniques sur des éprouvettes de mortier normalisées. Or le développement des calorimètres isothermes à fluxmètres thermiques à bas coût, mais comportant jusqu'à huit couples de cellules de mesures en montage différentiel (soit huit expériences réalisables simultanément), a conduit à utiliser de plus en plus cette technique pour l'optimisation de la quantité de sulfate de calcium à ajouter dans le ciment Portland, en remplacement des mesures de résistances mécaniques longues et coûteuses en main d'œuvre. En effet, lorsque le ciment (que l'on prendra pour simplifier comme un mélange de silicate tricalcique, d'aluminate tricalcique et de gypse) est mis en contact avec l'eau avec un rapport massique eau/ciment de 0,5, plusieurs réactions, dont les vitesses maximales correspondent à des pics de flux thermique, interviennent avec les équations bilan suivantes :

 $\begin{array}{l} {\rm Ca_3AI_2O_6+3\ CaSO_4+32\ H_2O=Ca_6AI_2(OH)_{12}(SO_4)_3, 26\ H_2O}\\ (1)\ tant\ qu'il\ y\ du\ gypse\\ {\rm Ca_3SiO_5+3,1\ H_2O=(CaO)_{1,7}SiO_2(H_2O)_{1,8}+1,3\ Ca(OH)_2 \quad (2)}\\ {\rm 2\ Ca_3AI_2O_5+Ca_6AI_2(OH)_{12}(SO_4)_3, 26\ H_2O+19\ H_2O}\\ {\rm =\ 3\ Ca_4AI_2(OH)_{12}SO_4, 7\ H_2O}\\ (3)\ quand\ le\ gypse\ est\ épuisé\end{array}$

Si la quantité de gypse est insuffisante, on obtient des enregistrements calorimétriques comme ceux de la *figure 11a*, où le pic associé à la réaction (3) apparait avant le pic associé à la réaction (2), celui-ci étant alors retardé et moins intense. On est en présence de ce qu'on appelle un sous-sulfatage. Si au contraire la quantité de gypse est trop importante, on obtient les enregistrements calorimétriques très différents reportés sur la *figure 11b*. Le deuxième pic correspond cette fois à la formation massive de produit selon la réaction (3) dans une matrice déjà durcie (7 %), ce qui va perturber la microstructure et diminuer les performances mécaniques. On parle alors de sur-sulfatage. Dans le cas de ce ciment, un bon sulfatage, c'est-à-dire conduisant aux meilleures performances mécaniques, est obtenu avec un pourcentage d'équivalent SO₃ de gypse de 4 à 4,5 %.

Compréhension des mécanismes d'hydratation des ciments

Il s'agit dans ce cas essentiellement de calorimétrie isotherme à fluxmètre thermique, comme pour l'exemple de la figure 11. On tire parti du fait que le flux de chaleur mesuré est le produit de la vitesse de la réaction par son enthalpie pour étudier la cinétique de l'hydratation. Le problème est qu'un ciment est constitué de plusieurs phases dont l'hydratation fait intervenir différentes réactions de dissolution et précipitation qui n'ont pas toujours la même vitesse. De ce fait, deux types d'études sont menés. Dans le premier, le plus courant, il s'agit d'une estimation de l'effet d'adjuvants retardateurs ou accélérateurs. On mesure alors en fonction de la quantité ajoutée au ciment, l'évolution du temps à partir duquel la réaction s'accélère (la chaleur libérée augmente) et le flux de chaleur est maximum. Dans le second type d'étude, on prend des systèmes modèles constitués d'une seule des phases du ciment. Le couplage de la calorimétrie avec d'autres techniques in situ ou ex situ permet alors de mieux comprendre les mécanismes de l'hydratation. Un exemple est présenté sur la figure 12 dans le cas de l'hydratation du constituant principal du ciment Portland, le silicate tricalcique (réaction (2) ci-avant). En mesurant simultanément, pour une suspension diluée agitée, la conductivité électrique de la solution et le flux de chaleur produit, on observe sur la figure 12a que la chute de conductivité (juste après le maximum, courbe du haut), due à la précipitation spontanée d'hydroxyde de calcium dès que la sursaturation est suffisante, correspond à un petit pic endothermique (orienté vers le bas) dans la courbe de flux thermique mesuré par calorimétrie isotherme. Or on voit sur la figure 12b, où sont portés des enregistrements calorimétriques pour différents rapports liquide/solide, que ce petit pic se déplace par rapport au signal exothermique principal correspondant à l'hydratation et que la précipitation endothermique de l'hydroxyde de calcium intervient d'autant plus tard et est d'autant plus importante que la suspension est diluée. On en conclut que la précipitation de l'hydroxyde n'est pas



Figure 11 - Enregistrements calorimétriques pendant l'hydratation d'un ciment Portland en présence de différents pourcentages d'équivalent SO₃ de gypse. D'après [12].



Figure 12 - a) Évolution simultanée de la conductivité électrique de la solution (courbe supérieure) et du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une suspension agitée de silicate tricalcique dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium (liquide/solide = 15). b) Évolution du flux de chaleur libéré lors de l'hydratation de suspensions de silicate tricalcique de rapport liquide/solide croissant de 10 (1) à 50 (5). D'après [13].

à l'origine de l'accélération de l'hydratation, contrairement à ce qui était souvent postulé jusqu'alors [13].

Prévention d'accidents dus à une baisse de résistance mécanique

En Grande-Bretagne, en 1974, les toits de deux écoles s'effondraient. Ils étaient soutenus par des poutrelles de béton fabriquées avec un ciment riche en alumine. On se rendit compte que ce béton, à la différence du béton de ciment Portland, continuait à évoluer sur plusieurs années en précipitant des phases thermodynamiquement plus stables, mais qui, du fait d'une contraction volumique, en diminuaient la résistance mécanique. Comme ces poutrelles avaient été très largement utilisées pour la construction d'écoles et de bâtiments publics, un programme d'analyse de plusieurs dizaines de milliers d'éprouvettes tirées des poutrelles suspectes fut lancé par le gouvernement pour déterminer si leur taux de conversion atteignait une valeur correspondant à une résistance mécanique insuffisante [14]. Ce taux de conversion ayant été considéré proportionnel au rapport Al₂O₃, 3 H₂O/(Al₂O₃, 3 H₂O + CaO, Al₂O₃,10 H₂O), il s'agissait donc de déterminer les quantités présentes de Al₂O₃, 3 H₂O et de CaO, Al₂O₃, 10 H₂O. Or l'analyse thermique différentielle et, pour des résultats plus quantitatifs, l'analyse calorimétrique différentielle, se prêtaient toutes deux à une détermination rapide, facile et peu coûteuse. En effet, les molécules d'eau de CaO, Al₂O₃, 10 H₂O et de Al₂O₃, 3 H₂O s'éliminaient successivement autour de 120 °C et 300 °C en donnant lieu à un fort signal endothermique. Il a été possible, de cette manière, d'éviter la répétition de ce type d'accident dans le pays.

On peut souligner que les apports de la calorimétrie à l'industrie des ciments sont multiples, que ce soit dans leur mise en œuvre (prévision des échauffements pendant la prise au cœur des grands ouvrages, en particulier les ponts), dans leur fabrication (sélection rapide, par calorimétrie, du degré de sulfatation fournissant la meilleure résistance mécanique), dans la compréhension du mécanisme d'hydratation de leurs constituants, ou encore dans l'évaluation de leur taux de conversion, comme dans le dernier exemple donné ci-dessus.

Alliages métalliques et diagrammes de phases

Les diagrammes d'équilibre entre phases sont au métallurgiste ce que la carte marine est au navigateur ; ils constituent un outil indispensable pour l'élaboration des matériaux métalliques et la connaissance de leurs comportements en fonction des grandeurs intensives (*T*, *P*) et de la composition ($x_i, x_i...$). Pour concevoir un alliage métallique, il est indispensable de maitriser parfaitement le traitement thermique qui permet d'aboutir au produit final et de le contrôler, ce qui implique la connaissance du diagramme d'équilibre entre phases. Nous prendrons l'exemple de Cu-Mg qui est l'un des binaires constitutifs du quaternaire Zn Al Mg Cu, dont les alliages appelés « Zamak » (des noms allemands Zink, Aluminium, Magnesium, Kupfer) sont appréciés pour leur coulabilité sous pression, ce qui permet d'élaborer des pièces métalliques complexes résistant bien à la corrosion et se recyclant facilement (figure 13). Un autre exemple est celui des alliages Fe Al qui sont utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques (carters de thermocompresseurs), ces alliages ayant l'avantage d'être à la fois plus légers que les aciers ordinaires, de résister à la corrosion et de supporter des températures élevées.

Pour élaborer un tel diagramme, deux types de techniques au minimum sont nécessaires : d'une part des techniques statiques pour identifier les phases solides, la radiocristallographie



Figure 13 - Objets moulés en Zamac : petites voitures, porte-clés, cadenas à chiffres, chevilles métalliques auto-perforantes, coupe-tube...

et la métallographie étant les plus utilisées, et d'autre part des techniques dynamiques qui sont des techniques calorimétriques ou apparentées (DSC, ATD...) pour connaitre aussi bien les températures de passage d'un domaine monophasé ou diphasé à un autre domaine que la composition des invariants (eutectiques, péritectiques...), ou encore les températures et les enthalpies de fusion congruente (pour lesquelles le solide et le liquide ont la même composition). Le résultat de ces analyses permet d'obtenir une représentation graphique. La figure 14 présente le diagramme binaire Cu-Mg à P = 1 bar, qui est un cas d'école. On constate qu'il existe deux composés définis $\langle Cu_2Mg \rangle$ (x_{Mg} = 0,33) et CuMg₂ (x_{Mg} = 0,66), une solution solide de magnésium dans le cuivre, trois réactions invariantes (eutectiques), et enfin le domaine d'existence du liquide.



Figure 14 - Diagramme binaire du système Cu-Mg sous 1 bar.

Dans le cas d'un diagramme binaire, les études peuvent s'arrêter à ce stade. Cependant, dans les matériaux solides cristallisés, il y a la plupart du temps un grand nombre d'éléments. Il est alors possible d'élaborer des diagrammes ternaires (à pression P constante), mais au-delà de trois éléments, l'élaboration d'un diagramme avec les techniques citées ci-dessus nécessiterait un temps extrêmement long; or on trouve par exemple dans les aciers les éléments suivants : Fe, C, Ni, Cr, P, N, Si... Il est donc nécessaire de recourir à d'autres méthodes pour résoudre ces diagrammes dits de « haut rang ». L'une de ces méthodes, dénommée « Calphad » (contraction de « calculation of phase diagram »), repose sur le fait qu'un diagramme est en réalité la résultante d'équilibres thermodynamiques. Pour appliquer cette méthode, il faut procéder de la façon suivante : pour chaque système binaire, il faut identifier toutes les phases et connaitre leur domaine d'existence en fonction de T, P et x_i. Il faut ensuite déterminer leur fonction d'enthalpie libre $G = f(T, x_i...)_P$; cette fonction ne peut pas se mesurer directement. On peut parfois mesurer les grandeurs molaires partielles (g_i) en réalisant des piles, ou faire des mesures de pression de vapeur, et en appliquant la relation de Gibbs-Duhem, cela permet d'avoir accès à la grandeur intégrale; ce sont des méthodes très complexes et délicates à mettre en œuvre. Par contre, on sait très bien mesurer par calorimétrie des variations d'enthalpie entre deux températures, ainsi que des enthalpies de fusion et de transition entre phases solides. La méthode « Calphad » consiste à utiliser toutes les données thermodynamiques disponibles et à l'aide de programmes informatiques, à calculer les fonctions G de toutes les phases à toutes les températures, ce qui permet de reconstituer le diagramme d'équilibre en utilisant les règles de la thermodynamique.



Figure 15 - Enthalpie libre de plusieurs phases du système Cu-Mg à 900 K, sous 1 bar, en fonction de la teneur en Mg: phase Cu2Mg (a), solution solide de Mg dans Cu (b) et solution liquide (c).

La figure 15 présente à la température de 900 K les courbes $G = f(x_{Mq})_{n,T}$ des phases <Cu>, Cu₂Mg et liquide, les domaines monophasés à cette température étant ceux pour lesquels la fonction $G = f(x_{Mg})_{p,T}$ est minimum (en gras), les domaines biphasés étant déterminés par les tangentes communes aux courbes $G = f(x_{Mq})_{p,T}$, ce qui permet pour chaque température de déterminer les limites des domaines et de reconstituer le diagramme par le calcul. Ce travail peut être étendu à des systèmes ternaires. Les résultats de ces calculs sont ensuite stockés dans des bases de données qui peuvent être utilisées pour des résolutions de diagrammes d'ordre élevé (plus de trois éléments). Il est alors nécessaire d'affiner les calculs avec les données d'un nombre restreint d'expériences.

Méthodes calorimétriques utilisées pour déterminer les variations d'enthalpie

Nous présenter ici quelques méthodes de calorimétrie qui apportent des informations fondamentales pour déterminer les enthalpies libres des différentes phases.

Mesure de l'enthalpie de dissolution

Le but de cette méthode est de déterminer l'enthalpie de formation d'un composé solide (cristallisé) à 25 °C. Ceci se fait à l'aide d'un solvant (qui peut être l'un des éléments constitutifs de l'alliage à l'état liquide) dans lequel on mesure l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de chacun des éléments constitutifs de l'alliage et du composé. Prenons l'exemple de la détermination de l'enthalpie de formation $\Delta_{\rm f} H_{298}$ de l'alliage Al_{0.28}Fe_{0.72} à 25 °C (298 K), utilisé notamment dans la fabrication de carters de thermocompresseurs pour sa légèreté.

Pour mener à bien cette opération, on peut utiliser un calorimètre de type Tian-Calvet, choisir l'aluminium liquide comme solvant et le placer dans un creuset en alumine à une température supérieure à 660 °C (température de fusion de Al) [15]. La première mesure consiste à faire chuter de l'aluminium (~ 20 mg) depuis un introducteur thermostaté à 25 °C dans le bain d'aluminium liquide (~ 3 g) afin de mesurer la variation d'enthalpie et d'étalonner en puissance le calorimètre à l'aide de chutes de saphir (Al₂O₃), cette première opération ayant pour but de vérifier la validité des mesures en comparant la valeur obtenue avec celle des tables de thermodynamique; un minimum de cinq chutes d'aluminium et de cinq chutes de saphir sont nécessaires pour avoir un résultat crédible :

$$n_1 < Al >_{298} + N (Al)_T \rightarrow (n + N) (Al)_T \Delta H_1$$

La deuxième opération consiste à faire chuter alternativement du fer (~ 20 mg) et du saphir dans le bain d'aluminium liquide, ce qui permet par extrapolation de déterminer l'enthalpie de dissolution du fer dans l'aluminium liquide à dilution infinie :

$$n_2 < Fe >_{298} + N_2 (AI)_T \rightarrow ((Fe))_T \Delta H_2$$

La même opération est réalisée avec le composé Al_{0.28}Fe_{0.72} :

$$n < AI_{0,28}Fe_{0,72} >_{298} + N_3 (AI)_T \rightarrow ((Fe))_T \qquad \Delta H_3$$

Le calcul de l'enthalpie de formation à 298 K du composé Al_{0.28}Fe_{0.72} est donné par l'équation suivante :

$$0,28 < AI > +0,72 < Fe > \rightarrow < AI_{0,28}Fe_{0,72} > \Delta_{f}H_{298}$$
$$\Delta_{f}H_{298} = 0,28 \Delta H_{1}^{\infty} +0,72 \Delta H_{2}^{\infty} - \Delta H_{3}^{\infty}$$

Cette technique peut aussi être appliquée à la détermination des enthalpies de formation de composés ternaires.

Mesure de la capacité calorifique

Cette technique permet de mesurer avec une grande précision la variation d'enthalpie d'un composé en fonction de la température $\Delta H = f(T)$, sa dérivée étant la capacité calorifique de ce composé : $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ [16]. Elle consiste à faire chuter un échantillon du composé (~ 20 mg) à partir d'un introducteur thermostaté à la température de référence (en général 25 °C, soit 298,15 K) vers un creuset situé dans la cellule de mesure du calorimètre à une température T_m . On enregistre le flux thermique (J s⁻¹) entre les instants t_1 (arrivée de l'échantillon dans le creuset) et t_2 (retour à la ligne de base) et on effectue un minimum de cing mesures (étalonnées par cing chutes de saphir) par température. Chaque mesure prend une journée au minimum et pour obtenir des résultats de qualité, il est recommandé de réaliser des mesures tous les 5 K. Cette méthode est très précise, bien que relativement longue, et permet en outre de mesurer les variations d'enthalpie correspondant à des transitions de phases solide/solide du premier ordre au sens d'Ehrenfest, ainsi que les enthalpies de fusion, qui sont alors à comparer avec celles qu'on obtient par DSC. La figure 16 montre les résultats obtenus pour le composé Sb_{0.405}Te_{0.595} [17] qui, associé avec du tellure de bismuth, est utilisé en optoélectronique.



Figure 16 - Variation d'enthalpie du composé ${\rm Sb}_{0,405}{\rm Te}_{0,595}$ lorsqu'il passe de 298 K à la température du calorimètre indiquée en abscisse.

Mesure de l'enthalpie de mélange

Le but de cette technique est de mesurer les enthalpies de formation d'une phase liquide en fonction de la composition à une température donnée. Elle consiste à faire chuter un composé solide dans un autre à l'état liquide et vice versa, les résultats permettant d'obtenir les enthalpies de formation de la phase liquide pour une température donnée en fonction de la composition. Il est nécessaire de réaliser ces mesures à des

températures différentes afin de connaitre le comportement de la phase liquide en fonction de la température, cette méthode s'appliquant aussi à des diagrammes ternaires et quaternaires avec Bi et Se. La figure 17 présente les résultats des enthalpies de mélange du binaire Sb-Te à 911 K [18].



Figure 17 - Enthalpie de mélange du binaire Sb-Te à 911 K en fonction de la teneur en Te.

La porosité des matériaux

Un grand nombre d'applications utilisent des matériaux nanoporeux, c'est-à-dire de largeur de pore inférieure à 100 nm : purification des gaz (comme l'air des cabines d'avion), séparation des gaz par adsorption (comme dans la production d'oxygène médical pour les hôpitaux à partir de l'air ambiant), récupération de solvants dans l'atmosphère des tunnels de peinture, stockage du gaz naturel par adsorption sous pression modérée (pour le transport urbain), dessalement de l'eau de mer par membranes microporeuses, et bien sûr, catalyse hétérogène. L'efficacité de ces matériaux dépend directement de leur taille de pores, soit qu'on cherche à utiliser un effet de tamis moléculaire (accessibilité seulement à certaines molécules), soit qu'on souhaite faciliter la liquéfaction d'un gaz (en augmentant l'énergie d'adsorption physique par réduction de la largeur des pores), ou qu'on souhaite, comme en catalyse, favoriser une réaction tout en favorisant aussi la circulation des réactifs et des produits, ce qui nécessite de combiner plusieurs tailles de pores dans une structure poreuse dite hiérarchisée. Pour ces matériaux, une des principales clés de leurs applications est donc donnée par la caractérisation de leur taille de pores, où l'on distingue, par convention, les mésopores (de 2 à 50 nm de large), les micropores plus étroits et les macropores plus larges.

Cette caractérisation de la texture nanoporeuse se fait principalement soit par analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K [19] (ce qui nécessite un appareil dédié de manométrie ou de gravimétrie d'adsorption et de l'azote liquide), soit par intrusion de mercure jusqu'à une pression de plusieurs centaines de MPa (avec ici encore un appareil dédié et les précautions exigées par la manipulation du mercure).

Or il existe deux méthodes calorimétriques, décrites ci-après, qui permettent aussi d'accéder à cette texture nanoporeuse : la thermoporométrie et la calorimétrie de désorption, toutes deux avec le double avantage de ne pas nécessiter un appareil dédié et de n'utiliser ni azote liquide ni mercure, mais simplement de l'eau le plus souvent.

La thermoporométrie

Développée par Brun et coll. dans les années 1970 [20], la thermoporométrie utilise un simple appareil d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Cette méthode s'appuie sur la modification de diagramme de phase que subit un fluide quand il est confiné dans une structure poreuse solide. Ses températures de solidification et de fusion sont le plus souvent inférieures à celles du fluide libre. Par conséquent, lorsqu'un matériau poreux saturé en fluide est soumis à un refroidissement, il est possible d'observer dans un premier temps la solidification du fluide extérieur à la porosité puis, à une température plus basse de ΔT , la solidification du fluide dans les pores.

Un appareil de DSC permet de mesurer le flux thermique en fonction de la température. L'enregistrement calorimétrique de la figure 18 concerne une silice mésoporeuse Lichrospher Si60 de Merck utilisée comme support en chromatographie liquide d'exclusion où la séparation s'appuie sur la taille relative des pores et des molécules. Il est donc particulièrement important de déterminer correctement cette taille de pores. Cet enregistrement a été obtenu après un premier refroidissement rapide à - 60 °C du système composé du matériau poreux solide saturé du fluide (ici de l'eau). Le système a ensuite été réchauffé (courbe inférieure) sans toutefois atteindre la température de fusion du fluide extérieur aux pores (ici 0 °C), puis refroidi (courbe supérieure). On voit que les pics de fusion et de solidification n'apparaissent pas à la même température.



Figure 18 - Enregistrement calorimétrique obtenu pour la fusion puis la solidification de l'eau dans une silice mésoporeuse commerciale Lichrospher Si60.

Brun et coll. ont pu établir des relations simples entre le décalage en température noté ΔT et le rayon des pores Rp $(Rp (nm) = (-64,67/\Delta T) + 0,57)$, mais également entre l'enthalpie de solidification et le volume de fluide passant à l'état solide, notamment pour l'eau. Ceci permet d'obtenir le volume accessible au fluide (qui pourra être assimilé au volume poreux) en fonction de la température ou de Rp, comme cela est représenté dans la figure 19 qui exploite l'enregistrement de la figure 18. On observe une distribution de taille de pores centrée sur la valeur de 3,5 nm, ce qui est effectivement celle annoncée par le fournisseur.



Figure 19 - Distribution de taille de pores (en violet) obtenue pour la silice Licrospher Si60 par thermoporométrie et représentation du volume poreux cumulé (en bleu).

Le domaine d'application de la thermoporométrie est aussi large que celui de la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH), qui a été la plus utilisée pour exploiter les isothermes d'adsorption-désorption d'azote. Il couvre en effet tout le domaine de la « mésoporosité » (entre 2 et 50 nm de large), qui est celui qui règle la vitesse de diffusion des gaz ou des liquides aussi bien dans les catalyseurs que dans les adsorbants pour chromatographie.

Par rapport à la porosimétrie par adsorption-désorption d'azote, la thermoporométrie présente trois atouts qui méritent d'être considérés :

- Elle ne nécessite pas de dégazage, ce qui permet en principe l'étude de matériaux qu'une déshydratation ou un chauffage modifierait trop profondément, comme certaines argiles ou certains matériaux biologiques.

- Une expérience complète s'effectue en deux heures environ, à comparer à près de 24 heures pour un dégazage suivi d'une expérience complète d'adsorption-désorption d'azote à 77 K.

- Cette expérience s'effectue avec un appareil de DSC (il est vrai, équipé d'un système de refroidissement à - 80 °C ou plus bas), qui est plus courant dans les laboratoires de recherche ou de contrôle sur les matériaux qu'un appareil automatique d'adsorption-désorption gazeuse.

La calorimétrie de désorption

Cette technique a été proposée en 2006 par Denoyel et coll. pour répondre à la demande d'une méthode de caractérisation des macropores (donc de plus de 50 nm de large) capable d'éviter les inconvénients du mercure [21]. Ce problème a préoccupé l'IUPAC qui a constitué un groupe de travail pour rechercher des alternatives à la porosimétrie au mercure qui imposait des règles de sécurité jugées pesantes, notamment par les laboratoires de contrôle de l'industrie [22]. La calorimétrie de désorption repose, comme les techniques classiques de manométrie ou de gravimétrie d'adsorption d'azote, sur l'application de la méthode BJH, elle-même fondée sur l'équation de Kelvin qui relie le rayon des pores à la pression en dessous de laquelle ils peuvent se vider. Par contre, elle ne se limite pas aux pores de taille inférieure à 50 nm. En effet, cette limite vient du manque de précision de l'isotherme d'adsorption-désorption pour les pressions supérieures à 98 % de la pression de vapeur saturante. Pour contourner cette limite, l'expérience repose sur deux idées :

- décupler la précision de la mesure de pression en remplacant la mesure absolue par une mesure différentielle où la référence est précisément la vapeur saturante ;

- mesurer avec une grande sensibilité la quantité de vapeur progressivement désorbée des pores en faisant appel à ce que Calvet appelait la « pesée microcalorimétrique », c'est-à-dire en mesurant la chaleur absorbée par la vaporisation au fur et à mesure de la désorption.

Dans cette méthode, on établit l'isotherme de désorption du fluide (en général l'eau) à partir d'une surface initialement totalement immergée, l'eau s'évacuant d'abord des espaces interparticulaires avant de s'évacuer des pores intraparticulaires comme cela est représenté dans la figure 20.

L'application de la méthode BJH permet ici d'obtenir une distribution de taille de pores ou d'espaces intergranulaires jusqu'à une taille dépassant 1 000 nm, alors que les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne permettent pas de déterminer une taille de pores de plus de 50 nm.



Figure 20 - Partie supérieure d'une isotherme de désorption d'un fluide (masse adsorbée en fonction de la pression relative).

L'exemple de la *figure 21* concerne la silice Lichrospher Si60 que nous avons examinée plus haut par thermoporométrie et qui est utilisée comme support en chromatographie. On y voit que la calorimétrie de désorption permet d'avoir accès à la fois au rayon poreux intraparticulaire auquel nous avions accès par thermoporométrie (avec une distribution de taille centrée autour de 3 nm), et à la distance moyenne interparticulaire (ici de plus de 1 000 nm), ce qui illustre le très large domaine d'application de cette méthode.



Figure 21 - Distribution poreuse obtenue par désorption d'eau de la silice Lichrospher Si60.

Un intérêt commun à la thermoporométrie et à la porosimétrie par calorimétrie-désorption d'eau est de permettre l'étude de la porosité en présence d'eau, sans nécessiter un séchage préalable susceptible de modifier cette porosité (et conduisant à des résultats qui ne correspondent pas aux conditions d'utilisation de l'adsorbant). C'est ce qui se passe pour le biopolymère commercial Fractoprep, utilisé pour la séparation spécifique de protéines et qui possède la particularité d'avoir une structure réticulée qui gonfle en présence d'eau.

Les distributions poreuses obtenues par porosimétrie au mercure (courbe bleue) et par porosimétrie de désorption d'eau (courbe rouge) sont comparées dans la *figure 22*. Alors que la première technique ne fait apparaitre qu'un maximum autour de 7 nm, la deuxième, qui prend en compte le gonflement, en fait apparaitre deux, autour de 10 et 100 nm. Ce sont ces dernières tailles qui interviennent dans l'utilisation de ce support en chromatographie liquide.

Un intérêt majeur de ces deux méthodes est qu'elles ne demandent pas d'équipement spécifique. En effet, les caractérisations de porosité aussi bien par adsorption-désorption de diazote à 77 K que par intrusion de mercure nécessitent des appareils bien particuliers et coûteux. Pour un laboratoire qui ne les possède pas mais dispose d'un appareil de DSC d'usage



Figure 22 - Distribution de taille de pores du biopolymère gonflant Fractoprep en présence d'eau. En bleu : après séchage, par porosimétrie au mercure ; en rouge, sans séchage, par calorimétrie de désorption d'eau.

général ou d'un microcalorimètre Tian-Calvet également très polyvalent, les méthodes indiquées sont une bonne alternative. De plus, elles n'exigent pas une désorption sous vide préliminaire. Par ailleurs, la thermoporométrie est d'un emploi particulièrement facile et rapide et elle devrait intéresser les laboratoires des sciences de la vie qui manipulent des matériaux ne pouvant subir la dessication (nécessaire aux autres techniques) sans subir une forte modification de leur système poreux. Quant à la calorimétrie de désorption, elle présente aussi l'intérêt, en utilisant de l'eau, d'éviter les problèmes posés par le mercure.

Mesure de l'aire spécifique des adsorbants

Connue depuis longtemps, l'importance de l'aire spécifique dans la caractérisation des adsorbants est devenue encore plus cruciale ces dernières années pour au moins deux raisons. L'une est le gros effort de recherche porté aujourd'hui au stockage de l'hydrogène, le combustible « propre » dont on espère pouvoir généraliser l'usage, notamment pour la traction automobile où, en alimentant une pile à combustible, il devrait pouvoir fournir une autonomie beaucoup plus grande que les batteries. Le poids également serait bien moindre mais l'encombrement reste un problème qui, pour être résolu, nécessite d'emmagasiner l'hydrogène dans un état plus dense que l'état gazeux, comme on peut espérer le faire par adsorption physique. Or il semble qu'à la température ambiante, l'hydrogène ne puisse pas s'adsorber en volume dans les pores mais uniquement en surface, sous forme de couche monomoléculaire, donc en quantité directement proportionnelle à l'aire spécifique.

Une autre raison de l'intérêt actuel des aires spécifiques vient du développement très important, au début de ce XXI^e siècle, des adsorbants organométalliques du type « MOF » (« metal organic framework ») qui ont conduit à une véritable course aux aires spécifiques, au point qu'on trouve dans la littérature des valeurs estimées ou mesurées (par la méthode d'adsorption d'azote conventionnelle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)) aussi élevées que 8 000 m² g⁻¹, même si le sens physique n'en est pas très clair car on arrive ici à une aire spécifique proche de celle d'un atome isolé.

Ceci montre l'intérêt d'utiliser des méthodes croisées de mesure de l'aire spécifique. C'est précisément ce que permet la calorimétrie isotherme, dont trois modes d'accès aux aires spécifiques sont décrits ci-après : une estimation par calorimétrie d'adsorption gazeuse, une mesure comparative par calorimétrie d'immersion, et une mesure « absolue », également par calorimétrie d'immersion mais après un conditionnement particulier de la surface.

Estimation par calorimétrie d'adsorption gazeuse

Basé sur le principe de comparaison, on peut citer le dispositif Infrasorb mis au point en 2012 par le groupe de S. Kaskel [23] et aujourd'hui commercialisé. On y mesure la chaleur dégagée par l'adsorption d'un gaz (par exemple du butane ou du dioxyde de carbone) à une pression et à une température initiale données (la température ambiante) pour un ensemble d'échantillons placés dans un jeu de cellules analysées simultanément. La détection de chaleur se fait par une mesure infrarouge de l'élévation de température des échantillons adsorbants. Cette mesure est rapide et permet ainsi le criblage d'un grand nombre d'échantillons. Elle est notamment utilisée pour la sélection d'adsorbants destinés à la séparation ou au stockage de gaz, et au stockage électrochimique de l'énergie. Dans le cas particulier des MOF, la production de nombreuses nouvelles structures et compositions nécessite des tests rapides des performances d'adsorption. Il s'agit plus d'un détecteur d'échauffement que d'un vrai calorimètre, mais un accord à mieux de 20 % est souvent trouvé avec les aires BET pour une catégorie donnée d'échantillons (par exemple les carbones). La sensibilité de cette méthode est toutefois limitée, puisque l'aire spécifique mesurée doit être supérieure à 50 m² g⁻¹.

Mesure comparative par calorimétrie d'immersion

C'est aussi une méthode comparative, mais plus précise (et moins rapide), qui a été proposée à partir de la mesure des enthalpies d'immersion d'un solide dans un liquide [24]. Le solide initialement sous vide, après dégazage, est mis en contact avec un liquide au sein de la cellule calorimétrique, en général par une méthode de bris d'ampoule. L'intérêt de cette méthode ne tient pas seulement à la possibilité d'une évaluation de l'aire spécifique, mais à la possibilité de remonter aussi à une distribution de taille de pores. En effet, si l'on fait l'hypothèse que, pour une surface homogène, l'enthalpie d'immersion est simplement proportionnelle à la surface mouillée (ce que confirment des calculs simples de simulation), il suffit d'effectuer des mesures dans des liquides aux molécules de tailles différentes pour obtenir une distribution en surface en fonction de la taille de la sonde. On en tire une distribution en volume si une hypothèse est faite sur la forme des pores (ce qui est toujours nécessaire, quelle que soit la méthode expérimentale utilisée). L'hypothèse initiale de proportionnalité entre enthalpie et surface mouillée est vérifiée avec une bonne approximation, y compris dans les micropores, dans le cas de forces intermoléculaires additives telles que les forces de dispersion de London, que l'on peut considérer prédominantes dans le cas de liquides organiques non polaires. On obtient alors des courbes de distribution de taille de micropores comme celles de la figure 23, déterminées pour quatre charbons différemment activés, avec le jeu de liquides d'immersion suivants: dichlorométhane (0,33 nm), benzène (0,37 nm), cyclohexane (0,48 nm), 2,2-diméthylbutane (0,56 nm) et α -pinène (0,70 nm) [24]. Cette méthode est bien sûr plus lourde expérimentalement que la détermination d'isothermes d'adsorption gazeuse exploitées par l'application de modèles du type DFT, mais elle présente l'intérêt de quantifier l'accessibilité réelle d'une molécule de taille donnée. Pour cette raison, elle est utilisée systématiquement dans certains laboratoires pour sélectionner des charbons actifs destinés à être des supports de catalyseurs [25].





Méthode « absolue » de Harkins et Jura

Une troisième méthode calorimétrique de détermination de l'aire spécifique est la méthode dite « absolue » de Harkins et Jura. Ce n'est plus ici une méthode comparative car il n'y a besoin ni d'ajustement ni de solide de référence, à la différence des autres méthodes de mesure des aires spécifiques. Son principe est présenté dans la figure 24. Après dégazage sous vide, le solide (1) est mis en présence de la vapeur du liquide d'immersion, le plus souvent l'eau. Ceci permet l'adsorption physique d'un film mince de liquide qui a deux fonctions : d'une part masquer les fonctions superficielles les plus énergétiques, pour que le résultat ne dépende pas de la nature chimique de la surface, et d'autre part emmagasiner à sa surface une énergie interfaciale liquide/vapeur proportionnelle à l'étendue de cette interface. Le solide pré-recouvert se trouve alors dans l'état (2). L'immersion (3) provoque la disparition de l'interface liquide/vapeur et la libération de l'énergie interfaciale directement mesurée par le calorimètre. La relation donnée dans la figure 24 relie directement cette énergie à l'étendue de l'interface par l'intermédiaire de la tension superficielle γ qui est connue par ailleurs [25]. Sous sa forme originelle, cette méthode impliquait la formation initiale d'une multicouche d'épaisseur indéterminée en présence de la vapeur saturante du liquide, ce qui provoquait une condensation capillaire intergranulaire qui cachait une partie de la surface. Or on a pu montrer qu'une à deux couches moléculaires peuvent constituer un écran suffisant et permettre de retrouver l'aire BET des solides analysés [26]. Ce recouvrement préliminaire s'obtient avec une pression de vapeur deux fois plus faible que la pression de vapeur saturante. L'expérience complète demandant environ 24 h, elle est plus longue à mettre en œuvre que la manométrie d'adsorption de diazote



Figure 24 - Principe de la méthode de Harkins et Jura : les particules sèches (1) sont recouvertes d'un film d'eau (2) puis immergées dans l'eau d'un calorimètre (3) où est récupérée toute l'énergie superficielle du film d'eau (d'après [26]).

ou d'argon à 77 K. Les micropores étant remplis pendant le pré-recouvrement, cette méthode permet d'avoir accès à l'aire externe des solides microporeux. Appliquée (sous sa forme initiale pourtant imparfaite) à un échantillon d'anatase TiO₂, elle a fourni à Brunauer ce qu'il a considéré comme une preuve de la validité de la méthode BET. Cette validité a effectivement été confirmée pour une série d'adsorbants non poreux [26] et s'est avérée d'autant plus intéressante que la méthode BET repose sur des hypothèses simplificatrices mais qui, comme le montrent ces mesures calorimétriques, se compensent assez raisonnablement pour un adsorbant non poreux.

Cette méthode est aujourd'hui appliquée de façon intéressante dans le cas de solides, comme les argiles, dont l'état de division dépend de l'état d'hydratation, afin de déterminer l'aire externe pour un état d'hydratation donné. Son intérêt majeur reste toutefois de ne nécessiter aucun étalonnage et d'être capable de fournir une référence pour les méthodes courantes de mesure des aires spécifiques.

Les auteurs remercient la société TA Instruments pour les figures 3 et 4 et les doctorants de l'équipe EIRCAP du GPM-UMR 6634 pour les figures 6 à 9.

[1] Grenet J., Legendre B., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, art. P1205.

[2] AKTS Advanced Thermal Analysis Software - DSC DTA TG TG-MS TG, www.akts.com

[3] Denis G., Extrusion soufflage et injection soufflage avec ou sans biétirage, *Techniques de l'Ingénieur*, **1989**, art. A3700V1.

[4] Struik L.C.E., Physical aging in amorphous polymers and other materials, Elsevier, 1978.

[5] Reading M., Hourston D.J., *Modulated temperature differential scanning calorimetry*, Springer, **2006**.

[6] Grenet J., Legendre B., Analyse calorimétrique à balayage à température modulée (DSC-TM), *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, P1206.

[7] Schick C., Mathot V., *Fast Scanning Calorimetry*, Springer, **2016** (parties 1, 3 et 4).

[8] www.mt.com/fr/fr/home/library/product-brochures/lab-analytical-instruments/flash-dsc2.html

[9] Nicoleau L., Nonat A., Perrey D., The di- and tricalcium silicate dissolutions, *Cem. Conc. Res.*, **2013**, *47*, p. 14.

[10] Cléret de Langavant J., La mesure précise de la réaction thermique du ciment par la méthode de la bouteille Thermos, *Revue des matériaux de construction et de travaux publics*, **1938**, p. 348.

[11] Acker P., Chauvin J., *Essais calorimétriques sur béton : banque de données*, Paris : LCPC, Bordeaux : CETE du Sud-Ouest, rapport interne, **1990**.

[12] Aydin Gunay S., Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates. Conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, **2012**.

[13] Damidot D., Nonat A., C₃S hydration in diluted and stirred suspension. I. Evidence of two C-S-H precipitation steps, *Adv. Cem. Res.*, **1994**, *6*, p. 27.

[14] Charsley E.L., Haines P.J., Wilburn F.W., TMG history, In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2nd ed., S. Gaisford, V. Kette, P. Haines (eds), Royal Society of Chemistry, 2016, p. 12.

[15] Feutelais Y., Legendre B., Guymont M., Ochin P., Standard enthalpy of formation of Al_{0.28}Fe_{0.72} at 298 K, *J. Alloys Compd.*, **2001**, *322*, p. 184.

[16] Legendre B., Détermination des capacités thermiques spécifiques en fonction de la température, *Techniques de l'ingénieur*, **2011**, R 2 970v2-1.

[17] Legendre B., Feutelais Y., Didry J.R., Capacité calorifique molaire du composé Sb_{.405}Te_{.595} dans les états solides et liquides entre 298 K et 922 K, *J. Therm. Anal.*, **1988**, *34*, p. 345.

[18] Feutelais Y., Legendre B., Morgant G., Enthalpie de mélange du système antimoinetellure à 909,30 K, 911,85 K et 917,95 K, *J. Therm. Anal.*, **1988**, p. 1093.

[19] Rouquerol F., Rouquerol J., Beurroies I., Llewellyn P., Denoyel R., Texture des matériaux divisés – Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote, *In* Analyse et Caractérisation, *Techniques de l'Ingénieur*, **2017**, art. P1051.

[20] Brun M., Lallemand A., Quinson J.F., Eyraud C., A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, **1977**, *21*, p. 59.

[21] Denoyel R., Barrande M., Beurroies I., Characterisation of porous solids from nanometer to micrometer range by capillary condensation, *Characterization of porous solids, VII. Proceedings*, Book Series: Studies in Surface Science and Catalysis, **2006**, *160*, p. 33.

[22] Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K.S.W., Thommes M., Unger K., Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, p. 107.

[23] Wollmann P., Leistner M., Grählert W., Throl O., Dreisbach F., Kaskel S., Infrasorb: optical detection of the heat of adsorption for high throughput adsorption screening of porous solids, *Micropor. Masopor. Mater.*, **2012**, *149*, p. 86.

[24] Denoyel R., Fernandez-Colinas J., Grillet Y., Rouquerol J., Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data, *Langmuir*, **1993**, *9*, p. 515.

[25] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Maurin G., Llewellyn P., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, 2nd ed., Academic Press, **2014**, p. 112-124 et 314-317.

[26] Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J., Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified Harkins and Jura method, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, *68*, p. 21.

Isabelle BEURROIES,

maitre de conférences à l'Université d'Aix-Marseille, Laboratoire MADIREL, UMR 7246 Aix-Marseille Université/CNRS. Courriel : isabelle.beurroies@univ-amu.fr

Renaud DENOYEL,

directeur de recherche, Laboratoire MADIREL, Aix-Marseille Université.

Courriel : renaud.denoyel@univ-amu.fr

Jean GRENET,

professeur émérite, Laboratoire LECAP, Université de Rouen. Courriel : jean.grenet@univ-rouen.fr

Bernard LEGENDRE,

professeur émérite, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud Saclay.

Courriel : bernard.legendre@u-psud.fr

André NONAT,

directeur de recherche émérite au CNRS, Université de Bourgogne.

Courriel : andre.nonat@u-bourgogne.fr



57