

NOTICE TECHNIQUE

Note sur un appareil d'Analyse Thermique Différentielle réalisé au Centre O.R.S.T.O.M. de Yaoundé

par

J. SUSINI *

Dans la réalisation de l'appareil d'analyse thermique différentielle qui fait l'objet de cette note, l'un des objectifs essentiels a été de faire un instrument très précis et fidèle, particulièrement dans les pointés des températures de réaction.

D'autre part, cette installation peut être montée assez facilement et à peu de frais, ce qui est susceptible de rendre service à beaucoup de laboratoires de Pédologie.

Les points suivants seront envisagés :

- 1 - Rappel du principe de l'analyse thermique différentielle (A.T.D.)
- 2 - Description de l'appareillage
- 3 - Résultats et description.

1 - RAPPEL DU PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Lorsqu'un corps est soumis à un chauffage régulièrement croissant, ce corps peut être le siège de réactions qui sont, soit le départ des différentes formes d'eau, soit des réorganisations de structure, soit des décompositions ; ces réactions donnent lieu à des phénomènes exo ou endothermiques. La température d'apparition de ces phénomènes est souvent caractéristique d'une substance.

* Chef du Laboratoire des Sols du Centre O.R.S.T.O.M. de Yaoundé, B.P. 193 (Cameroun).

Principe du montage

Trois petits creusets contiennent :

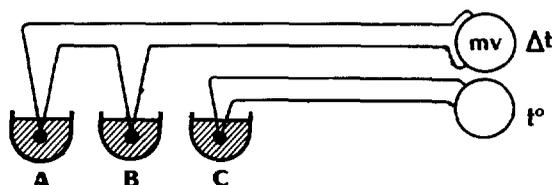


Fig. 1

- en A, une substance inerte (ou préalablement chauffée),
- en B, la substance à étudier ; au milieu sont immergés deux couples thermoélectriques montés en opposition. Les différences de température seront indiquées par l'existence d'une f. e. m.
- en C, se trouve une substance inerte, dans laquelle est immergé un couple thermoélectrique destiné à repérer les températures de l'ensemble. Les trois creusets doivent être aussi voisins que possible.

2 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

- Les fours, tubulaires, à bobinage en solénoïde, ont été fabriqués par les Ets Culmann ; ils ont 35 cm de long et 8 cm de diamètre extérieur, la cavité intérieure utile a 4 cm de diamètre ; sur le bobinage à nu, on glisse un tube de silice. Seule la zone centrale donne une bonne homogénéité de la température. Le four peut atteindre 1100°.

Trois fours ont été installés sur des berceaux à roulettes se déplaçant sur des rails.

Les porte-échantillons. Ils sont fixes et constitués d'un tube de porcelaine dure de 2,5 cm de diamètre extérieur, à l'intérieur duquel a été coulé du ciment fondu Lafarge, riche en chamotte, destiné à maintenir trois tubes de silice, servant de gaine aux couples thermoélectriques ; les trois tubes sont situés à 120° l'un de l'autre (Fig. 2).

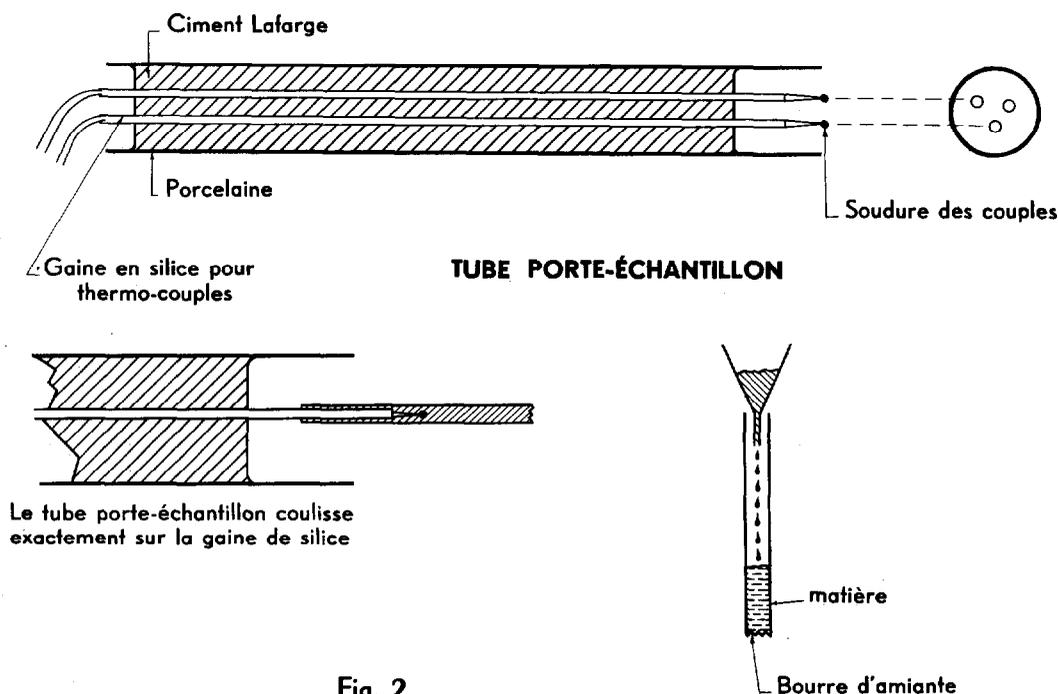


Fig. 2

Les échantillons sont mis dans des tubes de silice dont le diamètre intérieur est égal au diamètre extérieur des gaines porte-couple. Le couple se trouve donc au milieu de la matière. L'extrémité du tube est bouchée par un tampon d'amiante.

Montée en température du four

On utilise un alternostat, entraîné par un moteur démultiplié, dont la vitesse peut être réglée pour obtenir un entraînement plus ou moins rapide.

La variation régulière des tensions à la sortie de l'alternostat entraîne une variation régulière de la montée en température.

Ce système simple donne satisfaction : les variations de tension ne s'accusent pratiquement pas du fait de l'inertie des fours.

Les couples thermo-électriques

Après de nombreux essais, on a adopté du Chromel-Alumel Hoskins de diamètre 0,32 mm ; la soudure est faite au chalumeau oxyacétylénique avec un fondant (borax). Elle doit être réalisée en une seule passe et ne concerner que la pointe. (Fig. 3).

A l'usage, ces couples se sont révélés très résistants. Il est envisagé d'utiliser par la suite des couples gainés thermocoax, thermocouples fabriqués par Philips, de 0,25 mm de diamètre sous gaine absolument étanche, présentant une capacité calorifique négligeable et un temps de réponse très court.



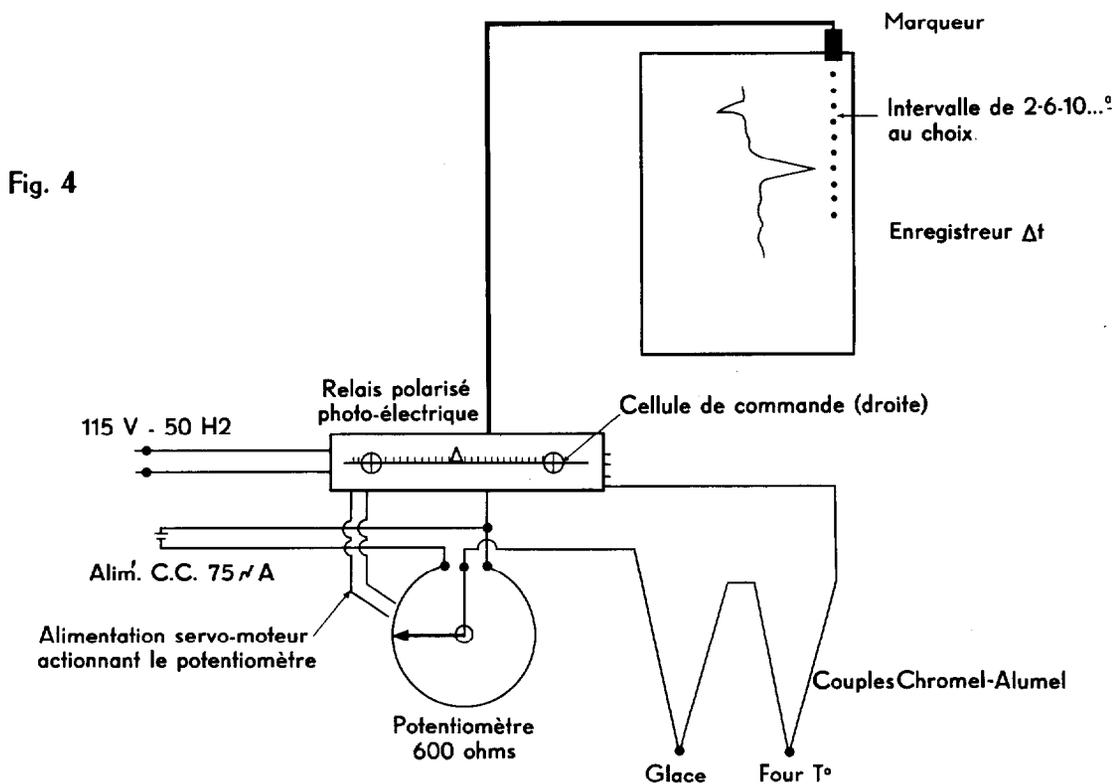
Fig. 3

Enregistrement des intervalles de températures et des températures

Les f.e.m. de réaction sont détectées par un galvanomètre associé à un ensemble suiveur de spot A.O.I.P. Les phénomènes sont suffisamment lents pour que l'appareil donne d'excellentes courbes, mais il était nécessaire d'avoir des pointés précis des températures de réaction, avec également une possibilité de changement de gammes de mesures.

Le système suivant (Fig. 4) a été adopté :

Marquage automatique des intervalles de température pour analyse thermique différentielle et analyse thermo-pondérale



Le couple de température est monté en opposition avec un couple immergé dans la glace fondante ; la f.e.m. est appliquée à un gros potentiomètre de précision de 600 ohms ; la résistance est parcourue par un courant de $70 \mu\text{A}$, ce qui correspond à une déviation totale de 42 mV.

Ce potentiomètre est entraîné par un moteur électrique Sapmi faisant un tour complet en dix minutes (moteur à arrêt sans "pumping").

Sur le circuit du couple de température est monté un relais galvanométrique dont le spot peut se déplacer entre deux cellules photo-résistantes (Fig. 5) mobiles (gauche - droite) ; ces deux cellules agissent sur un relais polarisé.

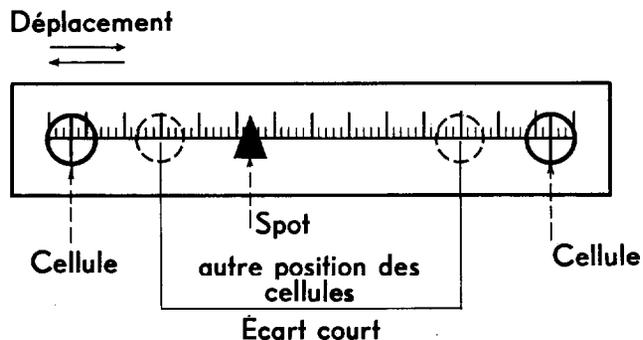


Fig. 5

À l'arrêt, le spot éclaire la cellule gauche, le relais est ouvert ; le moteur du potentiomètre est à l'arrêt, mais un électro-aimant à plonger, muni d'un crayon, se trouve sous tension et marque un trait continu du fait du déroulement du papier de l'enregistreur. La température croissant, le spot parcourt l'intervalle entre les deux cellules : arrivé sur la deuxième cellule le relais se ferme ; le moteur entraîne alors le potentiomètre qui ramène le spot à la première cellule en rétablissant l'équilibre avec la f.e.m. de température, en même temps que le marqueur est relevé ; sur la première cellule arrêt du moteur.... le marqueur inscrit un point..... les cycles continuent ainsi jusqu'à 100° .

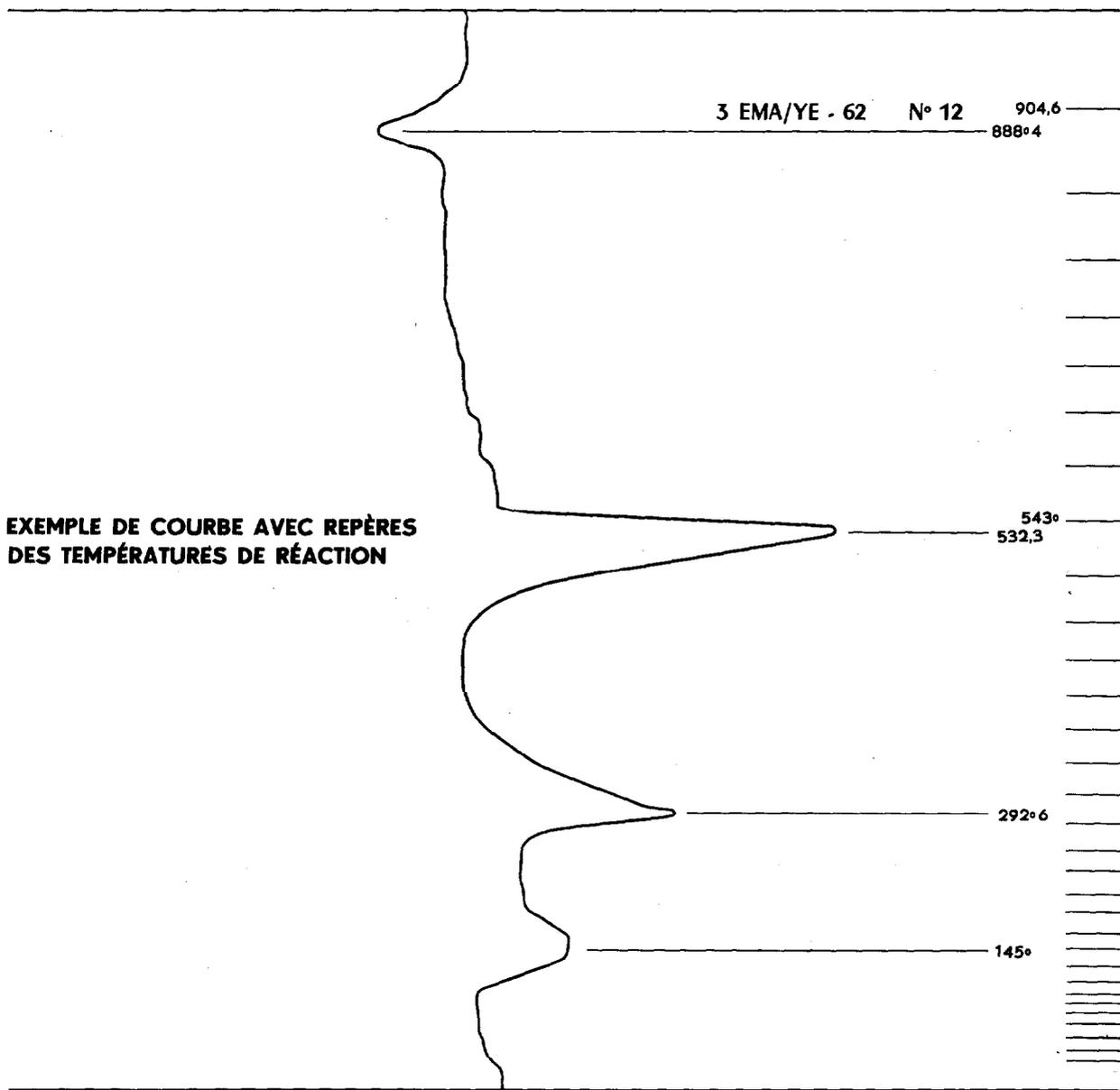


Fig. 6

Sur le bord de la figure 6 se trouvent des points, définissant exactement des intervalles de température, fonction de la distance entre les deux cellules ; il est ainsi possible de choisir le pouvoir de résolution en agissant sur cette distance.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pendant cette mise au point, répétée sur une vingtaine de courbes, un potentiomètre de grande précision, permettant de mesurer les f.e.m. à cinq microvolts près, a été branché aux bornes du circuit d'opposition. Les mesures étaient faites à chaque cycle du spot et représentaient un point fixe.

Dans le tableau ci-après sont reportées ces valeurs fixes dans l'ordre suivant : mV à chaque pointé ; valeur de l'écart entre deux pointés (1 cycle du spot) ; l'erreur par rapport à la moyenne ; la valeur en degrés de cette erreur ; enfin la valeur en degrés d'un cycle.

La lecture de ces chiffres montre que la reproductibilité des pointés est très bonne d'une courbe à l'autre, pratiquement insensible aux variations de tension. L'erreur est constante sur toutes les mesures et n'excède pas **5% de la valeur lue**.

Remarques

Avec le réglage adopté, les écarts entre deux pointés correspondent, sur le graphique, à $11^{\circ}5$, ce qui se matérialise avec la vitesse de déroulement adoptée par des espaces de 2,5 mm. En fin de courbe, les écarts sont plus grands et atteignent 64° , du fait de l'augmentation de résistance du four, mais restent néanmoins proportionnels, à l'écart de base.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- CAILLERE (S.) et HENIN (S.) - 1947 - Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols. *Ann. Agro.*, XVII, 1, p.23-72.
- LAMBERT (A.) - 1958 - Un nouvel appareil d'analyse thermique différentielle. *Bull. Soc. Fr. Céramique*, 41, p.71-76.
- SIEFFERMANN (G.) et SUSINI (J.) - 1960 - Appareil d'analyse thermique différentielle réalisé à la Section de Pédologie de l'I.R.CAM. *Rech. et Etud. Camerounaises*, 1, p.123-139.
- International Symposium on thermal Analysis* - 1965 - Northern polytechnic, London.

Courbe 1 mv	Valeur de l'écart mv	Δ par rapport à la moyenne	Erreur en $^{\circ}$	t des écarts	Courbe 2 mv	Valeur de l'écart mv	Δ par rapport à la moyenne	Δ en $^{\circ}$	t des écarts	Courbe 3 mv	Valeur de l'écart mv	Δ par rapport à la moyenne	Δ en $^{\circ}$	t des écarts	Observations	
Départ																
0.840	0.440	0	0°	11°	0.860	0.410	0.03	0°6	10°2	0.850	0.460	0.020	0°5	11°5	Le départ représente la t° ambiante par rapport à la glace fondante	
1.29	0.460	0.01	0°25	11°5	1.27	0.450	0	0°	11°2	1.31	0.440	0.01	0°25	11°		
1.75	0.500	0.003	0°1	12°5	1.72	0.510	0.007	0°20	12°7	1.75	0.500	0.003	0°1	12°3		
2.25	0.580	0.040	1°	14°5	2.23	0.490	0.050	1°1	12°2	2.25	0.550	0.010	0°25	12°7		
2.83	0.570	0.007	0°20	14°2	2.72	0.560	0.003	0°1	14°	2.80	0.560	0.003	0°10	14°		≠ 70°
3.40	0.600	0.010	0°25	15°	3.28	0.610	0	0°	15°2	3.36	0.620	0.010	0°25	15°5		
4.00	0.610	0.023	0°5	15°2	3.89	0.630	0.003	0°1	15°7	3.98	0.660	0.027	0°5	16°5		
4.61	0.640	0.010	0°25	16°	4.52	0.630	0.010	0°25	15°7	4.64	0.680	0.040	1°	17°		
5.25	0.760	0.003	0°10	19°	5.15	0.750	0.013	0°25	18°7	5.32	0.780	0.017	0°5	19°5		≠ 130°
6.01	0.730	0	0°	18°2	5.90	0.710	0.020	0°50	17°7	6.10	0.750	0.020	0°5	18°7		
6.74	0.800	0.024	0°5	20°	6.61	0.750	0.026	0°50	18°7	6.85	0.780	0.004	0°1	19°5		
7.34	0.810	0.033	0°7	20°2	7.36	0.840	0.003	0°1	21°	7.63	0.880	0.033	0°7	22°		
8.35	0.850	0.004	0°1	21°2	8.20	0.800	0.046	1°	20°	8.51	0.890	0.046	1°	22°2		
9.20	0.940	0.036	0°9	23°5	9.00	1.000	0.024	0°5	25°	9.40	0.990	0.014	0°4	24°7		
10.14	0.990	0.044	1°	24°7	10	mesures sautées				10.39	1.020	0.015	0°4	25°5		
11.13	0.970	0.030	0°60	24°2	12.03					11.41	1.040	0.003	0°1	26°		
12.10	1.100	0.010	0°25	27°5	12.03	1.040	0.050	1°1	26°	12.45	1.130	0.040	1°	28°2		
13.20	1.200	0	0°	30°	13.07	1.200	0	0°	30°	13.58	1.200	0	0°	30°		
14.40	1.250	0	0°	31°2	14.27	1.210	0.040	1°	30°2	14.78	1.300	0.050	1°1	32°5		
15.65	1.300	0.050	1°1	32°5	15.48	1.290	0.06	1°5	32°2	16.08	?	?	?	?		
16.96	1.430	0.020	0°5	35°7	16.77	1.390	0.020	0°5	34°7	17.54	1.430	0.020	0°50	35°7		
18.39	1.560	0.017	0°5	39°	18.16	1.510	0.033	0°7	37°7	18°97	1.560	0.017	0°50	39°	≠ 460°	
19.95	1.520	0	0°	38°	19.67	1.420	0.057	1°1	35°5	20.53	1.620	0.100	0°25	40°5		
21.00	1.850	0	0°	46°2	21.09	1.950	0.050	1°1	48°7	22.15	1.750	1.150	3° ?	43°7		
23.00	1.710	0.020	0°5	42°7	23.04	1.730	0	0°	43°2	23.90	1.750	0.020	0°5	43°7	≠ 580°	
24.71	2.000	0.040	1°	50°	24.77	1.910	0.050	1°1	47°7	25.65	1.970	0.010	0°25	49°2		
26.71	1.930	0.066	1°4	48°2	26.68	1.890	0.106	2°5	47°2	27.62	2.170	0.017	0°5	54°2		
28.64	2.370	0.003	0°1	59°2	28.57	2.140	0.230	5°	53°5	29.79	2.610	0.230	5° ?	65°2		
31.01	2.220	0.046	1°	55°5	30.71	2.310	0.044	1°	57°7	32.40	2.270	0.004	0°1	56°7		
33.23	2.300	0.070	1°9	57°5	33.02	2.460	0.110	2°7	61°5	34.67	2.350	0.020	0°5	58°7		
35.53	2.560	0.070	1°9	64°	35.48	2.330	0.160	4°	58°2	37.03	2.580	0.090	2°	64°5		
38.09	2.960	0.17	4°	74°	37.81	2.470	0.28	5°	61°7	39.61	2.860	0.110	2°7	71°5		
41.01					40.28					42.47					≠ 1030°	

MATÉRIEL UTILISÉ

FOURS Culmann, 20 rue des Graviers, Neuilly sur Seine.

COUPLES THERMO-ELECTRIQUES

Chromel "P" n° 28, Ø 0,32 mm

Alumel n° 28, Ø 0,32 mm

Marque Hoskins, livrés par Société Horstmann, 54 rue St-Maur, Paris.

ENREGISTREUR DE Δt

Suiveur de spot A.O.I.P. modèle G.221.

POTENTIOMETRE D'EQUILIBRE

Modèle de précision, Ø 130 mm, valeur 600 ohms bobiné,
fabriqué par Véritable-Alter.

SERVO-MOTEUR

Moteur Sapmi, synchrone, modèle 806, 2 sens de rotation, 1 tour en 10 minutes,
arrêt sans "pumping".

RELAIS GALVANOMETRIQUE

à cellule résistante, modèle A.O.I.P.

GAINÉ DE SILICE

Établissements Quartex, 184 rue Nationale, Paris.

CIMENT FONDU LAFARGE

Société S.E.C.A.R., 1 rue Foucault, Paris.