



Introductory
Handbook

Volume 2

L'Analyse Thermique pratique

Conseils et Astuces

METTLER TOLEDO

L'Analyse Thermique pratique

Conseils et Astuces

Avertissement

Ce manuel présente quelques exemples d'applications. Les expériences ont été réalisées avec le plus grand soin en utilisant les instruments spécifiés dans la description de chaque application. Les résultats ont été évalués en fonction de l'état actuel de nos connaissances.

Cela ne vous dispense pas de tester personnellement la pertinence des exemples donnés pour vos propres méthodes, instruments et objectifs. Comme le transfert et l'utilisation d'une application échappent à notre contrôle, nous ne pouvons évidemment accepter aucune responsabilité.

Lorsque des produits chimiques, des solvants et des gaz sont utilisés, les règles générales de sécurité et les consignes données par le fabricant ou le fournisseur doivent être observées.

© TM Tous les noms de produits commerciaux peuvent être des marques déposées, même s'ils ne sont pas indiqués comme tels.

Préface

L'analyse thermique est l'une des plus anciennes techniques d'analyse. Tout au long de l'histoire, les gens ont eu recours à de simples essais thermiques pour déterminer l'authenticité des matériaux.

L'année 1887 est considérée comme l'aube de l'analyse thermique actuelle. C'est à cette époque qu'un scientifique français de renom, Henri Le Chatelier, a réalisé ses premières mesures thermométriques sur des argiles.

Quelques années plus tard, en 1899, le scientifique britannique Roberts-Austen a effectué les premières mesures différentielles de température et lancé ainsi le développement de l'analyse thermique différentielle (ATD).

Les instruments commerciaux ne sont toutefois pas apparus avant les années 1960. Depuis lors, l'analyse thermique a connu cinquante années de développement intense.

Par conséquent, l'utilisation de l'analyse thermique s'est propagée à de nombreux nouveaux domaines de recherche et d'applications dans différents secteurs. Dans la plupart des cas, les techniques d'analyse thermique appliquées à de nouveaux matériaux requièrent des accessoires et des paramètres de mesure spécifiques, ainsi qu'une préparation spéciale adaptée des échantillons.

Ce nouveau manuel est conçu pour vous aider à sélectionner les techniques d'analyse, les paramètres de méthode et les procédures de préparation d'échantillons les mieux adaptés. L'objectif consiste à vous fournir des conseils et astuces sur la façon de tirer les meilleurs résultats possible de vos analyses.

Ce manuel réunit toutes les connaissances pratiques et le savoir-faire de notre équipe spécialisée dans les applications d'analyse thermique. Il est le résultat de nombreuses années d'expérience acquises dans l'analyse d'un très large éventail d'échantillons. Vous trouverez de plus amples informations sur les conseils et astuces fournis dans ce manuel dans des articles parus dans d'anciens numéros de notre magazine technique semestriel UserCom.

Nous espérons que les conseils et astuces contenus dans ce manuel vous aideront à tirer le meilleur parti de votre équipement d'analyse thermique.

Le Dr Melanie Nijman et l'équipe éditoriale du groupe de caractérisation des matériaux METTLER TOLEDO :

Nicolas Fedelich

Dr. Angela Hammer

Dr. Elke Hempel

Ni Jing

Dr. Rudolf Riesen

Dr. Jürgen Schawe

Dr. Markus Schubnell

Dr. Claus Wrana

Sommaire

Preface	5
1. Introduction	8
1.1 Comment utiliser ce manuel	8
1.2 Choix de la technique d'analyse thermique	8
1.3 Concevoir une expérience	9
1.4 Précision, exactitude, justesse	9
1.5 Incertitude de mesure	10
1.6 Validation de méthode	11
2 Échantillons	12
2.1 Critères généraux relatifs aux échantillons	12
2.2 Échantillonnage	13
2.3 Échantillons DSC	13
2.3.1 Taille de l'échantillon	13
2.3.2 Comment remplir un creuset	14
2.4 Échantillons ATG	15
2.4.1 Taille de l'échantillon	15
2.4.2 Comment remplir un creuset	15
2.5 Échantillons TMA	16
2.6 Échantillons DMA	16
2.7 Creusets	16
2.8 Dispositif de retenue	18
3 Expériences	21
3.1 Paramètres de méthode	21
3.1.1 Plage de températures	21
3.1.2 Vitesses de refroidissement et de chauffe	21
3.1.3 Atmosphères	23
3.1.4 Autres paramètres	24

3.2	Mesure	24
3.2.1	Courbes à blanc/de référence	24
3.2.2	Chauffe–refroidissement–chauffe	25
3.2.3	Résolution et sensibilité	26
3.2.4	Effets superposés	27
3.3	Analyses spéciales	28
3.3.1	DSC à modulation de température	28
3.3.2	Calorimétrie à balayage rapide (FDSC)	28
3.3.3	Chaleur spécifique	29
3.3.4	Cinétique	30
3.3.5	Analyse des gaz émis	32
3.3.6	Autres analyses	32
4	Exploitations	33
4.1	Représentation de courbes	33
4.2	Lignes de base pour l'intégration d'effets DSC	34
4.3	Exploitation des températures de différents effets	36
4.3.1	Détermination de la température de transition vitreuse	37
4.4	Interprétation des courbes	38
5	Étalonnage et réglage	39
5.1	Généralités	39
5.1.1	Substances d'étalonnage	41
5.2	Réglages spéciaux des instruments spécifiques	42
5.2.1	Réglage pour ATG à l'aide du point de Curie	42
5.2.2	Étalonnages et réglages propres à la TMA et DMA	42
6	Pour plus d'informations	44
	Index alphabétique	45–46

1. Introduction

1.1 Comment utiliser ce manuel

Ce manuel réunit toutes les astuces et informations nécessaires pour vous aider à obtenir des résultats d'analyse thermique fiables et reproductibles à l'aide d'instruments DSC, ATG, TMA et DMA. Comme vous pouvez vous en douter, il est impossible de couvrir tous les aspects de chacune de ces techniques dans ce petit manuel. Vous pouvez cependant trouver des informations plus détaillées dans les nombreuses références indiquées à chaque section. Ce manuel couvre tous les principaux domaines de l'analyse thermique. Il commence par une introduction générale portant sur la sélection de la technique d'analyse adaptée, suivie par différentes sections sur la façon de concevoir une expérience et une vue d'ensemble de la précision des mesures. Parmi les thèmes abordés figurent l'échantillon, les paramètres expérimentaux, l'exploitation des résultats, l'étalonnage et le réglage, ainsi que quelques sujets divers.

METTLER TOLEDO propose différentes possibilités d'étude approfondie de l'analyse thermique au travers de plusieurs manuels spécialisés, de magazines techniques UserCom, de notes d'application, de web-séminaires, de cours en ligne et de vidéos. Pour plus d'informations, rendez-vous sur www.mt.com/ta-news.

Pour une introduction générale plus approfondie à l'analyse thermique, nous vous recommandons de consulter notre manuel « Thermal Analysis in Practice ».

1.2 Choix de la technique d'analyse thermique

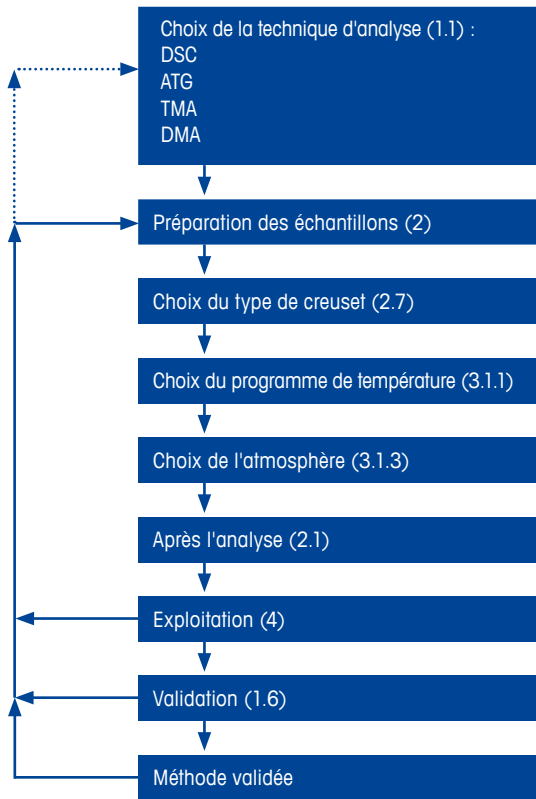
La technique d'analyse thermique à utiliser pour mesurer une propriété précise dépend de l'effet ou de la propriété que vous souhaitez étudier. Le tableau suivant présente les techniques les plus adaptées (■) et les solutions alternatives (■) :

	DSC	ATG	TMA	DMA
Propriétés physiques				
Chaleur spécifique	■	■	–	–
Coefficient de dilatation	–	–	■	■
Module de Young	–	–	■	■
Transitions physiques				
Fusion et cristallisation	■	–	■	■
Évaporation, sublimation, dessiccation	■	■	–	–
Transition vitreuse	■	–	■	■
Polymorphisme (transitions solide-solide)	■	–	■	–
Cristaux liquides	■	–	–	–
Analyse de pureté	■	■	–	–
Propriétés chimiques				
Décomposition, dégradation, pyrolyse, oxydation, stabilité	■	■	–	–
Composition, teneur (humidité, charges, cendre)	■	■	–	–
Cinétique, enthalpie de réaction	■	■	■	■
Réticulation, vulcanisation (paramètres de procédé)	■	–	■	■

1.3 Concevoir une expérience

Le diagramme suivant présente la façon de concevoir une expérience. Les différentes étapes du procédé ne sont en aucun cas interdépendantes : par exemple, il peut s'avérer nécessaire de réévaluer la préparation des échantillons une fois les résultats d'analyse exploités [UC 21/1].

- ◆ Le point essentiel avant de commencer une analyse est de savoir très clairement quelles propriétés vous souhaitez analyser et quels résultats vous pensez obtenir.

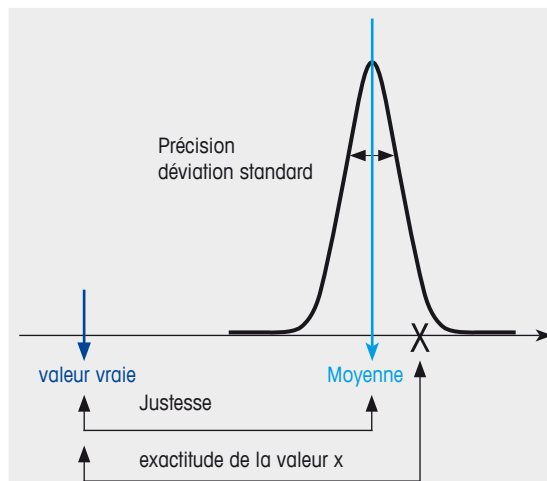


- ◆ Vous trouverez une description plus détaillée de chaque étape du procédé dans différents chapitres et sections de ce manuel. Les numéros des chapitres et des sections concernés sont indiqués entre parenthèses après le nom de chaque étape.

1.4 Précision, exactitude, justesse

- ◆ Pour obtenir une description détaillée des erreurs de mesure, de répétabilité, d'exactitude et de validation de la méthode, ainsi que sur d'autres problèmes liés à la de qualité des données, veuillez consulter notre manuel « Validation en analyse thermique » [www.mt.com/ta-handbooks]. Ce manuel fournit une description complète de la terminologie utilisée, et présente de nombreux exemples d'analyses par DSC, ATG, TMA et DMA.

- ◆ Un bref résumé intitulé « Précision, exactitude, justesse » est proposé dans [UC 29/1].

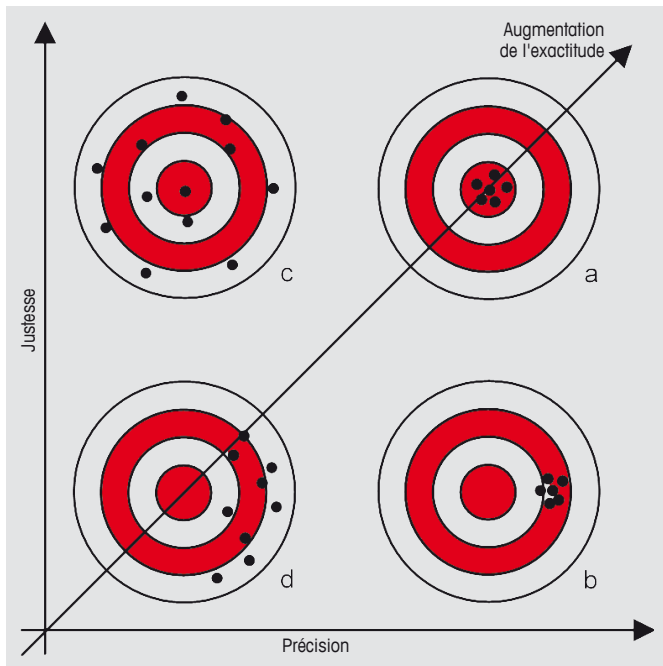


Exactitude : degré de concordance entre les résultats d'un essai et une valeur de référence établie.

Justesse : degré de concordance entre une valeur moyenne tirée d'un grand nombre de résultats de tests et une valeur de référence établie, c.-à-d. la valeur « réelle ».

Précision : répartition des données autour d'une valeur moyenne.

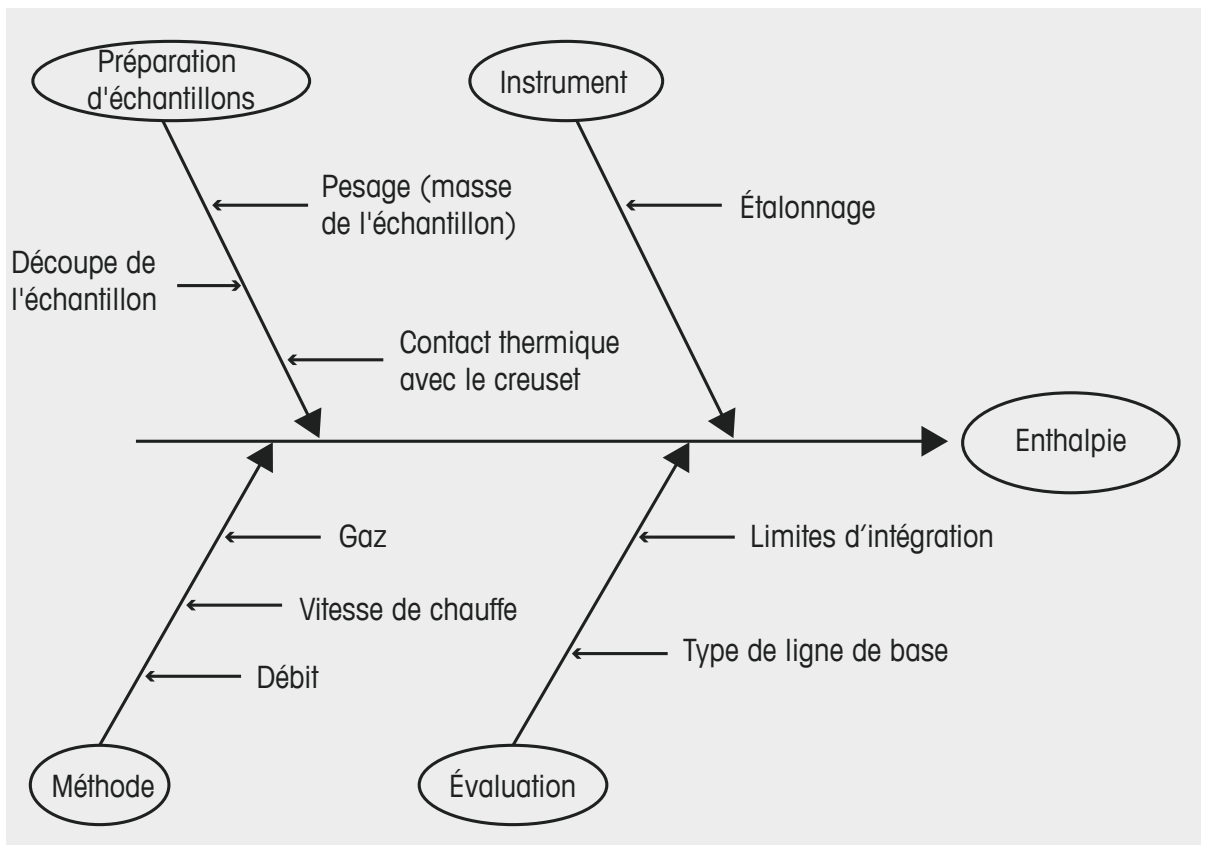
Grâce à la terminologie ci-dessus, nous pouvons désormais classer les résultats comme suit :



- a Précis, justes et exacts
- b Précis, faux et inexacts
- c Imprécis, justes et inexacts
- d Imprécis, faux et inexacts

1.5 Incertitude de mesure

L'incertitude de mesure totale est constituée de toutes les erreurs possibles à chaque étape de l'analyse. Par exemple, les facteurs d'influence présentés dans le schéma de cause-effet (schéma en arête de poisson) jouent un rôle dans la mesure de l'enthalpie de fusion par DSC :



Le tableau ci-dessous donne une estimation des contributions individuelles d'incertitude :

Source	Incertitude de mesure
Masse de l'échantillon de test	±20 µg (p. ex. reproductibilité de la balance ; pour une masse d'environ 10 mg, ce taux correspond à ±0,2 %)
Placement de la substance dans le creuset	négligeable
Contact thermique avec le creuset	±0,5 % (estimation)
Vitesse de chauffe	négligeable
Gaz et flux gazeux	négligeable si l'instrument a été réglé dans les mêmes conditions que celles de l'analyse
Réglage	±1,5 % (incertitude liée au matériau d'étalonnage)
Limites d'intégration et type de ligne de base	±3 % (statistiques des exploitations répétées)

Les contributions sont ensuite additionnées entre elles selon la loi de propagation des incertitudes pour obtenir une valeur d'incertitude combinée :

$$\pm\sqrt{(0.2\%)^2 + (0.5\%)^2 + (1.5\%)^2 + (3\%)^2} = \pm 3.4\% (p_c = 68\%)$$

- ◆ Une description plus détaillée de l'incertitude de mesure est fournie dans [UC 30/1].
- ◆ Dans le cadre d'analyses ATG, il est important de prêter attention à la masse minimale de l'échantillon selon l'USP dès lors que l'analyse implique des résidus ou de très petites quantités d'échantillons. Une description complète de l'influence de la pesée minimale d'une balance spécialement pour les analyses ATG est fournie dans [UC 41/14].

1.6 Validation de méthode

Il existe trois façons de développer des méthodes d'analyse validées, détaillées dans le tableau ci-dessous. Pour obtenir une description approfondie détaillée de la validation de méthodes, veuillez consulter notre manuel « Validation en analyse thermique ».

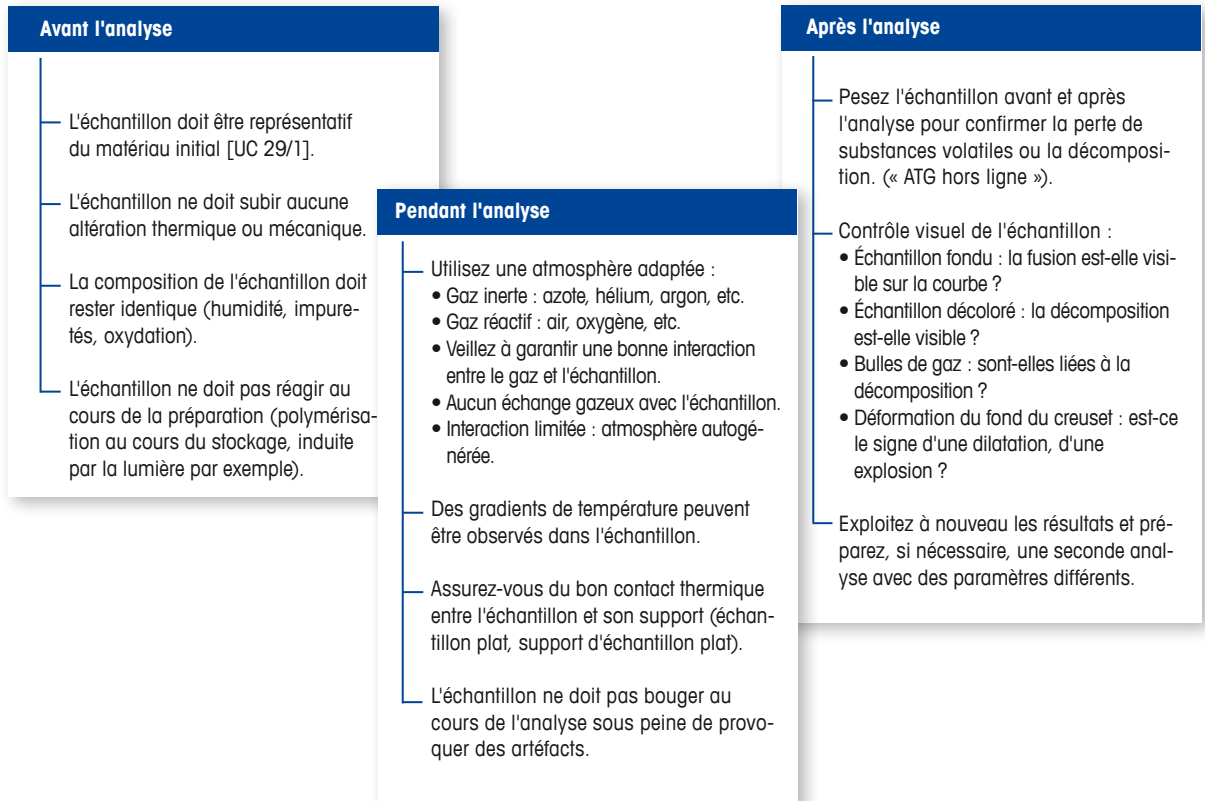
Validation de la méthode d'analyse	Études inter-laboratoires	Normes internationales
<ul style="list-style-type: none"> • La méthode est conçue dès le début par l'utilisateur et testée en fonction des variables utilisées (p. ex. opérateur, préparation des échantillons, instrument, environnement, exactitude, répétabilité). Il peut s'avérer nécessaire de procéder à plusieurs itérations pour optimiser les paramètres de la méthode. • La méthode doit correspondre précisément aux besoins de l'utilisateur. • La validation de la méthode peut prendre beaucoup de temps. 	<ul style="list-style-type: none"> • Une méthode d'analyse précise est testée sur différents échantillons par tous les laboratoires participants. Les résultats sont ensuite envoyés à un organisme central de coordination qui exploite les données et propose des recommandations concernant l'exactitude attendue de la méthode. • Une grande quantité de données peuvent ainsi être acquises très rapidement. • Il est également possible de tester la reproductibilité (répétabilité entre différents laboratoires). 	<ul style="list-style-type: none"> • Une méthode publiée peut alors être utilisée telle qu'elle est décrite. L'exactitude et la précision attendues sont indiquées dans la documentation normalisée. • Il s'agit du moyen le plus simple pour d'obtenir une méthode validée. • Il est cependant possible que la méthode ne respecte pas totalement les exigences du client ou qu'elle n'inclut pas certains tests. • De nombreuses normes internationales sont disponibles, telles que les normes ISO, ASTM, etc. Veuillez consulter le chapitre 20 du manuel « Thermal Analysis in Practice » pour obtenir une liste complète des normes en matière d'analyse thermique.

2. Échantillons

Ce chapitre aborde les questions propres aux échantillons. Nous allons commencer par parler de certains critères généraux à respecter lors de la préparation des échantillons qui s'appliquent aux analyses DSC, ATG, TMA et DMA. Ensuite, nous nous pencherons sur les exigences que doivent satisfaire les échantillons selon l'instrument utilisé. Nous terminerons par les contenants et les supports d'échantillons, c'est-à-dire les creusets pour DSC et ATG, ainsi que les dispositifs de mors pour TMA et DMA.

2.1 Critères généraux relatifs aux échantillons

Certains des critères relatifs aux échantillons et à la préparation d'échantillons sont communs aux analyses DSC, ATG, TMA et DMA :



Pour de plus amples informations, consultez les documents suivants : [UC 3/1] [UC29/1].

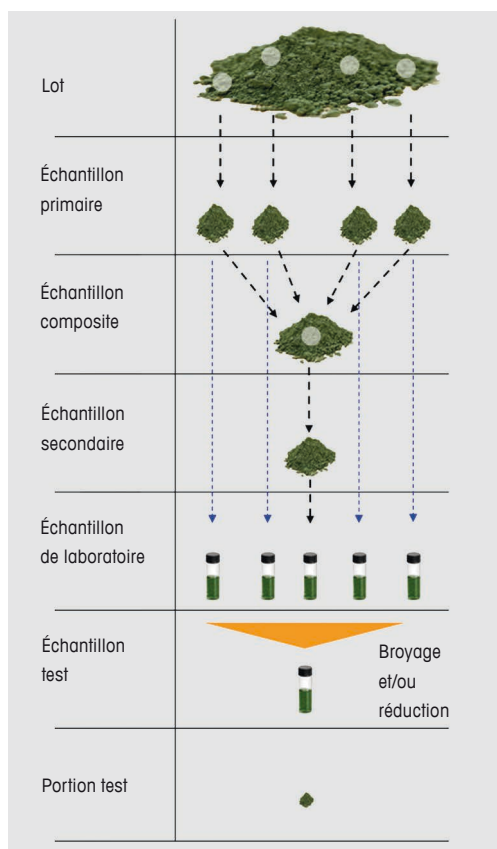
- ◆ Afin de vérifier le gradient de température de l'échantillon analysé, placez un morceau d'indium au-dessus et en dessous de l'échantillon et mesurez la différence de température en comparant les deux débuts d'effets (DSC, ATG, TMA, DMA).
- ◆ Afin d'éviter que de l'humidité ne pénètre dans l'échantillon pendant le temps d'attente dans le passeur d'échantillons, utilisez un couvercle spécial qui sera percé au moment de l'introduction du creuset dans le four (DSC, ATG) [UC 20/17].

2.2 Échantillonnage

Plusieurs points importants sont à prendre en compte au cours du processus d'échantillonnage. Vous en trouverez quelques exemples ci-dessous :

- Quels lots de production doivent être examinés ?
- À quel(s) point(s) d'un lot de production ou à partir de quelle(s) partie(s) du lot de production les échantillons doivent-ils être examinés ?
- L'échantillonnage et la taille de l'échantillon sont-ils représentatifs du lot de production ou risquent-ils de conduire à un biais lié à un manque d'homogénéité ? L'échantillon sélectionné permet-il de tirer des conclusions sur l'état de l'échantillon global ?
- Quelle taille l'échantillon doit-il faire compte tenu du volume et du nombre d'éléments ?
- À quelle fréquence les propriétés du matériau doivent-elles être analysées et combien d'échantillons doivent être analysés ?
- Les échantillons sont-ils prélevés à différents points avant d'être mélangés pour former un échantillon composite (ou un échantillon agrégé) homogène ou sont-ils traités séparément ?
- Les échantillons sont-ils toujours représentatifs du matériau primaire à partir duquel ils sont prélevés ? (DSC, ATG, TMA, DMA).

Le schéma suivant présente un exemple de procédure d'échantillonnage type [UC 29/1] :



2.3 Échantillons DSC

2.3.1 Taille de l'échantillon

Voici les quantités d'échantillon recommandées pour réaliser des analyses DSC :

Échantillons organiques	De 2 à 10 mg
Échantillons inorganiques	De 5 à 50 mg
Échantillons aux effets exothermiques importants	De 0.5 à 1 mg
Échantillons inconnus	De 0.5 à 1 mg

Utilisez des quantités d'échantillon plus importantes pour :



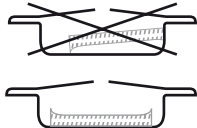
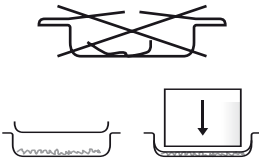
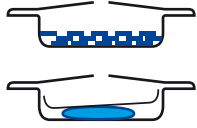
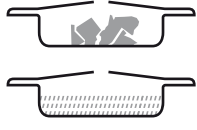
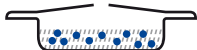
- détecter les effets les plus faibles ;
- analyser des échantillons dilués ou additionnés d'une charge ;
- réaliser des mesures à des vitesses de chauffe réduites.

Utilisez des échantillons de plus petite taille pour :

- réaliser des mesures à des vitesses de chauffe élevées.

2.3.2 Comment remplir un creuset

Le tableau ci-dessous présente la meilleure façon de placer chaque type d'échantillons dans les creusets DSC :

Type d'échantillon	Préparation d'échantillons	Exemple
Poudres fines et liquides	Étalez l'échantillon uniformément dans le fond du creuset. Poudres : utilisez le sabot de pesée fourni avec votre instrument DSC pour éviter que des grains de poudre ne salissent le rebord du creuset. Liquides : versez l'échantillon à l'aide d'une spatule, d'une seringue ou d'une aiguille (agitez les suspensions avant de procéder à l'échantillonnage).	
Disques plats	Placez un disque plat dans le fond du creuset.	
Échantillons à bords rugueux	Placez l'échantillon de sorte que le côté plat soit dirigé vers le bas pour garantir un contact optimal avec le creuset.	
Films Fibres Autres échantillons légers ou mous	Il est possible de restreindre les mouvements d'un échantillon dans le creuset en installant le couvercle d'un creuset en aluminium léger de 20 µL au-dessus de l'échantillon pour le maintenir en place.	
Fibres Films	Découpez le film ou la fibre en petits morceaux et placez-les au fond du creuset. Enroulez la fibre autour d'une paire de pinces brucelles, emballez l'ensemble dans un morceau de papier aluminium et servez-vous du couvercle d'un creuset en aluminium léger de 20 µL pour maintenir l'échantillon dans le fond du creuset.	
Échantillons durs et granuleux	Réduire l'échantillon granuleux en poudre fine à l'aide d'un mortier. Assurez-vous que la force mécanique n'induit aucun changement, comme une transition polymorphique de l'échantillon.	
Échantillons exothermiques (p. ex. explosifs)	Diluez l'échantillon dans une substance inerte, telle qu'une poudre Al2O3 pour éviter tout effet auto catalytique et absorber l'énergie dégagée au cours de la réaction exothermique.	

- ◆ Dès lors que vous réalisez des mesures à des températures dépassant 150 °C, veillez à percer le couvercle du creuset pour éviter toute explosion du creuset en raison de l'évaporation de l'échantillon.
- ◆ Assurez-vous que le fond du creuset reste plat lorsqu'il est scellé dans la presse (ne remplissez pas trop le creuset !). La planéité du fond garantit un bon contact thermique entre le creuset et capteur, gage d'un signal optimal.

Les consignes suivantes concernent le creuset de référence :

- Le creuset de référence doit être identique à celui contenant l'échantillon.
- En cas d'analyse de systèmes dilués, le creuset de référence peut être rempli d'une substance inerte pour palier le pouvoir calorifique de la matrice échantillon. La quantité de substance inerte (p. ex. oxyde d'aluminium) placée dans le creuset de référence doit produire le même flux de chaleur que la matrice échantillon [UC25/21]. Reportez-vous au chapitre 3.2.3 pour obtenir un exemple.

2.4 Échantillons ATG


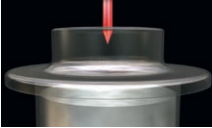




2.4.1 Taille de l'échantillon

La plupart des analyses ATG sont réalisées avec des quantités d'échantillon comprises entre 1 et 30 mg, et le plus souvent équivalentes à 10 mg. Il est évidemment possible d'utiliser des masses plus ou moins importantes.

- ◆ L'ATG mesure la perte de masse de chaque composant d'un mélange. En d'autres termes, la masse la plus importante est la masse du composant minoritaire, c'est-à-dire le composant dont vous souhaitez des informations. La masse de ce composant doit être supérieure à la pesée minimale de la balance utilisée. Consultez le magazine UserCom [UC 41/14] pour en savoir plus sur la pesée minimale selon l'USP, [UC 21/1] pour obtenir un exemple de calcul ou le manuel « Validation en analyse thermique » (www.mt.com/ta-handbooks).
- ◆ Utilisez des masses d'échantillon similaires pour mesurer une série d'échantillons ou pour comparer différents échantillons. Cela permet d'éliminer les artefacts dus à des échantillons de différentes tailles. Si vous devez comparer des échantillons de différentes tailles [UC 12/17] et que les températures de début d'effet thermique jouent un rôle important, utilisez une mise à l'échelle absolue (Reportez-vous au chapitre 4.1 pour obtenir un exemple).

2.4.2 Comment remplir un creuset

La plupart des échantillons se préparent de la même façon que ceux destinés à être analysés par DSC (voir chapitre 2.3.2). Le tableau ci-dessous concerne la préparation d'échantillons pour ATG.

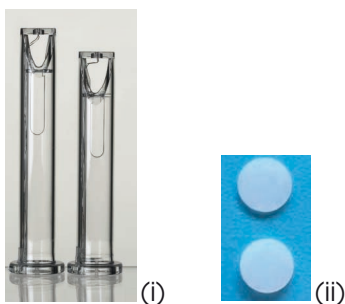
Type d'échantillon	Préparation d'échantillons	Exemple
Poudres	Répartissez la poudre uniformément dans le fond du creuset et ne le remplissez pas trop. Utilisez juste assez de matière pour observer les effets que vous souhaitez analyser.	
Liquides	Les liquides commencent généralement à s'évaporer au cours de la préparation de l'échantillon. Afin d'éviter que cela ne se produise ou de prendre en compte cet effet : <ul style="list-style-type: none"> • utilisez des creusets en aluminium pouvant être scellés hermétiquement et servez-vous du kit de perforation pour percer le creuset juste avant l'analyse. • Utilisez des creusets en oxyde d'aluminium dotés d'un couvercle en aluminium et programmez le passeur d'échantillons de sorte qu'il retire le couvercle juste avant l'analyse (le creuset n'est pas aussi hermétique que dans l'exemple précédent). • Déterminez la masse de l'échantillon juste avant de lancer l'analyse. Pour ce faire, vous devez connaître la masse du creuset et la balance doit être en mesure de procéder à un équilibrage (l'évaporation de l'échantillon ne doit pas être trop rapide). Le cas échéant, la masse de départ ne sera pas de 100 % ! 	 
Films et fibres	Vous pouvez les couper en petits morceaux et les placer dans le creuset. Vous pouvez couper de longues bandes de film, les enrouler autour d'une paire de pinces brucelles, avant de les placer dans le creuset. Le film se dilatera vers les parois du creuset. Vous pouvez aussi enrouler la fibre autour d'une paire de pinces brucelles et placer la boule ainsi formée à l'intérieur du creuset.	
Matériaux qui moussent	Analysez les matériaux qui peuvent mousser en utilisant un couvercle prépercé en oxyde d'aluminium pour éviter que la mousse ne déborde du creuset. S'il reste de la place sur le capteur, vous pouvez, en outre, utiliser un second creuset plus grand dans lequel vous déposerez le premier creuset afin de recueillir le matériau qui aura débordé. <ul style="list-style-type: none"> ◆ Toute hausse soudaine de la masse observée sur la courbe ATG indique que la mousse est en contact avec le haut du four ! ◆ En cas de formation de mousse attendue, vous pouvez préparer l'échantillon et le chauffer à l'extérieur à l'aide d'un petit brûleur pour surveiller le procédé et éviter d'endommager la balance. 	
Matériaux explosifs	Utilisez de petites quantités d'échantillons pour limiter le recul du porte échantillon et éviter d'endommager la balance. Limitez l'effet auto catalytique de l'échantillon en l'entourant de poudre d'oxyde d'aluminium inerte.	

Vous pouvez utiliser un couvercle prépercé en oxyde d'aluminium pour éviter que les échantillons ne sortent du creuset et ne contaminent le capteur ATG.

2.5 Échantillons TMA

Voici la méthode de préparation générale des échantillons massifs :

- Les échantillons doivent avoir des surfaces parallèles.
 - Les échantillons ne doivent faire plus de 10 mm de hauteur (20 mm avec le support plus court présenté sur l'illustration (i) ci-dessous).
 - Les surfaces des échantillons doivent être le plus lisse possible.
 - Utilisez des disques d'espacement en silice pour séparer les échantillons collants ou les échantillons qui se décomposent au contact de la sonde et du support (ii).
- ◆ Les mesures du CTE doivent être réalisées en exerçant la force la plus faible possible pour éviter toute compression de l'échantillon. Vous pouvez propager la force appliquée à toute la surface de l'échantillon en utilisant des disques en silice (ii).
- ◆ L'échantillon doit faire environ 5 mm pour mesurer le CTE avec une bonne exactitude.



2.6 Échantillons DMA

Vous devez prendre en compte les points suivants pour les échantillons DMA :

- Vous devez connaître précisément les dimensions de l'échantillon. En effet, toute inexactitude est susceptible d'entraîner des erreurs dans la détermination du module (par 2, voire par 3). Utilisez uniquement des surfaces lisses et parallèles.
- La rigidité de l'échantillon doit être 3 à 5 fois inférieure à la rigidité des mors et de l'instrument. Dans le cas contraire, le module mesuré sera trop faible. Un calculateur de rigidité des échantillons est disponible sur la page : <http://www.datacomm.ch/mschubnell/>.
- Vous devez fixer l'échantillon correctement (assez serré, mais pas trop) pour pouvoir mesurer la déformation réelle de l'échantillon et non le mouvement de l'échantillon dans les mors. Le cas échéant, le module mesuré sera trop faible.
- Les échantillons fixés au-dessus de la température de transition vitreuse, puis refroidis en dessous de ce seuil, doivent être fixés à nouveau à la température de début d'expérience.
- Vous devez faire attention au positionnement du thermocouple et le placer de manière reproductible. Toute différence de positionnement peut entraîner des écarts de température de 5 K entre les mesures !
- Le thermocouple ne doit pas être en contact avec l'échantillon ou le four.
- Faites attention à la direction du dispositif de sollicitation pour les échantillons anisotropes.

Vous trouverez des consignes de préparation d'échantillons en mode de cisaillement DMA dans [UC 29/14] et [UC 34/15].

2.7 Creusets








Caractéristiques des creusets :




- Le matériau du creuset doit être inerte et ne présenter aucun effet dans la plage de température étudiée.
- Le point de fusion du creuset doit être supérieur à la température des effets que vous souhaitez observer sur l'échantillon.
- Les creusets ne doivent pas réagir avec l'échantillon et les produits finaux dans la plage de température considérée à moins qu'un effet catalytique ne soit recherché, tel que :
 - des mesures d'oxydation avec des creusets en cuivre, ou
 - des réactions chimiques avec des creusets en platine.

- ◆ Les échantillons qui ne contiennent pas de composés volatils sont habituellement analysés dans des creusets en aluminium standard de 40 µL dotés d'un couvercle perforé (utilisables également dans le cadre d'analyses ATG/DSC jusqu'à 640 °C !).
- ◆ Les creusets dotés d'un ergot ne sont pas compatibles avec les passeurs d'échantillons.
- ◆ Vérifiez leur masse avant et après l'analyse. Tout écart inférieur à 30 µg signifie que les creusets sont restés hermétiques.
- ◆ Dans le cadre des analyses ATG, le rapport hauteur-largeur des creusets influence la diffusion, pour en savoir plus consultez [UC 9/22].
- ◆ Vous trouverez de plus amples informations sur la gestion des gaz au chapitre 3.1.3.

Pour obtenir des informations générales sur les creusets, consultez [UC 5/3].

Le tableau ci-dessous présente les creusets adaptés aux mesures DSC et ATG (consultez également la page www.mt.com/ta-crucibles) :

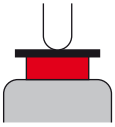
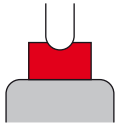

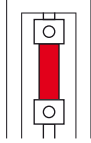
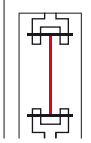
Type de creuset	Remarques	Image
Creuset en aluminium standard Temp. max. : 640 °C 40 µL (aussi 25/100/160 µL) (DSC, ATG, TMA, p. ex. pour la polymérisation des liquides)	<ul style="list-style-type: none"> • Il s'agit du creuset le plus courant. • Disponible avec ou sans ergot. • Il peut être scellé hermétiquement, disponible avec un trou de 50 µm ou un trou plus grand (reportez-vous à la section 3.1.3). 	
Creuset en aluminium léger Temp. max. : 640 °C 20 µL Temp. max. : 640 °C (DSC, ATG)	<ul style="list-style-type: none"> • Ce creuset offre la constante de temps la plus faible. • Il peut être utilisé avec un couvercle pour comprimer les échantillons souples (films, fibres, poudres). • Un couvercle fermé permet de produire une atmosphère autogénérée. Le creuset n'est pas scellé hermétiquement. • Le couvercle peut aussi être perforé pour améliorer le contact avec le gaz. 	
Creuset en cuivre Temp. max. : 750 °C 40 µL (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Ce creuset permet d'obtenir un effet catalytique pour les études de l'oxydation. Aucun couvercle n'est disponible. 	
Creuset en or Temp. max. : 750 °C Creusets plaqués or Temp. max. : 350 °C 40 µL (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Il s'agit d'un creuset très inerte. ◆ La soudure à froid est plus difficile à réaliser après une longue période de stockage – chauffez-le à 500 °C avant utilisation. ◆ Les échantillons métalliques peuvent former des alliages et percer le creuset. 	
Creuset réutilisable en platine Temp. max. : 1 600 °C 30, 70, 150 µL (ATG, DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Ce creuset permet de réaliser des mesures de flux de chaleur de bonne qualité à des températures supérieures à 640 °C. • Il permet aussi de favoriser l'apparition d'effets catalytiques. ◆ Utilisez des disques en saphir pour éviter tout contact platine-platine au-dessus de ~1 000 °C (p. ex. capteur ATD d'un instrument ATG/DSC) afin d'éviter toute fusion du matériau. ◆ Les métaux lors de leur fusion peuvent former des alliages et percer le creuset. Gardez à l'esprit que le platine est particulièrement sensible à l'empoisonnement, par exemple avec l'étain, le plomb, le zinc, l'aluminium, l'argent, l'or, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le silicium, le bore, le carbone libre et les sels ou oxydes de métaux lourds (réduction des sels de métaux à température élevée). 	
Creuset moyenne pression en acier inoxydable Temp. max. : 250 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Requiert un support spécial (mâle-femelle) pour la presse. • Il peut être fermé sans utiliser de joint torique pour des mesures sous atmosphère autogénérée. 	
Creuset haute pression en acier plaqué or Temp. max. : 400 °C 25, 40 µL (DSC) Différents creusets haute pression sont disponibles.	<ul style="list-style-type: none"> • Ils permettent de réaliser des mesures de sécurité et de supprimer les effets superposés (p. ex. vaporisation). • Une presse spéciale à genouillère, ainsi qu'un support spécifique sont nécessaires. • Le couvercle est pressé sur le creuset avec une force d'environ 1 tonne métrique, de sorte qu'une membrane, qui sert aussi bien de joint que de disque de rupture, ferme hermétiquement le creuset (pesez le creuset avant et après l'analyse pour vérifier son étanchéité). 	

Type de creuset	Remarques	Image
Creuset en oxyde d'aluminium Temp. max. : 2 000 °C 30, 70, 150, 300, 600, 900 µL (ATG, DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Creuset le plus courant pour les mesures ATG disponible dans différentes tailles. • Il peut être utilisé avec un couvercle perforé en alumine. • Des couvercles en aluminium sont disponibles pour les échantillons instables. • Réutilisable. • Bien que vous puissiez l'utiliser sur une vaste plage de température, faites attention aux interactions susceptibles de se produire à des températures très élevées. 	
Creuset en saphir/PCA Temp. max. : 2 000 °C 70 µL (ATG, DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Pour les métaux en fusion (Fe, Ni). • Non poreux. • Réutilisable. 	
Support en céramique à 3 points résistant à l'oxydation Temp. max. : 2 000 °C [UC 34/9] (ATG)	<ul style="list-style-type: none"> • Uniquement destiné à recevoir des échantillons solides. • Idéal pour exposer une grande surface d'échantillon à l'atmosphère du four (p. ex. dans les études d'oxydation). 	

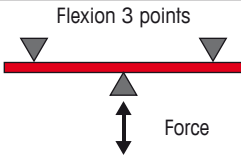
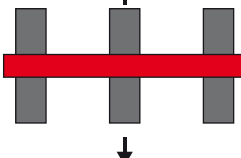
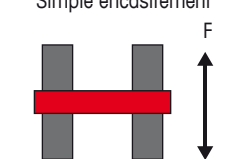
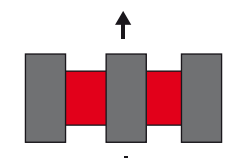
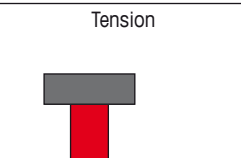
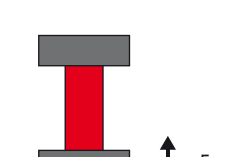
2.8 Dispositif de sollicitation

Les instruments TMA et DMA n'utilisent pas de creusets – l'échantillon est fixé directement dans l'instrument à l'aide de différents dispositifs. Le mors utilisé dépend des dimensions de l'échantillon et des propriétés étudiées.

Pour la TMA. Le tableau présente les modes de déformation utilisés pour mesurer les propriétés de différents types de matériaux [Cours d'apprentissage en ligne sur la TMA].

	Modes d'analyse TMA				
	Dilatométrie	Pénétration	Flexion	Tension	Tension
					
Effet	Films superposés	Revêtement épais	Barres	Films	Fibres
Dilatation, retrait	✓	✓	X	✓	✓
Transition vitreuse	✓	✓	⌚	✓	✓
Fusion	✓	✓	✓	✓	✓
Polymorphisme	✓	✓	X	X	X
Décomposition	✓	✓	X	✓	✓
Gonflement	✓	X	X	X	X
Écoulement visqueux, fluage	✓	✓	✓	✓	✓
Polymérisation, durcissement	X	⌚	⌚	X	X
Module de Young	⌚	X	⌚	⌚	⌚
Contrainte/déformation	✓	X	✓	✓	✓
	✓ est possible	X n'est pas recommandé		⌚ DLTMA	

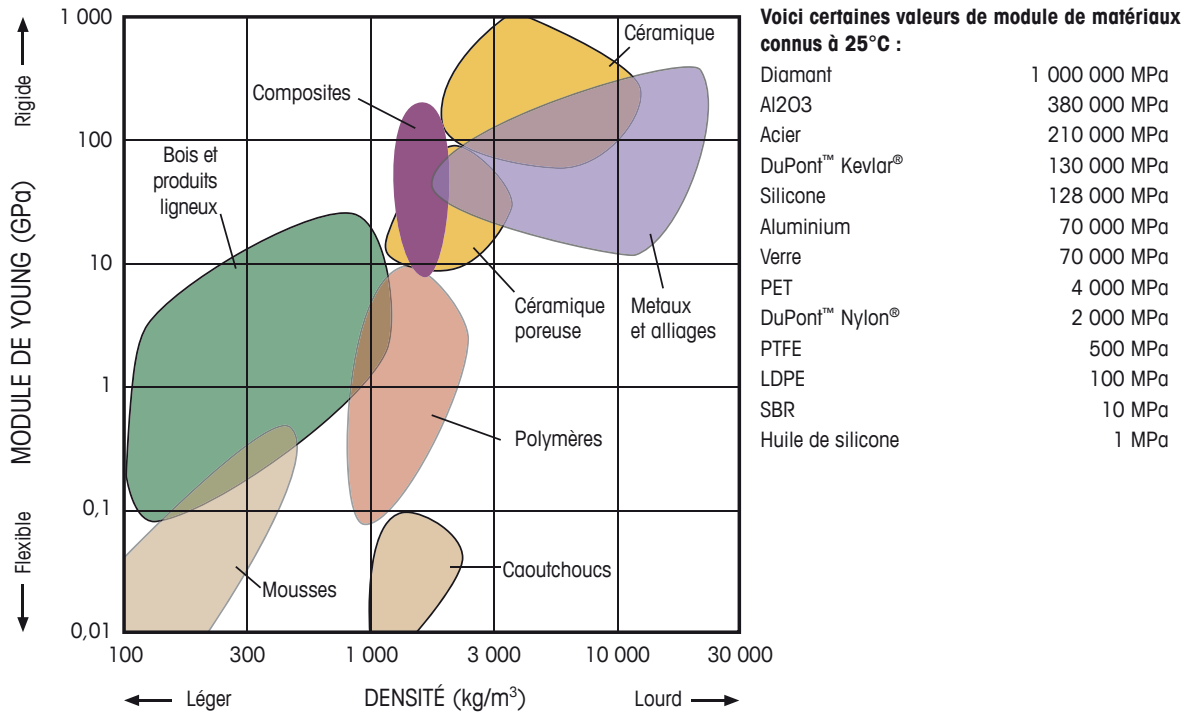
Pour la DMA. Le tableau présente les modes de déformation utilisés pour mesurer les propriétés de différents types de matériaux [UC 23/1].

Modes	Avantages	Commentaires	Applications	Module mesuré
<p>Flexion 3 points</p> 	<p>Valeurs de module très précises pour les échantillons durs. Vastes choix de tailles d'échantillons.</p>	<p>Force de pré contrainte requise. Préparation minutieuse des échantillons requise (surfaces planes parallèles).</p>	<p>Échantillons avec de faibles changements de module (composites, etc.). Tous les matériaux vitreux.</p>	<p>Module de Young (E' et E'')</p>
<p>Double encastrement</p>  <p>Simple encastrement</p> 	<p>Vastes choix de tailles d'échantillons.</p>	<p>La longueur de l'échantillon n'est pas clairement définie. La dilatation thermique de l'échantillon entraîne des contraintes horizontales sur le support de l'échantillon. Ce phénomène provoque des artefacts dans les courbes de mesure.</p>	<p>Échantillons qui ramollissent, lors d'une transition vitreuse par exemple. Thermoplastiques. Composites.</p>	<p>Module de Young (E' et E'')</p>
<p>Cisaillement</p> 	<p>Seul mode permettant d'obtenir le module de cisaillement. Hautes fréquences possible.</p>	<p>En général, cela correspond à la déformation réelle des matériaux dans des conditions normales. L'échantillon est maintenu en place uniquement par friction. L'échantillon doit être à nouveau fixé après refroidissement.</p>	<p>Tous les polymères. Poudres (comme les comprimés pressés). Pâtes. Liquides visqueux (p. ex. bitume, cires, huiles).</p>	<p>Module de cisaillement (G' et G'')</p>
<p>Tension</p> 	<p>Donne les valeurs de module les plus précises (module de Young). Facile de calculer le facteur géométrique.</p>	<p>Force de pré contrainte requise. Une forme d'échantillon adaptée permet de déterminer des valeurs de module élevées.</p>	<p>Films et fibres. Thermoplastiques. Élastomères possibles.</p>	<p>Module de Young (E' et E'')</p>
<p>Compression</p> 	<p>Seule façon de déterminer le module de Young des mousses. Méthode facile pour calculer le facteur géométrique.</p>	<p>Force de pré contrainte requise. Non adapté aux échantillons rigides.</p>	<p>Mousses composées de matériaux polymères. Élastomères possibles.</p>	<p>Module de Young (E' et E'')</p>

Pour les faibles déformations de matériaux isotropes, la relation entre le module de cisaillement et le module de Young est la suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

où μ est le coefficient de Poisson, avec une valeur comprise entre 0 et 0,5. Cela signifie que E est généralement 2 à 3 fois plus grand que G (pour les matériaux isotropes). Consultez le manuel « L'analyse thermique en pratique », p 194 et suivantes.



issu de www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/stiffness-density/NS6Chart.html

3. Expériences

3.1 Paramètres de méthode

Vous trouverez une description complète du développement de méthodes au chapitre 19 du manuel « L'analyse thermique en pratique » et au chapitre 4, partie 2 du manuel « Validation en analyse thermique », ainsi que dans plusieurs articles UserCom, comme [UC 21/1], [UC 22/1] et [UC 23/1].

3.1.1 Plage de températures

Température initiale (exemple DSC)	Température finale (exemple DSC)
<p>L'analyse doit commencer environ 3 minutes avant que les premiers effets étudiés ne se produisent afin de laisser le temps à l'instrument de se stabiliser. Si la vitesse de chauffe appliquée (β) est de 10 K/min, cela donne une température initiale de</p> <p>3 (min) x 10 (K/min), soit 30 K</p> <p>en dessous de la température du premier effet thermique. Cela permet d'obtenir une ligne de base plate avant que l'effet ne se produise.</p>	<p>L'analyse doit prendre fin environ 2 minutes après l'apparition des derniers effets thermiques. Si la vitesse de chauffe appliquée est de 10 K/min, cela donne une température finale de</p> <p>2 (min) x 10 (K/min), soit 20 K</p> <p>au-dessus de la température du dernier effet thermique. Cela permet d'obtenir une bonne ligne de base en vue de l'exploitation.</p>

- ◆ Les températures initiale et finale dépendent du temps de stabilisation de l'instrument et de la vitesse de chauffe appliquée.
- ◆ La plage de température (K) avant et après l'apparition des premiers et des derniers effets se calcule en multipliant le temps de stabilisation de l'instrument (min) par la vitesse de chauffe (K/min), comme présenté dans l'exemple ci-dessus.
- ◆ Vous pouvez réduire la plage de température en limitant la vitesse de chauffe (en l'absence de refroidisseurs par exemple). Toute augmentation de la vitesse de chauffe implique d'étendre la plage de température.

Voici les temps de stabilisation approximatifs des différents instruments :



- ◆ Dès lors que vous étudiez des échantillons inconnus, il est recommandé de couvrir la plage de température la plus grande (en utilisant une température initiale très basse et une température finale très élevée) afin d'obtenir une vue d'ensemble complète des effets de l'échantillon. Il convient d'éviter toute décomposition de l'échantillon dans la mesure du possible lors d'analyses DSC, TMA et DMA.

3.1.2 Vitesses de refroidissement et de chauffe

DSC	ATG	TMA	DMA
<ul style="list-style-type: none"> • Vitesses de chauffe standards : 10–20 K/min • Pour les matériaux très exothermiques : 1 K/min • Pour les techniques à modulation de température : • 1–2 K/min 	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesses de chauffe standards : 10–30 K/min • Vitesses de chauffe supérieures ou inférieures pour les applications spéciales 	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesses de chauffe standards : 2–10 K/min, 5 K/min en général 	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesses de chauffe standards : 2–5 K/min, 3 K/min en général

- ◆ Les vitesses de refroidissement dépendent de la configuration de l'instrument, par exemple si ce dernier dispose d'un système de refroidissement par air, cryostat, azote liquide ou IntraCooler.

Influence des vitesses de chauffe :

Grandes vitesses de chauffe	Faibles vitesses de chauffe
<ul style="list-style-type: none"> • La résolution est de moins bonne qualité. • Le rapport signal-bruit est meilleur. • Les gradients de température des échantillons sont plus importants. • De plus petits échantillons peuvent être mesurés. • Le temps de mesure est plus court. 	<ul style="list-style-type: none"> • La résolution est de meilleure qualité. • Le rapport signal-bruit est moins bon. • Les gradients de température sont plus faibles. • De plus gros échantillons peuvent être mesurés. • Le temps de mesure est plus long.

Influence de la vitesse de chauffe sur les effets mesurés : L'influence de la vitesse de chauffe dépend du type d'effet étudié. Vous trouverez ci-dessous une vue d'ensemble de l'influence de la vitesse de chauffe sur les différents effets (toutes les courbes ont été mesurées par DSC ; seuls quelques changements ont été observés par ATG, TMA ou DMA). Vous trouverez de plus amples informations à ce sujet dans [UC 23/20] (variation de la vitesse de chauffe par ATG et DSC, mesures de la fusion et de la décomposition). L'incidence de la variation des vitesses de chauffe et de refroidissement sur les mesures réalisées par DSC, FDSC et ATG est abordée dans [UC 39/1]. L'influence de la vitesse de chauffe sur la fusion est également abordée dans [UC 2/1].

Effet	Exemple
<p>Réactions chimiques</p> <p>Les réactions chimiques se déclenchent à des températures plus élevées en cas d'augmentation de la vitesse de chauffe. L'exemple montre les courbes DSC d'une réaction de polymérisation d'une résine époxy analysée à trois vitesses de chauffe différentes.</p> <p>La largeur du pic et le rapport signal-bruit augmentent avec la vitesse de chauffe.</p>	
<p>Transition vitreuse</p> <p>La température de transition vitreuse augmente avec la vitesse de chauffe. L'exemple montre les courbes DSC d'une transition vitreuse de polystyrène analysée à quatre vitesses de chauffe différentes. Le rapport signal-bruit augmente avec que la vitesse de chauffe.</p>	
<p>Réorganisation</p> <p>Les procédés de réorganisation peuvent être éliminés en utilisant des vitesses de chauffe plus élevées. Tout dépend de la vitesse de réorganisation du matériau et de la vitesse de chauffe utilisée.</p> <p>Le web-séminaire « Flash DSC » présente de plus amples informations sur les matériaux métastables. Consultez la page www.mt.com/ta-ondemand.</p>	

◆ La variation de la vitesse de chauffe permet aussi de séparer les effets superposés. Reportez-vous à la section 3.2.4 pour de plus amples informations.

3.1.3 Atmosphères

Les gaz des méthodes suivantes sont utilisés dans différents instruments :

DSC	ATG	TMA	DMA
<ul style="list-style-type: none"> En général : gaz N₂ inerte. Pour les études d'oxydation (OOT ou OIT) : O₂ ou air. Pour les applications spéciales ou la DSC haute pression : CO₂, He, Ar. 	<ul style="list-style-type: none"> En général : N₂ inerte à basse température, air ou O₂ au-dessus de 600 °C Pour les applications spéciales : He, Ar, CO₂ ou un gaz d'une teneur en H₂O définie. 	<ul style="list-style-type: none"> En général : gaz N₂ inerte. Pour les études de la décomposition (non usuelles) : O₂ ou air. 	<ul style="list-style-type: none"> En général : N₂ ou air. Pour les études sous humidité : un gaz d'une teneur en H₂O définie.

En outre, des gaz protecteurs sont utilisés :

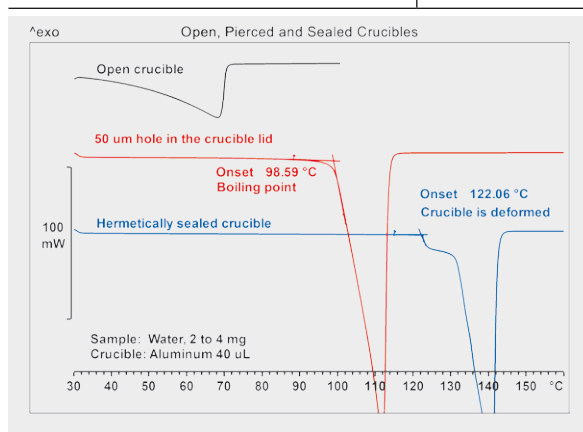
- avec l'instrument DSC pour éviter toute condensation au moment du refroidissement ;
- avec l'instrument ATG comme gaz de purge pour la balance ;
- et avec l'instrument TMA pour éviter toute condensation au moment du refroidissement.

◆ N₂ fait généralement office de gaz de purge, mais d'autres gaz peuvent aussi jouer ce rôle.

Échange gazeux entre l'atmosphère de l'échantillon et celle du four (reportez-vous aux sections 2.1 et 2.7) :

Dans les analyses par DSC, les échanges gazeux avec l'environnement ne sont pas toujours nécessaires ni souhaitables. Le tableau ci-dessous présente une vue d'ensemble des différentes possibilités pour les analyses DSC :

Pas de couvercle – creuset ouvert	Trou de 50 µm dans le couvercle	Creuset hermétiquement scellé
<ul style="list-style-type: none"> La pression est constante dans l'échantillon. Des échanges gazeux s'effectuent librement avec l'environnement. Utilisé pour mesurer des systèmes réactifs, comme le temps d'induction à l'oxydation (OIT), par exemple 	<ul style="list-style-type: none"> Ce système crée une atmosphère dite autogénérée. Cela réduit les échanges gazeux. La température de vaporisation se rapproche du point d'ébullition. Les réactions de décomposition se déclenchent à des températures plus élevées. 	<ul style="list-style-type: none"> La mesure est réalisée à un volume constant. Aucun échange gazeux n'a lieu. Ce système élimine la vaporisation et déplace les réactions de décomposition vers les hautes températures.
<p>Courbe noire de l'illustration : l'eau dans le creuset s'est déjà évaporée à une température bien en deçà du point d'ébullition.</p>	<p>Courbe bleue de l'illustration : l'eau s'évapore au point d'ébullition de l'eau (NB. cette mesure a été réalisée à environ 440 mètres au-dessus du niveau de la mer).</p>	<p>Courbe rouge de l'illustration : la température n'a aucune importance ; le creuset explose sous l'effet de l'augmentation de la pression.</p>



[UC 22/1]

◆ Lors d'analyses ATG, TMA et DMA, un échange gazeux a toujours lieu entre l'échantillon et l'atmosphère.

3.1.4 Autres paramètres

Lors d'analyses TMA, la force constitue un paramètre de méthode supplémentaire. Les différentes combinaisons de température et de force, ainsi que les résultats pouvant être obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous (les mesures les plus courantes sont indiquées en gras) :

	Force	Force constante	Force alternée	Force variable	Force croissante
Température					
Montée de la température		Transition vitreuse Fusion CTE Cristallisation Polymorphisme Décomposition Formation de mousse	Module Polymérisation Transition vitreuse Fusion Cristallisation		
Température isotherme		Gonflement	Module Polymérisation Cristallisation	Fluage Écoulement visqueux	Contrainte-déformation

Les méthodes DMA impliquent d'utiliser différents paramètres. Parmi eux figurent la plage de température, la vitesse de chauffe, la fréquence de mesure, la force et le déplacement. Il est impossible de décrire ces paramètres en détail dans ce manuel. Nous vous invitons par conséquent à consulter d'autres documents pour en savoir plus : [UC 23/1] pour plus d'informations générales, [UC 28/9] sur la flexion 3 points, [UC 29/14] sur le cisaillement, ou nos manuels et la documentation générale sur la DMA.

3.2 Mesure

3.2.1 Courbes à blanc/de référence

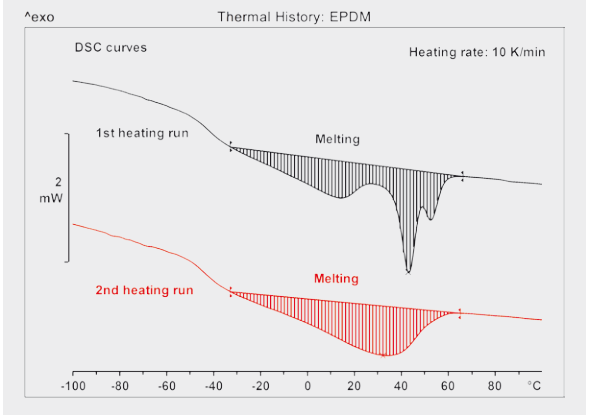
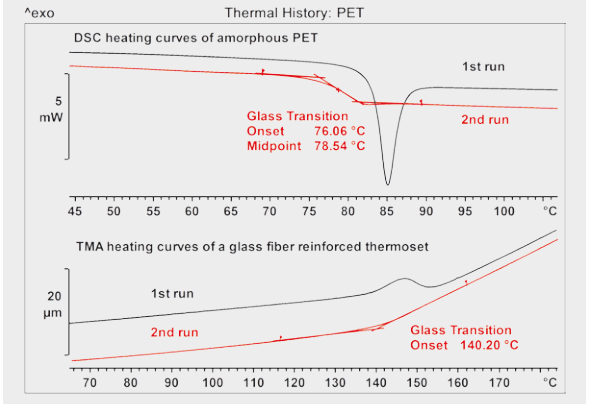
Les courbes à blanc permettent de palier les influences de l'instrument ou de l'environnement sur l'analyse. Dans le cas le plus simple, une courbe à blanc est une courbe de mesure enregistrée dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon, mais sans échantillon. La courbe à blanc est ensuite soustraite à la courbe de l'échantillon. Les courbes à blanc doivent toujours être enregistrées dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon.

- ◆ Si l'échantillon est une protéine dans une solution tampon, vous pouvez mesurer la solution tampon pure pour obtenir la courbe à blanc.

DSC	ATG	TMA	DMA
En général, les courbes à blanc ne sont pas utilisées hormis pour certaines applications spécifiques. La courbe DSC est en fait une courbe différentielle : le creuset « échantillon » contient l'échantillon, tandis que le creuset de « référence » est vide ou contient un matériau de référence.	Les courbes à blanc sont requises dès lors que la correction automatique de poussée d'Archimède est désactivée ou indisponible. Des capteurs DSC sont disponibles avec une position référence pour mesurer le signal du flux de chaleur (ATG/DSC uniquement).	Des courbes à blanc sont requises pour mesurer avec précision les changements de longueur ou de faibles CTE.	Les courbes à blanc ne sont pas utilisées en temps normal.

3.2.2 Chauffe–refroidissement–chauffe

Vous pouvez obtenir des informations supplémentaires en réalisant plusieurs cycles de mesure. Les programmes de température composés de cycles de chauffe–refroidissement–chauffe sont courants, notamment dans les analyses DSC. La multiplication des mesures dans le cadre d'analyses ATG présente un moindre intérêt. Dans le cadre d'analyses DMA et TMA la méthode est souvent utilisée pour supprimer l'histoire thermique et éliminer les contraintes internes de l'échantillon. Les exemples ci-dessous présentent l'intérêt des cycles de chauffe–refroidissement–chauffe.

Effet	Exemple
<p>Afin de différencier les phénomènes liés à la fabrication ou au stockage et les véritables propriétés des matériaux :</p> <p>Le profil de fusion du matériau au cours du premier chauffage est différent de celui qui apparaît au cours du second chauffage.</p> <p>Le matériau était stocké à température ambiante et a subi une réorganisation. Les véritables propriétés du matériau s'observent uniquement lors du second chauffage. [UC 38/1]</p>	 <p>Thermal History: EPDM DSC curves Heating rate: 10 K/min 1st heating run Melting 2nd heating run Melting</p>
<p>Afin de supprimer l'histoire thermomécanique :</p> <p>Le premier chauffage permet d'éliminer les contraintes internes ou l'histoire thermique. Cela permet d'observer le phénomène recherché au cours du second chauffage.</p> <p>Dans cet exemple, les premiers chauffages en DSC et TMA présentent chacun un phénomène de relaxation lors de la transition vitreuse. Il est possible d'évaluer correctement la transition vitreuse uniquement lors du second chauffage. [UC 38/1]</p>	 <p>Thermal History: PET DSC heating curves of amorphous PET 1st run 2nd run Glass Transition Onset 76.06 °C Midpoint 78.54 °C TMA heating curves of a glass fiber reinforced thermoset 1st run 2nd run Glass Transition Onset 140.20 °C</p>

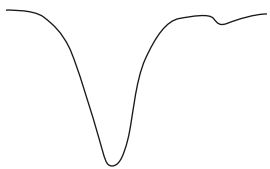

Courbes de refroidissement :

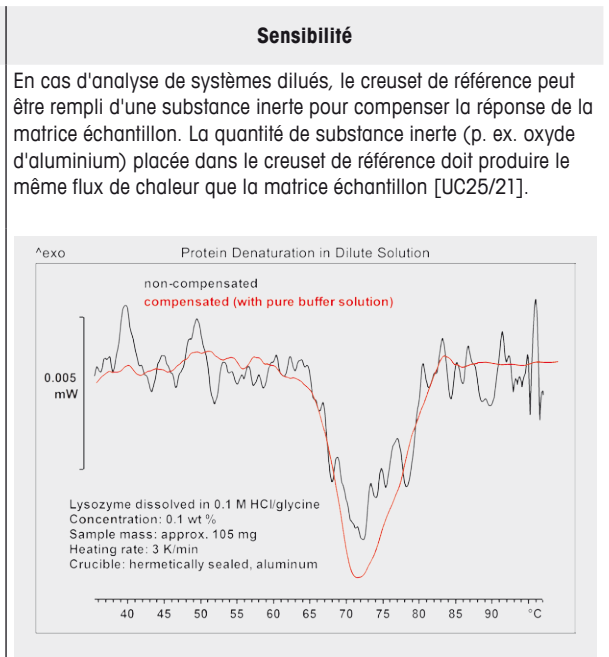
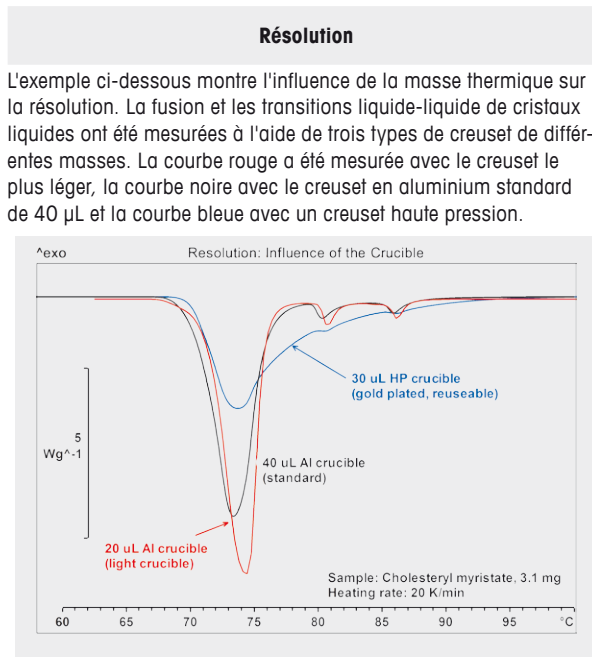
- ◆ Tenez compte de la capacité de refroidissement de l'instrument lorsque vous mesurez des courbes en refroidissement. Ce conseil vaut principalement pour les analyses DSC et parfois pour les analyses ATG, TMA et DMA. Si les paramètres utilisés pour la méthode ne sont pas en adéquation avec les capacités de refroidissement de l'instrument, la courbe risque de présenter des artefacts ressemblant à des transitions vitreuses.
- ◆ Les effets qui se superposent à la chauffe sont parfois séparés lors du de refroidissement (reportez-vous à la section 3.2.4).
- ◆ La méthode de cristallisation au refroidissement est la meilleure manière de distinguer des polymères qui ont vieilli différemment. Un exemple est montré dans [UC 20/1].

3.2.3 Résolution et sensibilité

Le tableau donne une définition des termes Résolution et Sensibilité et montre comment vous pouvez influencer ces deux paramètres essentiels. En analyse thermique, cela concerne principalement les méthodes DSC et ATG/DSC et, dans une moindre mesure, les analyses TMA et DMA.

Malheureusement, la plupart des méthodes permettent l'optimisation d'un seul des deux paramètres, c'est-à-dire la résolution ou la sensibilité, mais jamais les deux en même temps.

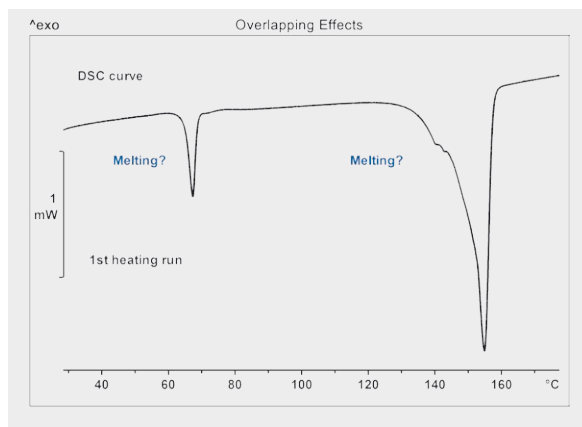
	Résolution	Sensibilité
		
Définition	La résolution est la capacité à séparer des effets proches.	La sensibilité est la capacité à détecter des effets faibles de manière fiable.
Expression technique	Constante de temps du signal (rapport hauteur-largeur de pic)	Rapport signalbruit (SNR)
Comment améliorer la résolution ou la sensibilité	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisez des vitesses de chauffe plus faibles. • Utilisez des creusets plus légers. • Utilisez une plus faible masse d'échantillon. • Améliorez le contact entre l'échantillon et le creuset. • Choisissez des gaz avec une conductivité thermique élevée. • (p. ex. hélium) comme atmosphère. • Utilisez une vitesse d'acquisition plus importante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisez des vitesses de chauffe plus importantes. • Utilisez une plus grande masse d'échantillon. • Compensez la capacité calorifique de l'échantillon à l'aide d'un matériau inerte, tel que de la poudre de Al₂O₃ sur le côté référence. • Utilisez une vitesse d'acquisition plus importante.



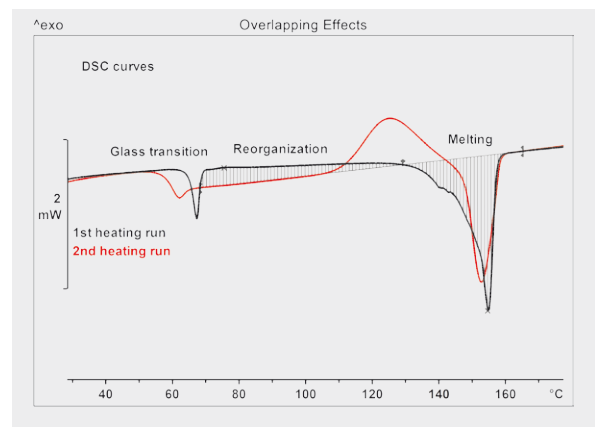
3.2.4 Effets superposés

Ce sujet concerne les analyses DSC utilisant différentes atmosphères et vitesses de chauffe et, dans une moindre mesure, les analyses ATG, TMA et DMA. Il est possible de séparer les effets superposés en :

- modifiant la vitesse de chauffe. Certains événements se déplacent en fonction de la vitesse de chauffe (p. ex. réactions chimiques) contrairement à d'autres (p. ex. fusion). Vous pouvez donc séparer deux types d'effets superposés en augmentant la vitesse de chauffe, consultez [UC 41/24] pour obtenir un exemple ;
- modifiant l'atmosphère. Il est possible de séparer des effets superposés en éliminant l'évaporation ou le déplacement de l'équilibre réactionnel en modifiant certaines conditions atmosphériques (p. ex. pression), consultez [UC 41/22] pour obtenir un exemple ;
- utilisant des techniques de modulation. Chaque effet possède un comportement propre et vous pouvez les séparer en modifiant la température. Il existe différentes techniques de modulation, consultez le chapitre 3.3.1 pour en savoir plus ;
- lançant un second chauffage. Certains effets s'observent uniquement lors du premier chauffage (libération de contrainte, réactions chimiques) et ne sont pas présents au cours du second chauffage. L'exemple ci-dessous est tiré de [UC 38/19]. Consultez également [UC 38/1] ;
- réalisant des refroidissements. Certains effets peuvent se superposer au cours du chauffage, mais se séparent lors du refroidissement (p. ex. la fusion et la transition vitreuse en raison d'un phénomène de surfusion) ; consultez [UC 20/3] pour obtenir un exemple.
- utilisant des vitesses de chauffe plus faibles, des creusets plus légers ou des échantillons de plus faible masse pour améliorer la résolution.
- utilisant pour l'ATG, l'accessoire de mise sous vide pour réaliser des mesures à des pressions plus basses (jusqu'à 10 mbar) et ainsi séparer les éléments volatils et la pyrolyse qui se superposent [UC 26/14].



Le premier chauffage d'un échantillon de bûcher biodégradable en PLA semble indiquer deux pics de fusion.

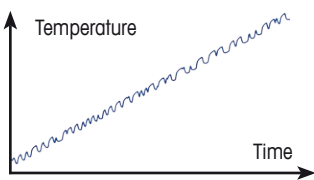
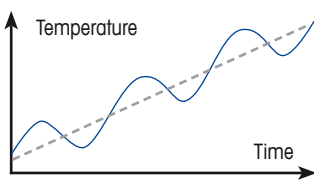
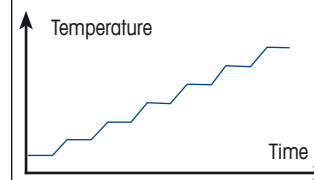


Le second chauffage (courbe rouge) montre que le pic du premier chauffage n'était pas dû à la fusion, mais était provoqué par la superposition d'une transition vitreuse et d'un procédé de réorganisation. La ligne de base du second chauffage permet d'évaluer correctement les courbes (zones hachurées).

3.3 Analyses spéciales

3.3.1 DSC à modulation de température

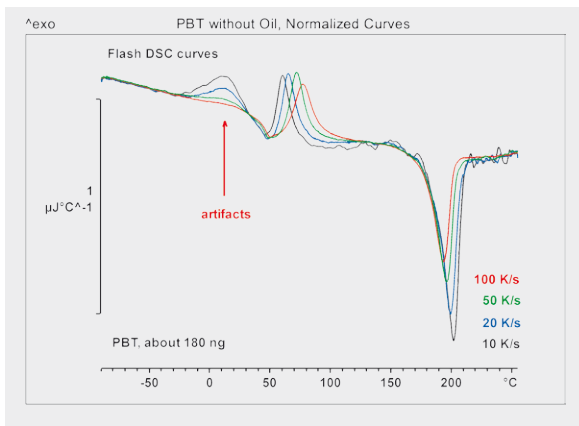
Les techniques de DSC à modulation de température permettent de séparer des effets superposés (consultez la section 3.2.4) et de mesurer précisément la chaleur spécifique. Ce sujet est traité en détail dans le chapitre 15 du manuel « Thermal Analysis in Practice », ainsi que dans plusieurs articles UserCom. Les points essentiels sont abordés dans [UC 22/6] (généralités sur la modulation de température), [UC 22/16] (TOPEM®), [UC 25/13] (description du flux de chaleur sensible et latent). Un web-séminaire dédié intitulé « Techniques de DSC à modulation de température (TMDSC) » est également disponible.

	TOPEM®	ADSC	IsoStep®
De quoi s'agit-il ?	Modulation de température multi- fréquence.	Modulation de température à fréquence unique.	Séquence de segments isothermes et dynamiques.
Programme de température			
Qu'est-ce qui est mesuré ?	Flux de chaleur total, sensible et latent, C_{p0} quasi statique.	Flux de chaleur total, sensible et latent.	Flux de chaleur sensible et latent, C_{p0} quasi statique.
Commentaires	Il s'agit de la technique la plus polyvalente. Aucune référence n'est requise.	Cette technique est largement utilisée. Un matériau de référence est requis (pour c_p).	Il s'agit de la technique la plus simple. Un matériau de référence est requis (pour c_p).

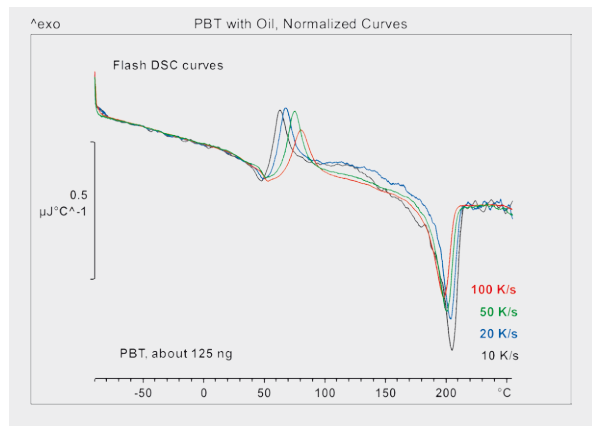
3.3.2 Calorimétrie à balayage rapide (FDSC)

La technique de Flash DSC permet d'atteindre des vitesses de chauffe et de refroidissement de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin par seconde. Vous trouverez un article UserCom renfermant de nombreux conseils sur la façon de réaliser des mesures correctes à l'aide de la technique Flash DSC dans [UC 36/17]. L'article explique comment utiliser de l'huile silicone pour obtenir une mesure fiable lors du premier chauffage, corriger la dérive des échantillons qui collent au capteur et le déforme, estimer la taille de l'échantillon sur le capteur, ainsi que d'autres points.

Les deux courbes ci-dessous montrent des échantillons de PBT analysés avec (à droite) et sans (à gauche) huile de silicone. Les courbes enregistrées sans huile silicone (à gauche) présentent des artefacts dus à la contrainte exercée sur la fine membrane du capteur par le PBT. Il est possible d'éliminer ces artefacts en utilisant de l'huile silicone pour améliorer le contact entre l'échantillon et le capteur comme illustré sur les courbes de droite.



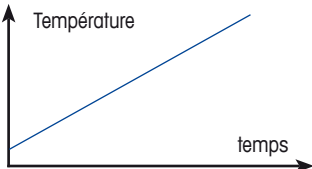
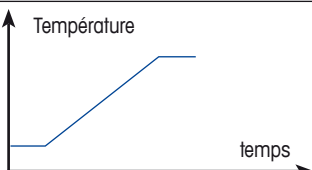
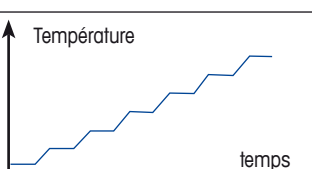
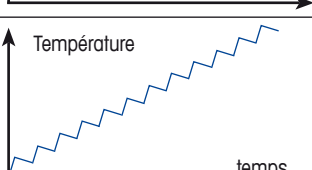
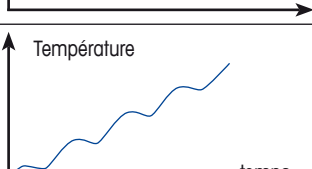
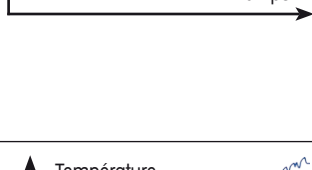
Enregistré sans utilisation d'huile silicone.



Courbes enregistrées avec une fine pellicule d'huile silicone entre l'échantillon et le capteur.

3.3.3 Chaleur spécifique

Il existe de nombreuses manières de mesurer la chaleur spécifique des matériaux par DSC. Le tableau donne une vue d'ensemble des méthodes disponibles. Vous trouverez une description détaillée dans [UC 7/1], ainsi que dans le web-séminaire sur la « Détermination de la chaleur spécifique ».

	Méthode	Avantages	Inconvénients
Directe		<p>Très facile à utiliser.</p> <p>Temps de mesure le plus court.</p>	<p>Peu précis (>5 %).</p> <p>Un étalonnage parfait du flux de chaleur est requis.</p>
Saphir		<p>Grande exactitude (>2 %).</p> <p>Aucun étalonnage du flux de chaleur n'est requis.</p> <p>Conforme aux normes DIN 51007 et ASTM E 1269.</p>	<p>Trois mesures sont nécessaires.</p>
IsoStep®		<p>Grande exactitude (>2 %).</p> <p>Plages de température étendues.</p> <p>Permet de distinguer des effets superposés.</p>	<p>Trois mesures sont nécessaires (avec du saphir en matériau de référence) ; prend plus de temps.</p>
Steady State ADSC		<p>Donne aussi la c_p isotherme (vitesse de chauffe = 0).</p>	<p>Pas très exacte (>4 %).</p> <p>Temps de mesure longs.</p> <p>Un réglage du flux de chaleur est requis.</p>
ADSC		<p>Utilisation de vitesses de chauffe très basses.</p> <p>Détermination possible de la c_p quasi isotherme.</p> <p>Est moins affectée par la dérive et est relativement exacte (>3 %).</p> <p>Possibilité de séparer des effets superposés.</p>	<p>Trois mesures sont nécessaires.</p> <p>Temps de mesure longs.</p> <p>Dépend de la fréquence.</p>
TOPEM®		<p>Utilisation de vitesses de chauffe très faibles.</p> <p>Une seule mesure est nécessaire.</p> <p>Détermination de la c_p quasi isotherme.</p> <p>Moins affectée par la dérive et est très exacte (>2 %).</p> <p>Possibilité de séparer des effets superposés.</p>	<p>Temps de mesure longs.</p>

Voici quelques conseils d'ordre général pour déterminer le c_p exacte par DSC :

Creusets	Mesure	Échantillon
<ul style="list-style-type: none"> Placez les creusets de manière reproductible sur le capteur (pour des mesures d'une grande exactitude, n'utilisez pas le passeur d'échantillons). Dans la mesure du possible, utilisez les mêmes creusets pour réaliser les trois mesures. Si ce n'est pas possible, utilisez des creusets de masse comparable (<0,01 mg de différence). <ul style="list-style-type: none"> ◆ Ce conseil vaut aussi pour le creuset de référence ! Dans le cas où les creusets sont de masses différentes, appliquez la correction de masse des creusets. Recommandation : utilisez des creusets en aluminium de 40 µL pour tout échantillon dont la masse est comprise entre 10 et 20 mg (matériaux organiques). L'utilisation de creusets en oxyde d'aluminium de 30 µL permet parfois d'obtenir des mesures d'enthalpie (et donc de c_p) plus reproductibles (à condition que l'instrument soit adapté à ces creusets). En effet, ce type de creuset possède un fond très plat et indéformable. 	<ul style="list-style-type: none"> Stabilisez l'instrument avant de procéder aux mesures. Vérifiez la reproductibilité en répétant les mesures. Faites la moyenne des différentes mesures pour améliorer leur exactitude. Réalisez une soustraction de la courbe à blanc (sauf pour TOPEM®). 	<ul style="list-style-type: none"> Assurez-vous du bon contact thermique entre l'échantillon et le creuset. Essayez d'obtenir des valeurs de flux de chaleur similaires entre celle de l'échantillon (s) et celle du matériau référence (r) : $C_{p,s} \times m_s \approx C_{p,r} \times m_r$, ou C_p (échantillon) $\approx C_p$ (référence). Utilisez des masses d'échantillon plus importantes.

Pour plus d'informations et de conseils sur la détermination de la capacité calorifique à températures élevées avec l'instrument ATG/DSC (jusqu'à 1 600 °C), veuillez consulter [UC 27/1], [UC 28/1] et [UC 39/24].

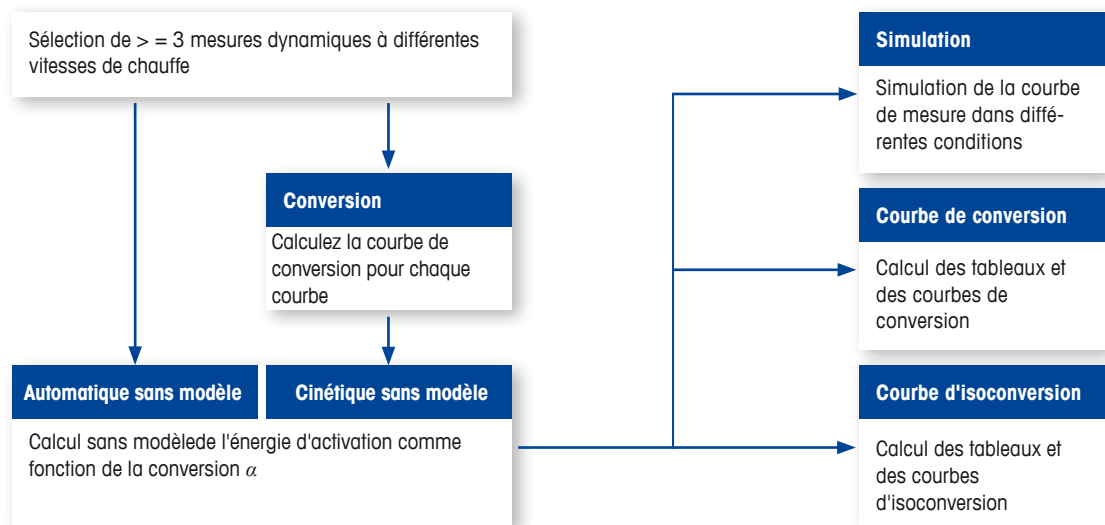
3.3.4 Cinétique

Vous trouverez des informations générales sur la cinétique dans plusieurs articles UserCom (p. ex. dans [UC 8/1], [UC 21/6] et [UC 10/9]) ou dans le manuel « Thermal Analysis in practice », p 111 et suivantes. Vous pouvez télécharger un web-séminaire sur la cinétique à la page : www.mt.com/ta-ondemand.

Il existe trois façons de réaliser des exploitations cinétiques. Le tableau suivant indique laquelle utiliser :

Cinétique d'ordre n	Model Free Kinetics (MFK)	Advanced Model Free Kinetics
<ul style="list-style-type: none"> Utilise un modèle simple. Valable uniquement pour des réactions très simples. Part du principe que l'énergie d'activation (E_a) est constante. Prescrite par les normes ASTM (p. ex. ASTM E698, ASTM E1641). Le programme de température peut être un cycle de chauffe dynamique ou un cycle isotherme. 	<ul style="list-style-type: none"> Aucune sélection préalable d'un modèle cinétique n'est requise. Peut être utilisé pour des réactions simples ou complexes. Donne des prédictions fiables pour différentes conditions. L'énergie d'activation (E_a) varie selon le degré de conversion (α) et reflète la complexité de la réaction. Requiert des courbes de chauffe dynamique. 	<ul style="list-style-type: none"> Aucune sélection préalable du modèle cinétique n'est requise ; utilise une procédure mathématique avancée. Peut être utilisé pour des réactions simples ou complexes. Donne des prédictions fiables pour différentes conditions. L'énergie d'activation (E_a) varie selon le degré de conversion (α) et reflète la complexité de la réaction. N'importe quel programme de température peut être utilisé : isotherme, dynamique ou la combinaisons des deux. Les courbes de refroidissement ne peuvent pas être utilisées.
→ Simple	→ Avancé	→ Sophistiqué

Voici les principes élémentaires des exploitations par DSC et ATG qu'utilisent la cinétique sans modèle (MFK) et la cinétique sans modèle avancée (AMFK) :



Étape 1

- Mesurez au moins trois courbes à différentes vitesses de chauffe.
- Les vitesses de chauffe entre 0,5 K/min et 50 K/min sont les plus utilisées.
- Utilisez si possible une augmentation exponentielle de la vitesse de chauffe, par exemple 1, 2, 5 et 10 K/min ou 2, 5, 10 et 20 K/min.
- Il peut s'avérer nécessaire d'utiliser des échantillons de plus petite taille si vous recourez à des vitesses de chauffe élevées.

Étape 2

- Évaluez l'enthalpie de réaction (pour DSC) ou la perte de masse (pour ATG) et assurez-vous que les quantités normalisées sont à peu près identiques ($\pm 10\%$ pour l'enthalpie, $\pm 5\%$ pour la perte de masse).
- Utilisez les mêmes limites (et les mêmes lignes de base !) pour calculer le degré de conversion des différentes courbes.
- Veillez à ce que les courbes de conversion ne se coupent pas ! Le cas échéant, modifiez les limites pour le calcul de conversion.
- Assurez-vous que les limites maximale et minimale des faibles vitesses de chauffe soient inférieures aux limites des grandes vitesses de chauffe.

Étape 3

- Sélectionnez toutes les courbes de conversion et calculez la courbe d'énergie d'activation apparente en cliquant sur « MFK » (cinétique sans modèle) ou « Advanced MFK » (cinétique sans modèle avancée).

Étape 4

- Définissez les paramètres de conversion ou d'isoconversion.
- Sélectionnez « MFK appliquée > tracé et tableau de conversion/isoconversion » « MFK avancée appliquée > tracé et tableau de conversion/isoconversion ».

Étape 5

- Les courbes de simulation, ainsi que le tableau de valeurs, vont s'afficher pour les températures ou les temps définies à l'étape 4.

- ◆ Le fait que les courbes de conversion se coupent ou non est plus important pour l'AMFK que pour la MFK. Si le tableau de calcul de l'AMFK ne contient aucune valeur, c'est probablement pour cette raison.
- ◆ Il est possible d'utiliser les mesures isothermes avec l'AMFK, mais pas avec la MFK.
- ◆ Assurez-vous que les limites des exploitations se décalent vers les hautes températures avec les vitesses de chauffe.
- ◆ Utilisez des températures pertinentes ; les courbes de simulation sont en général correctes pour des taux de conversion de 20 % à 90 %.
- ◆ Pour les courbes difficiles à exploiter, procédez à un second cycle d'analyse de l'échantillon après réaction pour pouvoir soustraire la ligne de base (consultez également [UC 38/1]).

Les mesures isothermes conviennent mieux à certaines applications.

Le tableau ci-dessous répertorie les avantages et les inconvénients de chaque option :

	Avantages	Inconvénients
Isotherme	<ul style="list-style-type: none"> • Plus facile à interpréter. • Lignes de base planes horizontales. • Moins de décomposition due aux faibles températures utilisées. • Différenciation possible entre les réactions simples et complexes (grâce aux pics). 	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de mesure longs. • Le point initial des réactions rapides ($t = 0$) n'est pas clairement défini.
Dynamique	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de mesure court. • Permet généralement d'atteindre un taux de conversion de 100 %. 	<ul style="list-style-type: none"> • Décomposition vers la fin du cycle. • Lignes de base subjectives. • La fonction de conversion, $f(\alpha)$, est susceptible de changer en fonction de la température.

À quels procédés se prêtent les algorithmes cinétiques ?

Réaction	DSC	ATG
Polymérisation	■	—
Polyaddition	■	—
Polycondensation	■	▪
Pyrolyse	▪	■
Décomposition thermique	▪	■
Dégradation oxydante	■	▪
Perte d'eau de cristallisation	■	■

■ Souvent utilisés ▪ Rarement utilisés

3.3.5 Analyse des gaz émis

Plusieurs techniques d'analyse des gaz émis permettent d'étudier en détails les produits de décomposition créés par un instrument ATG. Le tableau ci-dessous explique à quel moment utiliser les différentes techniques :

Technique	Avantages	Limites	Applications
MS (spectrométrie de masse)	<ul style="list-style-type: none"> • Technique en ligne. • Sensibilité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> • Masse maximale de 300 amu. • L'interprétation requiert des informations sur les gaz attendus. 	<ul style="list-style-type: none"> • Détection de petites molécules (CO_x, NO_x, SO_x, H_2O, HCl, etc.). • Solvants résiduels dans les composés pharmaceutiques.
IRTF (spectroscopie infrarouge)	<ul style="list-style-type: none"> • Technique en ligne. • Fournit des informations sur la structure moléculaire des gaz émis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Moins sensible que la MS et la GC/MS. 	<ul style="list-style-type: none"> • Détection de molécules organiques complexes ou simples. • Composés pharmaceutiques • Polymères
GC/MS Chromatographie en phase gazeuse combinée à la MS	<ul style="list-style-type: none"> • Permet de séparer les mélanges de gaz émis et d'analyser les gaz individuellement. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mode de stockage : jusqu'à 16 échantillons de gaz issus d'une même analyse ATG. • Technique très consommatrice de temps. • Masse maximale de 1 050 amu. 	<ul style="list-style-type: none"> • Aucune restriction.

3.3.6 Autres analyses

Pour en savoir plus sur d'autres thèmes, nous vous recommandons de consulter les références suivantes :

- Temps d'induction à l'oxydation par DSC : le web-séminaire « Temps d'induction à l'oxydation (OIT) » et [UC 26/18].
- Pureté par DSC : [UC 10/1] et le web-séminaire « Détermination de la pureté par analyse thermique ».
- Conductivité thermique par DSC : [UC 22/19]
- Techniques optiques : la photocalorimétrie [UC 23/10] [UC 31/13], la microscopie [UC 30/7] [UC 33/10] [UC 34/13] et la chimiluminescence [UC 20/12] [UC 26/18]) sont également décrites dans le web-séminaire « Méthodes photothermiques » (www.mt.com/ta-ondemand).
- Vous pouvez réaliser des expériences de sorption à l'aide des instruments ATG et DMA : un générateur d'humidité relié aux fours ATG ou DMA génère une humidité relative autour de l'échantillon étudié. Les articles UserCom suivants sont disponibles pour l'ATG : [UC 17/7] [UC 21/9] [UC 33/14] [UC 37/1] et pour la DMA : [UC 24/1]. Nous vous recommandons aussi de consulter le web-séminaire « Sorption par ATG » pour l'ATG.

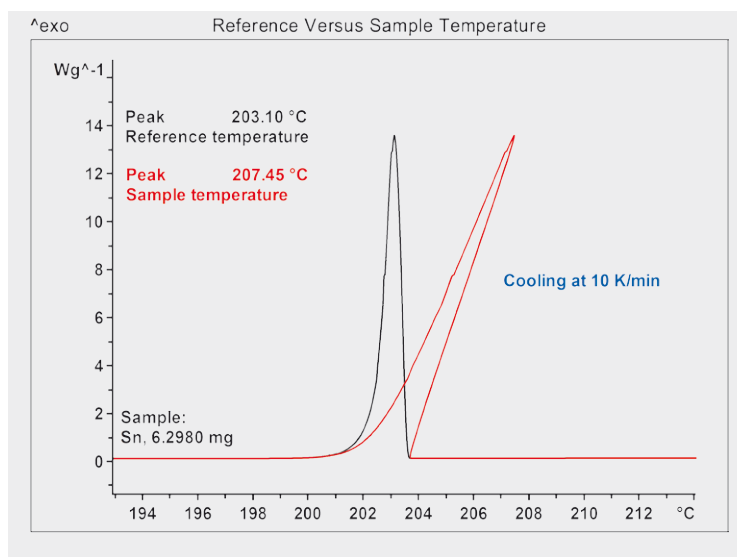
4. Exploitations

4.1 Représentation de courbes

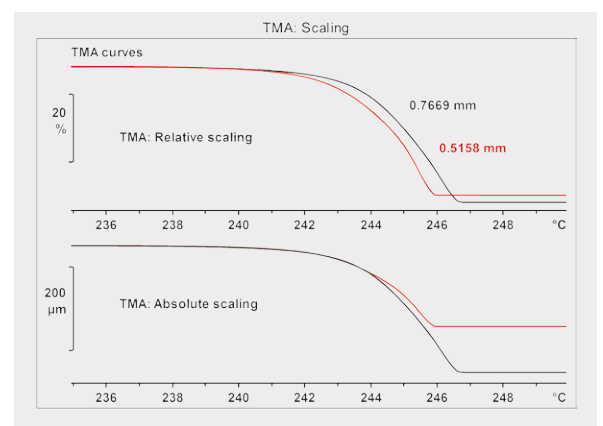
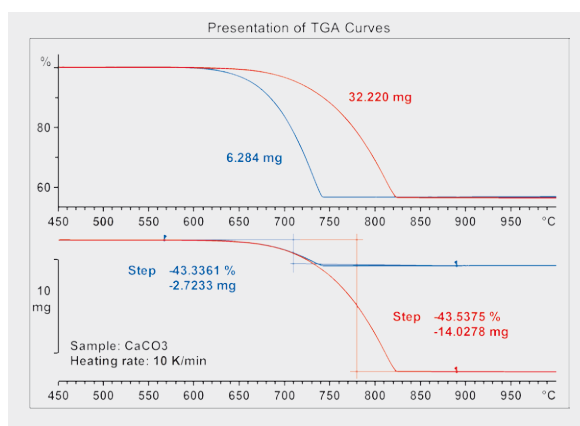
Les courbes doivent être présentées de manière à mettre clairement en avant les informations recherchées. La meilleure manière de tracer une courbe dépend de la technique utilisée (DSC, ATG, TMA ou DMA), de l'échantillon analysé et des informations requises. Vous trouverez des références et de nombreux conseils utiles sur la façon de présenter les courbes dans les articles UserCom au chapitre 4.4. Ce paragraphe décrit uniquement les principales règles pour chaque technique.

Les courbes de mesure DSC sont généralement tracées par rapport à la température de référence. Cette méthode permet d'éviter d'enregistrer des pics comme celui présenté dans l'illustration ci-dessous. Dans cette expérience de refroidissement, l'échantillon dégage de la chaleur au cours de la cristallisation : cette chaleur provoque une augmentation locale de la température de l'échantillon bien qu'il soit refroidi en même temps.

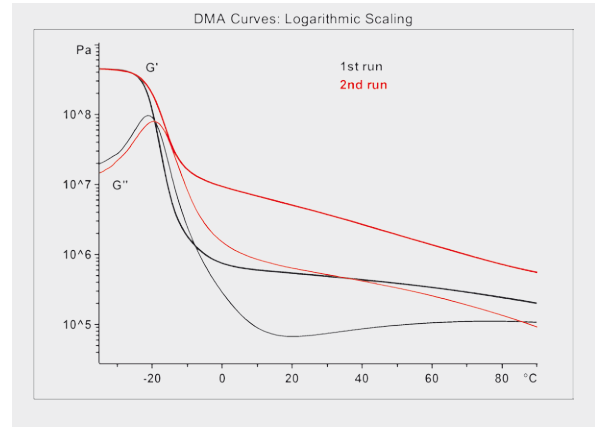
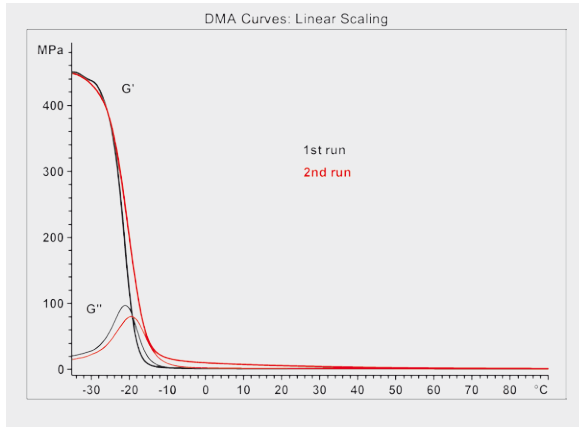
- ◆ C'est donc la température de l'échantillon qui doit être évaluée. Il s'agit d'ailleurs de la température d'évaluation définie par défaut dans le logiciel.



Vous trouverez des informations sur les températures de référence et d'échantillon DSC dans [UC 23/6] et [UC 24/11]. Les principaux problèmes pour l'ATG [UC 12/17] et la TMA sont similaires. Il faut faire particulièrement attention au moment d'exploiter les valeurs de début d'effet des échantillons de différentes tailles. Avec un tracé normalisé, la température de début d'effet du plus gros échantillon (doté d'une masse absolue ou d'une perte de longueur plus importante) apparaît se produire à plus haute température que l'échantillon plus petit. Le graphique montre des exemples de courbes d'ATG (à gauche) et de TMA (à droite) :



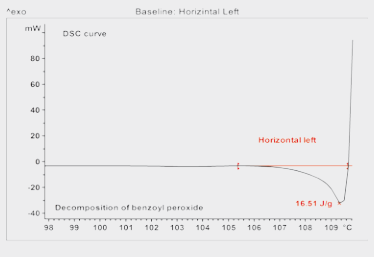
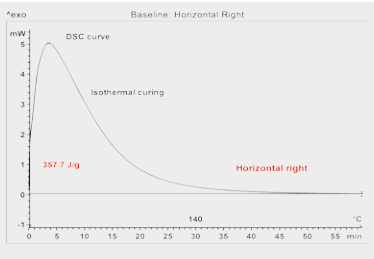
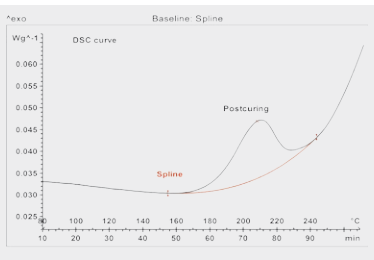
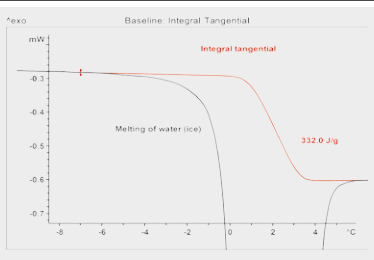
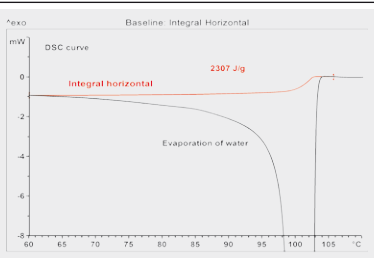
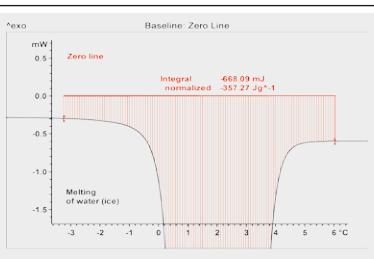
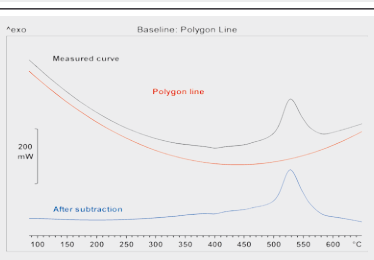
Le point essentiel des courbes de DMA est le comportement logarithmique du module, qui est le paramètre déterminé. La valeur du module varie de plusieurs décades lorsqu'un échantillon ramollit ; par conséquent le mieux est de tracer la courbe de façon logarithmique. Dans le cas contraire, de faibles effets (d'une décade par exemple) pourraient être non perçus par rapport à des effets plus importants (de 6 décades par exemple). Ce phénomène est illustré dans les deux graphiques ci-dessous, dont les courbes ont été tracées sur un axe y linéaire et un axe y logarithmique. Dans l'illustration de gauche, la post-polymérisation de l'échantillon passe inaperçue, tandis que dans l'illustration de droite, le changement subi par le module est bien visible. Reportez-vous au [UC 15/1].



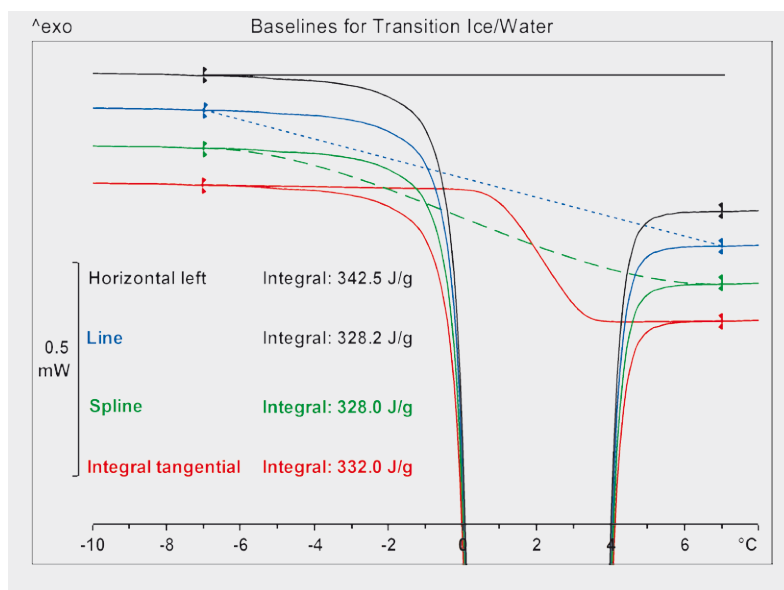
4.2 Lignes de base pour l'intégration des phénomènes en DSC

Il convient d'utiliser différents types de lignes de base pour l'intégration en fonction de la forme des courbes et des phénomènes à évaluer. Vous trouverez une explication complète de l'utilisation des différentes lignes de base dans [UC 25/1]. Le tableau ci-dessous présente certains exemples des lignes de base les plus courantes.

Type de ligne de base	Description	Applications	Exemple
Ligne	Il s'agit d'une ligne droite qui relie deux limites d'exploitation de la courbe de mesure.	Utilisée pour des réactions sans changement brusque de c_p qui affiche une augmentation constante de c_p ou une c_p constante. C'est la ligne de base utilisée par défaut.	
Tangente à gauche	Il s'agit d'une droite tangente à la courbe de mesure à la limite gauche de l'exploitation.	Intégration d'un pic de fusion sur une courbe suivie de la décomposition d'une substance.	
Tangente à droite	Il s'agit d'une droite tangente à la courbe à la limite droite d'exploitation.	Fusion de matériaux plastiques semi-cristallins, avec une forte variation c_p avant la plage de fusion.	

Type de ligne de base	Description	Applications	Exemple
Horizontale à gauche	Ligne horizontale passant par le point d'intersection de la courbe de mesure et de la limite gauche.	Intégration du pic lors de la décomposition de substances.	
Horizontale à droite	Ligne horizontale passant par le point d'intersection de la courbe de mesure et de la limite droite.	Réactions isothermes, détermination de pureté par DSC.	
Spline	La ligne de base Spline correspond à la forme d'une courbe d'une règle souple pliée à la main pour relier deux points donnés (appelée aussi « courbe de Bézier »). C'est la courbe représentative d'un polynôme d'ordre 2 déterminé à partir des tangentes aux limites d'exploitation. Cette ligne de base, convexe ou sigmoïdale, est fondée sur les tangentes à gauche et à droite.	Dans le cadre d'effets superposés.	
Intégrale tangentielle	Partant d'une ligne de base fictive, la ligne de base intégrale est calculée par itération. Le taux de conversion, calculé par intégration entre les limites d'exploitation, est rapporté à la courbe de mesure. Cette ligne de base, convexe ou sigmoïdale est fondée, comme la courbe Spline, sur les tangentes à gauche et à droite.	Échantillons avec des fonctions de température cp différentes avant et après l'effet thermique. Le type de ligne de base Ligne couperait probablement la courbe DSC et entraînerait, en fonction des limites choisies, des erreurs d'intégration trop importantes.	
Intégrale horizontale	Cette ligne de base, comme la ligne de base intégrale tangentielle, est calculée par itération. Le début et la fin de cette ligne de base sigmoïdale sont toujours horizontaux.	Échantillons avec de grandes variations de la capacité calorifique, p. ex. dans le cas d'évaporation ou de décomposition. Le type de ligne de base Ligne couperait probablement la courbe DSC et entraînerait, en fonction des limites choisies, des erreurs d'intégration trop importantes.	
Ligne zéro	Cette ligne est l'horizontale qui passe par l'origine. Elle nécessite la soustraction d'une courbe à blanc.	Détermination des enthalpies de transition, chaleur sensible comprise.	
Ligne polygonale	La ligne de base peut être déterminée par le tracé d'une courbe ou par une droite tracée à partir de points choisis séparément. La ligne polygonale est d'abord déduite de la courbe de mesure et le pic résultant intégré au moyen d'une ligne de base droite.	Pour des applications particulières. Il ne s'agit pas d'une ligne de base standard dans le logiciel ; elle nécessite l'option « mathématiques ».	

- ◆ Veillez à utiliser des lignes de base judicieuses et réalistes. Dans le cas contraire, elles risquent de couper les courbes de mesure, de s'arrêter en plein milieu ou de ne pas décrire le comportement physique sous-jacent de l'échantillon :



4.3 Exploitation des températures de différents phénomènes

Certains phénomènes peuvent être mesurés et exploités par DSC, ATG, TMA et DMA. Le tableau suivant présente la manière dont les températures de ces phénomènes sont habituellement exploitées en fonction de chaque technique. Les phénomènes propres à des techniques particulières (p. ex. relaxation bêta pour DMA) ne sont pas mentionnés dans ce tableau.

Températures	DSC	ATG	TMA	DMA
Fusion	Début d'effet des substances pures. Maximum du pic pour les polymères.	–	Début de la diminution de longueur.	Début de la diminution du module de conservation. Maximum local de la courbe du module de perte. Maximum local de la courbe tan delta.
Transition vitreuse	DIN, ASTM, Richardson, METTLER TOLEDO (consultez le manuel « Élastomères », Vol. 1, p 39 et suivantes.	–	Début de la diminution de longueur. Début de l'augmentation du CTE.	Début de la diminution du module de conservation. Maximum local de la courbe du module de perte. Maximum local de la courbe tan delta. DIN 65583
Cristallisation (froide)	Début. Sommet du pic.	–	Début de la diminution de longueur.	Début de l'augmentation du module. Maximum local de la courbe tan delta.
Décomposition (aussi oxydation)	Début de l'effet endo- ou exothermique. Début des effets pour les mesures d'OIT et d'OOT.	Début de la phase de perte de masse.	Apparition de bruit sur la courbe suivant les changements de dimension de l'échantillon.	Apparition d'une courbe de module bruitée.
Réactions chimiques	Sommet du pic.	Début de la phase de perte de masse	Début de l'augmentation du CTE. Début du bruit sur la courbe.	Début de l'augmentation du module de conservation.

4.3.1 Détermination de la température de transition vitreuse

De nombreux articles théoriques sont disponibles au sujet de la transition vitreuse. Vous trouverez ces articles dans :

- Connaissances théoriques sur la transition vitreuse : [UC 10/13] Partie 1 (principes élémentaires), [UC 11/8] Partie 2 (influence des charges, de la cristallinité, de la taille des molécules, de la réticulation, des plastifiants, etc.), web-séminaire sur la « Détermination de la température de transition vitreuse », www.mt.com/ta-ondemand.
- Transition vitreuse étudiée par DSC, TMA et DMA : [UC 17/1] Partie 1 (présentation), [UC 18/1] Partie 2 (détermination de la température de transition vitreuse).

Le tableau ci-dessous présente une vue d'ensemble des différentes techniques utilisées pour exploiter la transition vitreuse :

Technique	Avantages	Inconvénients	Remarques
DSC	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité d'utilisation. • Technique très répandue. De nombreuses méthodes normalisées sont disponibles. • Également adaptée aux matériaux de faible viscosité. • Aucune préparation spéciale des échantillons n'est nécessaire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Les échantillons contenant une charge (notamment s'ils sont étudiés à de faibles vitesses de chauffe ou de refroidissement) produisent seulement un petit saut sur la courbe du flux de chaleur. 	<ul style="list-style-type: none"> • Un bon transfert thermique entre le capteur et l'échantillon est requis. • Superposition possible avec d'autres effets, comme la relaxation ou l'évaporation.
DSC modulée	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation des effets reversing (transition vitreuse) et non reversing. • Il est possible d'étudier l'influence de la fréquence. • Aucune préparation spéciale spécifique des échantillons n'est nécessaire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Les mesures prennent en général plus de temps en raison des faibles vitesses de chauffe utilisées. 	<ul style="list-style-type: none"> • Un excellent transfert thermique entre le capteur et l'échantillon est requis.
TMA	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité de manipulation des échantillons. • Bons résultats, même à de faibles vitesses de chauffe. • Il est possible de mesurer des films très fins (ramollissement/pénétration). • Des méthodes normalisées sont disponibles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Les matériaux contenant une charge produisent seulement de faibles changements. Il est possible d'y pallier en utilisant le mode de flexion. • Superposition liée aux effets de relaxation : utilisez le second chauffage. 	<ul style="list-style-type: none"> • La transition vitreuse peut être mesurée comme une augmentation de la dimension de l'échantillon en dilatation ou un ramollissement via la pénétration de la sonde dans l'échantillon.
DMA	<ul style="list-style-type: none"> • Haute sensibilité de mesure de la transition vitreuse. • Des méthodes normalisées sont disponibles. • Plage de fréquence étendue. 	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de mesure relativement long en raison de la faible vitesse de chauffe. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requier une forme d'échantillon et un support adaptés. • La préparation des échantillons peut s'avérer consommatrice de temps.

La sensibilité à la transition vitreuse dépend du changement du signal mesuré. Les différentes techniques mesurent divers paramètres et offrent différents niveaux de sensibilité pour détecter la transition vitreuse :

Technique	Propriété étudiée	Facteur de changement au cours de la transition vitreuse
DSC	Chaleur spécifique	5 à 30 %
TMA	Coefficient de dilatation thermique	50 à 300 %
	Ramollissement	—
DMA	Module	1 à 3 décades



4.4 Interprétation des courbes

Le sujet de l'interprétation des courbes est trop complexe pour pouvoir être traité en profondeur dans ce petit manuel. Pour plus d'informations, nous vous recommandons de consulter le manuel « Thermal Analysis in Practice » et d'autres manuels sur différents matériaux. De très nombreux articles UserCom abordent aussi ce thème. Pour plus d'informations spécifiques à chaque instrument, veuillez consulter :

Courbes DSC : [UC 11/1], [UC 12/1], [UC 38/1], [UC 39/1], [UC 40/1].

Courbes ATG : [UC 13/1], [UC 38/1], [UC 39/1], [UC 41/1].

Courbes TMA : [UC 14/1], [UC 38/1], [UC 39/1], [UC 42/1].

Courbes DMA : [UC 15/1], [UC 16/1], [UC 38/1], [UC 39/1], [UC 43/1].

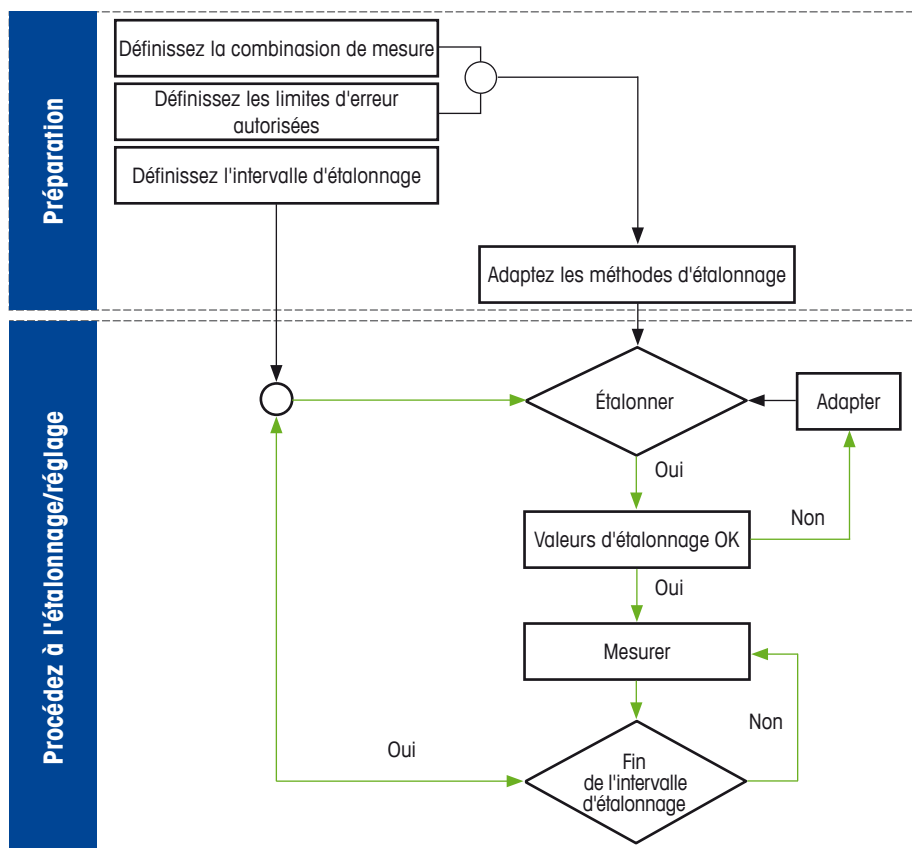
En outre, des cours d'apprentissage en ligne sont disponibles pour toutes les techniques : www.mt.com/ta-ettraining.

5 Étalonnage et réglage

5.1 Généralités

- ◆ L'étalonnage consiste à déterminer l'écart du résultat de mesure par rapport à la valeur de référence/standard (processus équivalent à une vérification).
- ◆ Le réglage, quant à lui, vise à adapter les paramètres de l'instrument après étalonnage.
- ◆ Faites attention à la certification de vos matériaux de référence : selon la procédure de test et l'état de la certification du fournisseur, il est possible que les substances soient uniquement certifiées pour des déterminations de pureté, de point de fusion, d'enthalpie de fusion, de module, etc.

Vous pouvez suivre la procédure suivante pour vérifier et améliorer le fonctionnement de vos instruments DSC, ATG, TMA et DMA :



La définition de la combinaison de mesures (zone bleue dans le schéma ci-dessus) peut être résumée comme suit :

- **Définissez la plage de température :**
la plage de température doit couvrir la plage de mesure ± 50 °C.
- **Définissez les vitesses de chauffe :**
vous devez utiliser la même vitesse de chauffe que dans les méthodes (10, 20 K/min...)
 - ◆ Quand le tau lag a été ajusté, vous pouvez utiliser n'importe quelle vitesse de chauffe pour réaliser des mesures, que cette vitesse ait été ajustée spécifiquement ou non. Un exemple est présenté ci-après.
- **Définissez l'atmosphère :**
réalisez les réglages en employant la même atmosphère que celle utilisée dans l'analyse/méthode (N₂, air...)
 - ◆ Le gaz utilisé influence le tau lag et l'enthalpie.
- **Définissez le type de creuset :**
réalisez les réglages en employant le même creuset que celui utilisé dans votre analyse/méthode (p. ex. Al 40 μ L, Al₂O₃ 70 μ L...)
 - ◆ Le creuset utilisé influence la température, le tau lag et l'enthalpie.

- **Définissez les limites d'erreur autorisées :**

les limites à définir dépendent de l'application. Les limites standard pour l'indium sont par exemple fixées à $\pm 0,3$ °C.

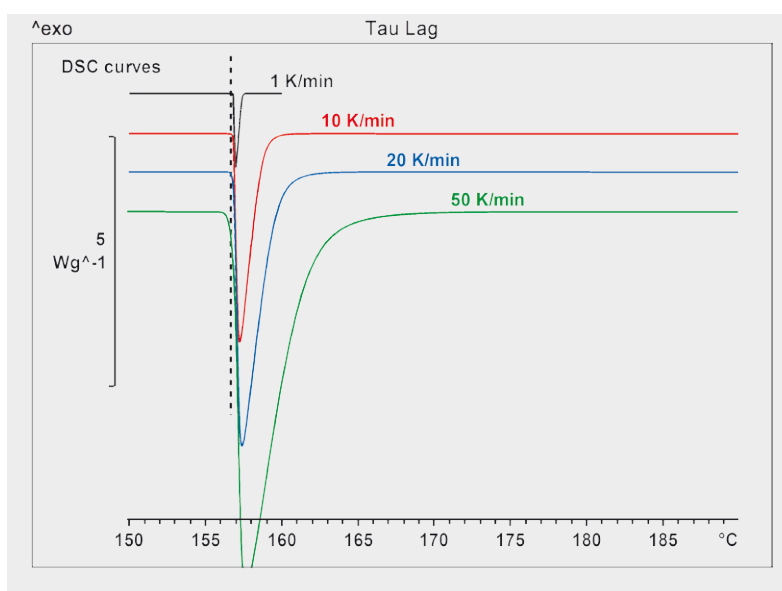
- ◆ Veillez à utiliser des limites réalistes : si vos substances ont un point de fusion pouvant être reproduit uniquement sur une plage de ± 2 °C (cas des polymères p. ex.), vous perdrez du temps à affiner le réglage de l'instrument inférieur ± 2 °C en procédant à une vérification de plage de $\pm 0,3$ °C pour l'indium.

- **Définissez le calendrier d'étalonnage**

Si vous utilisez un nouvel instrument ou un équipement inconnu, nous vous recommandons de procéder à une vérification hebdomadaire. Une fois que vous avez la certitude que l'instrument ne dérive pas au fil du temps, vous pouvez espacer les vérifications toutes les 2 ou 3 semaines.

- ◆ Réglez l'instrument seulement en cas d'erreur relevée lors de la vérification ! (Assurez-vous, par ailleurs, de recommencer la vérification erronée avec un nouvel échantillon d'indium/zinc).
- ◆ Vous pouvez suivre la dérive à long terme de l'instrument en recueillant les données de vérification accumulées dans une feuille de calcul ou à l'aide de la fonction contrôle qualité du logiciel STAR^e.
- ◆ Une vérification avec de l'indium dure seulement 6 minutes ; la pastille d'indium peut être réutilisée jusqu'à 25 fois dans le cadre de vérifications normales.

- ◆ Si le tau lag est correctement réglé, le même point de fusion sera obtenu à toutes les vitesses de chauffe :



Voici quelques conseils de réglage d'ordre général :

- Mettez l'instrument sous tension, activez toutes les options de refroidissement et laissez-le se stabiliser pendant au moins deux heures avant de procéder aux vérifications.
- N'utilisez pas les données issues de la première fusion d'une pastille neuve d'indium (1er chauffage), utilisez les données provenant des chauffages suivants (jusqu'à 25).
- Le réglage sera plus précis si les échantillons de référence sont positionnés à la main et non par le passeur d'échantillons.

- ◆ C'est à l'utilisateur d'indiquer les seuils de tolérance !

Vous trouverez de plus amples informations sur l'étalonnage et le réglage dans le web-séminaire « Étalonnage et réglage en analyse thermique », ainsi que dans [UC 6/1]. Vous trouverez des informations détaillées sur les algorithmes utilisés dans le logiciel au chapitre 8 du manuel de l'utilisateur du logiciel STAR^e.

5.1.1 Substances d'étalonnage

Le tableau suivant présente les substances de référence fréquemment utilisées pour l'étalonnage des instruments DSC, ATG, TGA/DSC, TMA et DMA :

Substance	Température [°C]	Enthalpie [J/g]	Effet	Remarques
n-Octane (C ₈ H ₁₈)	-56,8	180,0	fusion	Creuset hermétiquement scellé : tenez compte de l'évaporation éventuelle.
Eau (H ₂ O)	0,0	335,0	fusion	Creuset hermétiquement scellé : tenez compte de l'évaporation éventuelle.
Gallium (Ga)	29,8	79,9	fusion	Forme des alliages, température de fusion très basse.
Salicylate de phényle	41,7	90	fusion	Utilisable une seule fois.
Indium (In)	156,6	28,6	fusion	Possède des propriétés quasi idéales.
Étain (Sn)	231,9	60,4	fusion	S'oxyde, phénomène prononcé de surfusion.
Plomb (Pb)	327,5	24,7	fusion	S'oxyde.
Zinc (Zn)	419,5	107,5	fusion	S'oxyde.
Aluminium (Al)	660,3	398,1	fusion	Oxydation mineure.
Argent (Ag)	961,9	104,8	fusion	S'oxyde.
Or (Au)	1064,4	64,5	fusion	Forte tension superficielle : forme des sphères, difficile de mesurer l'enthalpie une seconde fois. Très proche de la température maximale de la TGA/DSC 1 100 °C.
Palladium (Pd)	1554,0	162	fusion	Très proche de la température maximale de la TGA/DSC 1 600 °C.
Isatherm	144,5	N/A	Curie	Dépend beaucoup de la composition ; les températures varient légèrement entre chaque lot : consultez le certificat.
Nickel (Ni)	354,4	N/A	Curie	Dépend beaucoup de la composition ; les températures varient légèrement entre chaque lot : consultez le certificat.
Trafoperm	754,3	N/A	Curie	Dépend beaucoup de la composition ; les températures varient légèrement entre chaque lot : consultez le certificat.

- ◆ Vous pouvez obtenir des substances de référence homologuées auprès du Laboratory of the Government Chemist (LGC) au Royaume-Uni, du National Institute of Standards and Technology (NIST) aux États-Unis et du Physikalische Technische Bundesanstalt (PTB) en Allemagne. Vous trouverez une description des étalons de référence dans [UC 24/9] et dans [UC 9/1] (basses températures).

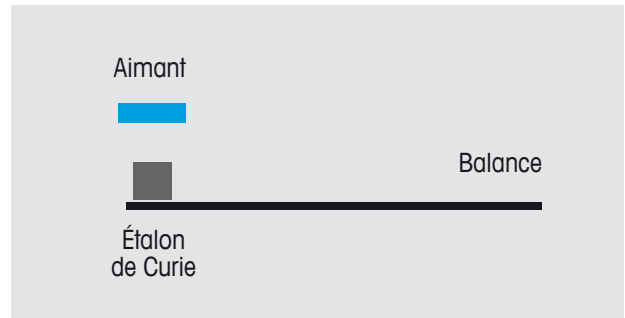
5.2 Réglages spéciaux des instruments spécifiques

5.2.1 Réglage pour ATG à l'aide du point de Curie

L'effet Curie est utilisé pour régler la température des instruments ATG qui ne possèdent pas de sonde de température en contact avec le capteur.

Les matériaux qui présentent une transition de Curie sont ferromagnétiques à des températures inférieures au point de Curie : ils sont attirés par un aimant (rouge sur l'image) et apparaissent donc plus légers si l'aimant est situé au-dessus du bras de la balance.

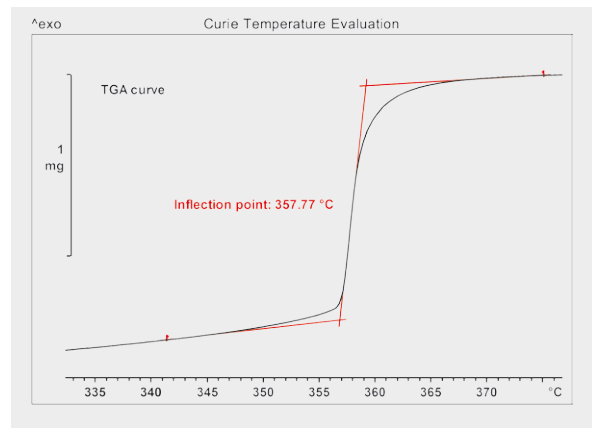
À mesure que la température augmente, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition de phase et perdent leur aimantation : il est alors possible de mesurer leur masse réelle.



Le point de Curie est exploité à l'aide du point d'inflexion. Cette méthode permet de déterminer la température indépendamment de l'opérateur.

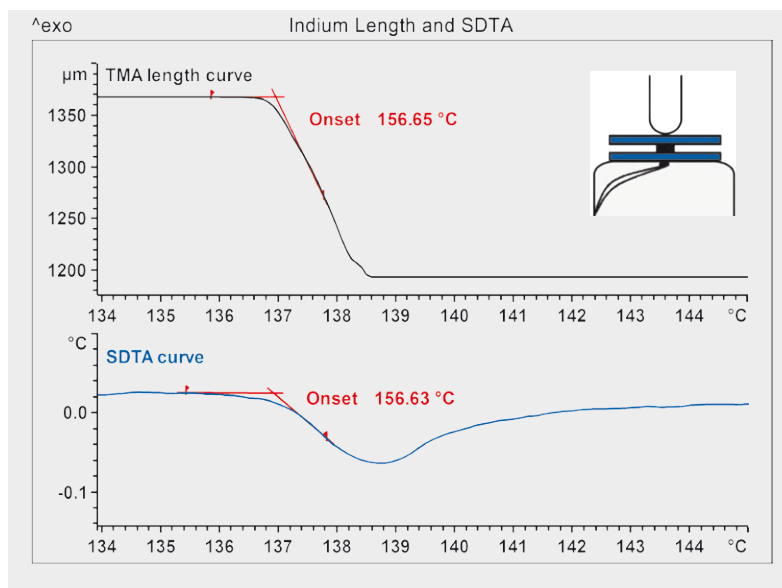
Par ailleurs, le point d'inflexion correspond au point de Curie mesuré par DSC.

- ◆ Les températures de Curie des matériaux peuvent varier légèrement d'un lot à un autre.



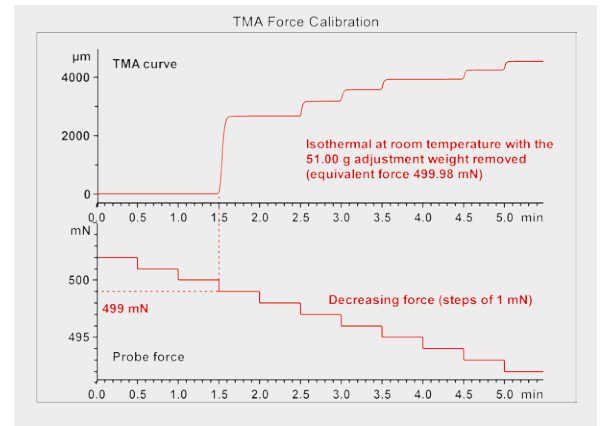
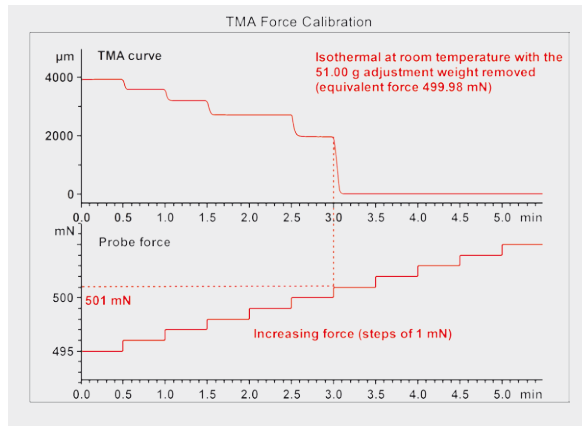
5.2.2 Étalonnages et réglages propres à la TMA et DMA

Les réglages de température des instruments de TMA peuvent être réalisés à l'aide du signal de température (SDTA) ou de la longueur de l'échantillon. Dans l'exemple ci-dessous, une pastille d'indium est analysée à mesure qu'elle ramollit au cours de la fusion :



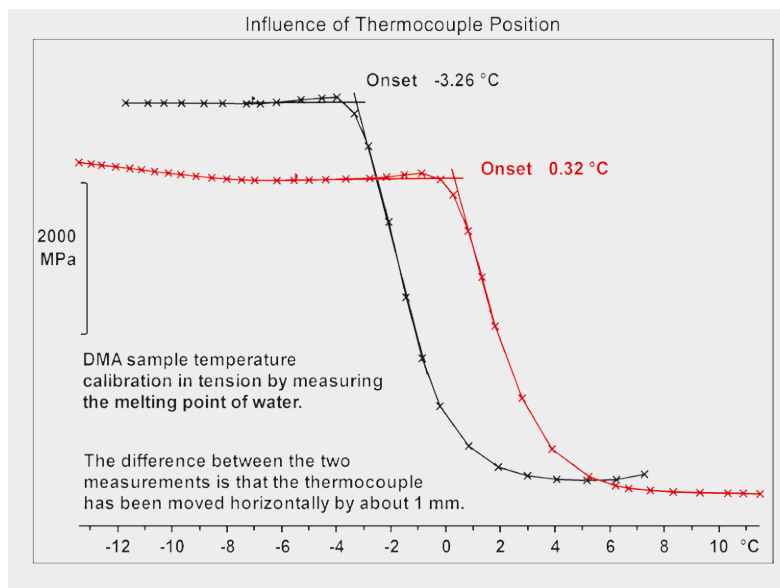
Étalonnage de la force TMA conformément à la norme ASTM E 2206-02 [UC 27/20] :

Augmentez la puissance du générateur de force progressivement pour trouver le point zéro lorsque la sonde touche le support d'échantillon et le point auquel elle se détache du support :



Position du thermocouple pour les réglages des instruments TMA et DMA :

L'illustration ci-dessous présente l'effet provoqué par le déplacement du thermocouple après avoir réglé la température d'un instrument TMA ou DMA. La courbe rouge est la courbe d'étalonnage de l'eau ; la courbe noire représente la même mesure, réalisée après avoir déplacé le thermocouple d'environ 1 mm. La différence de température est supérieure à 3,5 °C.



Étalonnage de la température par PTFE

La mesure du PTFE offre une vérification simple et rapide de la température des instruments DMA. Le PTFE peut être utilisé pour tous les modes de déformation, car il est vendu sous forme de barres ou de films. Le PTFE possède plusieurs températures de transition distinctes à -97 °C, 19 °C et 30 °C (ces deux dernières ne peuvent pas toujours être réglées en DMA), 127 °C et 327 °C (fusion, ne pas les utiliser pour la tension, la flexion, etc.). Vous pouvez donc vérifier rapidement toute la plage de température DMA afin de régler l'instrument en une seule mesure. Consultez également le manuel « Thermoplastiques », p 114 et suivantes. (www.mt.com/fa-handbooks)

6 Pour plus d'informations

Pour plus d'informations

METTLER TOLEDO vous apporte une aide précieuse pour vous tenir informés des nouveaux développements et approfondir vos connaissances, ainsi que votre expertise.

Actualités sur l'analyse thermique

Vous aide à vous tenir informés des derniers développements, événements et applications.

► www.mt.com/ta-news

Guides

Rédigés à l'intention des utilisateurs de l'analyse thermique, ces manuels contiennent des informations élémentaires, théoriques et pratiques, des tableaux utiles de propriétés des matériaux et de nombreuses applications intéressantes.

► www.mt.com/ta-handbooks

Didacticiel

Avec vingt-deux exemples d'application triés sur le volet et les substances d'essai correspondantes, le manuel de travaux pratiques offre une excellente introduction aux techniques d'analyse thermique et convient parfaitement à l'autoformation.

► www.mt.com/ta-handbooks

Fonction	Référence
Travaux pratiques (manuel seul)	30281946
Travaux pratiques (manuel et échantillons)	30249170

Vidéos

Vos vidéos techniques expliquent des sujets complexes liés à l'instrumentation d'analyse thermique et au logiciel STAR[®], tels que la préparation d'échantillons, l'installation, la création d'expériences ou l'exploitation des résultats d'analyse.

► www.mt.com/ta-videos

UserCom

Très prisé de nos clients, ce magazine technique semestriel réunit des articles rédigés par des utilisateurs et des spécialistes dans différents domaines.

► www.mt.com/ta-usercoms

Applications

Si vous avez une question précise concernant une application, vous pouvez trouver la réponse dans la base de données d'applications.

► www.mt.com/ta-applications

Web-séminaires

Nous proposons des séminaires sur le Web (web-séminaires) sur différents sujets. À l'issue de la présentation, vous aurez l'occasion de discuter avec des spécialistes ou d'autres participants.

► www.mt.com/ta-webinars (en direct)

► www.mt.com/ta-ondemand (à la demande)

Formation

La formation reste l'un des moyens d'apprentissage les plus efficaces.

Nos formations destinées aux utilisateurs vous aideront à tirer le meilleur parti de votre équipement. Nous proposons tout un éventail de cours théoriques et pratiques d'une journée dont l'objectif est de vous familiariser avec nos systèmes d'analyse thermique et leurs applications.

► www.mt.com/ta-training (en classe)

► www.mt.com/ta-ettraining (en ligne)

Index alphabétique

A		
exactitude	9, 11, 16, 29, 30	
échantillon ATG	15	
ajustement ou réglage	8, 11, 39, 40, 42	
Modèle de cinétique libre avancé (AMFK)	30	
validation de méthode analytique	11	
dispositif de mors	12, 18	
B		
ligne de base	11, 21, 27, 31, 32, 34, 36	
blanc ou courbe à blanc	24	
C		
étalonnage	39	
substances d'étalonnage	41	
capacité	8, 14, 25, 26, 28, 29, 35, 38	
certifié	39	
produit certifié	41	
réaction chimique	16, 22, 27, 37	
mors	12, 16, 18	
courbes au refroidissement	25	
vitesse de refroidissement	21, 22, 28, 37	
creuset	9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 26, 30, 39, 41	
crystallisation	8, 24, 25, 32, 33, 36	
point de Curie	42	
Présentation des courbes	33	
D		
décomposition	37	
échantillon DMA	16	
échantillon DSC	13	
E		
température de fin	21	
analyse des gaz émis	32	
matériaux exothermiques	14	
visualisation des étapes de l'expérience	9	
matériaux explosifs	14, 15	
F		
calorimétrie ultra-rapide	28	
Flash DSC	28	
fibres	14, 15, 17, 18, 19	
film	14, 15, 17, 18, 19, 28, 37, 43	
mousse	15, 24	
étalonnage de la force	43	
G		
gaz	23	
échange gazeux	23	
transition vitreuse	8, 16, 18, 19, 22, 24, 25, 36, 37, 38	
H		
vitesse de chauffe ...	1, 13, 21, 22, 24, 26, 27, 29, 31, 37, 39, 40	
I		
test inter laboratoires	11	
étalons internationaux	11	
K		
cinétiques	30	
L		
liquide	14, 15, 17, 19, 26	
M		
incertitude de mesure	10	
moyenne pression	17	
fusion	36	
paramètres de la méthode	11, 21, 24	
validation de la méthode	11	
masse minimale ou pesée minimale	11, 15	
modèle de cinétique libre (MFK)	30	
N		
cinétique d'ordre n	30	
O		
effets superposés	22, 27, 28	
oxydation	18, 23, 32, 37, 41	
P		
poudre	14, 15, 17	
précision	9, 11	
creuset haute pression	17, 18, 26	
propagation de l'incertitude	11	
R		
creuset référence	14, 26, 30	
courbes références	24	
ré-organisation	22, 25, 27	
résolution	26	

S

quantité d'échantillon	13, 15
géométrie d'échantillon.....	16, 18, 19, 37
préparation de l'échantillon.....	9, 12, 14, 15, 16, 19, 37
taille de l'échantillon.....	13, 15, 16, 27, 31
sensibilité.....	26
temps de stabilisation	21
ajustements spéciaux.....	42
chaleur spécifique.....	8, 28, 29, 30
rigidité	16, 20
support.....	16, 18, 43

T

gradient de température.....	12, 22
DSC module ou TMDSC	28
plage de température	16, 18, 21, 24, 29, 39, 43
histoire thermomécanique.....	25
mesure TMA	18, 24
échantillon TMA	16
justesse	9

Liste des fascicules METTLER TOLEDO traitant de l'Analyse Thermique

Les fascicules ci-dessous sont disponibles et peuvent être achetés :

► www.mt.com/ta-handbooks

Introductory handbooks	Language	Order number	Details
Thermal Analysis in Practice Volume 1 Fundamental Aspects (327 pages)	English	51725244	
Thermal Analysis in Practice Volume 2 Tips and Hints (48 pages)	English	30306885	
	German	30315767	
	French	30315768	
	Italian	30353357	
	Russian	30315769	
	Japanese	30315900	
Thermal Analysis in Practice Volume 3 Tutorial Examples (86 pages)	English	30281946	Handbook and Tutorial samples 30249170
Validation in Thermal Analysis A Guide (232 pages)	English	51725141	
Applications handbooks	Language	Order number	Details
Thermal Analysis of Elastomers Volumes 1 and 2 Collected Applications (275 pages)	English	51725061	Volumes 1 and 2
		51725057	Volume 1
		51725058	Volume 2
Thermal Analysis of Thermoplastics Collected Applications (150 pages)	English	51725002	
Thermal Analysis of Thermosets Volumes 1 and 2 Collected Applications (315 pages)	English	51725069	Volumes 1 and 2
		51725067	Volume 1
		51725068	Volume 2
Thermal Analysis of Pharmaceuticals Collected Applications (100 pages)	English	51725006	
Thermal Analysis of Food Collected Applications (65 pages)	English	51725004	
Evolved Gas Analysis Selected Applications (65 pages)	English	51725056	
Thermal Analysis of Polymers Selected Applications (40 pages)	English	30076210	
		30076211	
		30076212	
		30076213	
		30076214	
		30076215	

www.mt.com/ta-news

Pour plus d'informations

Mettler-Toledo GmbH, Analytical
Sonnenbergstrasse 74
CH-8603 Schwerzenbach, Suisse
Phone +41-44 806 77 11
Fax +41-44 806 72 60
Internet www.mt.com

Sous réserve de modifications techniques
© 03/2016 Mettler-Toledo GmbH, 30315768
Marketing MatChar / MarCom Analytical