

Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques

Pierre LE PARLOUËR* et Bernard LEGENDRE**

Résumé

L'article fait le point sur la disponibilité et les travaux qui sont menés dans le domaine des matériaux de référence pour les techniques de calorimétrie et d'analyse thermique. Les méthodes de mesure calorimétriques sont largement répandues dans les laboratoires d'analyse physico-chimique et permettent en particulier de caractériser le comportement thermique des matériaux, de déterminer les paramètres thermodynamiques comme les températures et les chaleurs latentes de changement d'état (fusion, cristallisation, sublimation, évaporation,...), les enthalpies de réaction, la capacité calorifique,... Comme tout appareil de mesure, un analyseur thermique ou un calorimètre doit être étalonné en température et en énergie avec l'aide de matériaux de référence. Alors que les principaux fournisseurs dans le domaine sont historiquement le NBS américain (aujourd'hui le NIST) et la société anglaise LGC, aujourd'hui l'élaboration et la certification de matériaux de référence pour les méthodes d'analyse thermique et de calorimétrie connaissent un vif regain d'intérêt. Le PTB allemand a introduit récemment sur le marché différents matériaux de référence, et un projet de développement est en cours au Japon. C'est dans ce contexte que le BNM a commandé une étude destinée à faire le point sur besoins en matériaux de référence dans le domaine calorimétrique et à entreprendre des expérimentations préliminaires qui ont été réalisées dans le laboratoire du Professeur Bernard Legendre à l'Université de Paris-Sud, en relation avec Jean-Rémy Filtz et Bruno Hay (BNM-LNE).

* Therm@lConsulting, 35 Chemin de Crépieux, 69300 Caluire, France, leparlouer@thermalconsulting.com.

** Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique, EA 401, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, Rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France.

Abstract

The paper describes the availability and the works that are performed in the field of reference materials dedicated to the thermal analysis and calorimetric techniques. The methods of calorimetric determination are widely used in the analytical laboratories and especially enable to characterize the thermal behaviour of materials, to measure the thermodynamical parameters such as the temperatures and latent heats of phase change (melting, crystallisation, sublimation, vaporisation, ...), the enthalpies of reaction, the heat capacity, ... As for any analytical instrument, a thermal analyzer or a calorimeter has to be calibrated according to temperature and heat using reference materials. When the main providers in the field historically are the american NBS (today NIST) and the british LGC company, the elaboration and certification of reference materials for thermal analysis and calorimetry are gaining interest. The german PTB has recently introduced on the market different reference materials for the calorimetric technique and there is also a japanese project in the field. According to this situation, the BNM has ordered a study to investigate on the needs of reference materials for the calorimetric field and start preliminary experimental investigations in the laboratory of Professor Bernard Legendre at the Paris-Sud University, in collaboration with Jean Rémy Filtz and Bruno Hay (BNM-LNE).

1. Préambule

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physico-chimique, pour des finalités de recherche ou de contrôle qualité. Moins

connues que les techniques chromatographiques ou spectroscopiques, les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie se sont beaucoup développées durant ces dernières vingt années grâce à l'apparition d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires, plus rapides et plus faciles à utiliser du fait des développements de l'électronique et de l'informatique.

En permettant la caractérisation du comportement thermique des matériaux, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques de la transformation ou de la réaction, ces techniques ont à présent leur place à part entière dans les laboratoires universitaires, les laboratoires publics et privés, les laboratoires industriels de recherche et de contrôle.

La France, de par son histoire scientifique, a contribué très largement au développement et à la diffusion de ces techniques dans le monde.

Il suffit simplement de mentionner les travaux de Berthelot en calorimétrie. Son calorimètre à glace reste la référence dans le domaine.

On peut aussi citer les travaux de Le Chatelier pour l'élaboration des premiers thermocouples. Le thermocouple est l'élément de base pour la réalisation du capteur de l'analyseur.

Enfin, après la seconde guerre mondiale, Calvet à l'Université de Marseille a mis au point un calorimètre moderne qui est aujourd'hui une référence dans le monde entier. Sous son impulsion, un centre de calorimétrie a vu le jour dans cette ville.

Comme tout appareil de mesure, un analyseur thermique ou un calorimètre doit être étalonné en température et en énergie.

Ces deux types d'étalonnage font appel à des matériaux de référence.

Seul sur ce marché pendant très longtemps, le NIST (ex NBS) a abandonné la commercialisation de la majorité des matériaux de référence dans ce domaine, pour aujourd'hui s'y intéresser à nouveau.

La société anglaise LGC s'est mise sur ce marché depuis quelques années avec une gamme limitée de produits, avec l'appui d'un laboratoire suédois de l'université d'Oslo.

Le laboratoire allemand du PTB est très dynamique sur le sujet depuis quelques années et s'apprête à commercialiser différents matériaux de référence pour les mesures calorimétriques. Une littérature abondante, en relation avec le groupe allemand d'analyse thermique, GEFTA, existe sur les travaux effectués.

Au Japon, un programme de mise sur le marché de matériaux de référence pour les mesures calorimétriques est sur le point d'aboutir.

Après avoir connu une période très creuse, l'élaboration et la certification de matériaux de référence pour les méthodes d'analyse thermique et de calorimétrie connaissent un vif regain d'intérêt. Les groupes d'analyse thermique ont depuis quelques années attirer l'attention sur le manque de matériaux de référence dans ce domaine, en particulier pour les mesures à haute température. Ces appels semblent avoir été entendus. Il s'agit à présent pour les laboratoires intéressés dans ces études de se positionner et de présenter leur offre.

L'étude commandée par le BNM-LNE est particulièrement destinée à faire le point sur les matériaux de référence existant dans le domaine et leurs disponibilités, les laboratoires engagés dans ces études, les techniques calorimétriques utilisées, les matériaux de référence étudiés. Les expérimentations seront réalisées dans le laboratoire du Professeur Bernard Legendre à l'Université Paris-Sud, Faculté de Pharmacie de Chateaufort-Malabry, en relation avec Jean Rémy Filtz et Bruno Hay (BNM-LNE).

2. Analyse thermique et calorimétrie

L'analyse thermique et la calorimétrie regroupent différentes techniques qui sont généralement classées en quatre grandes familles :

- l'analyse thermique différentielle (ATD) ;
- la calorimétrie, avec en particulier la calorimétrie différentielle programmée (DSC) ;
- la thermogravimétrie (ATG) ;
- la dilatométrie, avec en particulier l'analyse thermomécanique (TMA).

La température est le paramètre essentiel pour chacune des méthodes. Avec chacune des méthodes, le comportement du matériau est analysé au chauffage ou au refroidissement.

Selon la technique utilisée, l'information suivante est obtenue :

- **l'analyse thermique différentielle** indique à quelle température se transforme ou réagit le matériau : température de fusion, de cristallisation, de changement de phase, de décomposition, d'oxydation, de réduction ...

L'ATD a été la première technique utilisée dans ce domaine, en particulier pour la caractérisation des minéraux, céramiques, métaux et alliages,...

Elle est aujourd'hui plus particulièrement employée pour la caractérisation des matériaux à haute et très haute température jusqu'à 2 400 °C. Le capteur est constitué de thermocouples dont la nature varie selon la gamme de température de l'appareil.

- la **calorimétrie** mesure la chaleur (endothermi-

que ou exothermique) associée à la transformation ou à la réaction.

La **calorimétrie différentielle programmée**, en plus de la chaleur mesurée, détermine la température de la transformation comme l'ATD.

Cette méthode est aujourd'hui la plus populaire et la plus répandue dans le monde.

Bien que limitée en gamme de température (maximum 800 °C), elle a trouvé de grands domaines d'applications dans l'industrie des polymères, de la chimie organique et pharmaceutique, des produits pétroliers et à présent de plus en plus dans l'industrie alimentaire.

Le capteur est constitué de thermocouples traditionnels ou déposés sur supports, de résistances platine, de semi-conducteurs.

C'est l'outil idéal pour la mesure des paramètres thermodynamiques : enthalpie, chaleur spécifique, paramètres cinétiques.

- la **thermogravimétrie** mesure la variation de masse du matériau en fonction de la température. L'échantillon disposé dans un four est suspendu à une balance qui est le capteur dans cette technique.

La majorité des appareils commerciaux associe à la balance un capteur ATD. Cette combinaison permet une mesure simultanée de la variation de masse et la détermination des températures correspondantes de transformation.

Les domaines d'applications sont identiques à ceux de l'ATD, avec des gammes de température équivalentes.

- la **dilatométrie** mesure la variation de longueur du matériau en fonction de la température. L'échantillon disposé dans un four est rattaché à un capteur de déplacement.

La dilatométrie est plus particulièrement destinée à mesurer les coefficients de dilatation des produits métalliques, céramiques, plastiques, ... La méthode est applicable jusqu'à 2 400 °C.

L'**analyseur thermomécanique** constitue une version moderne de dilatométrie, qui permet de soumettre le matériau à différentes contraintes (traction, pénétration, compression, ...).

Cette technique est très populaire pour la caractérisation des produits polymères, composites, fibres, ...

3. Le point sur les matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique

Comme toute technique d'analyse, les techniques d'analyse thermique nécessitent l'utilisation de matériaux de référence pour l'étalonnage des capteurs.

Ces étalonnages sont de différents types selon les techniques :

- ATD/DSC : étalonnages en température et en énergie ;
- Thermogravimétrie : étalonnage en température et en variation de masse ;
- Dilatométrie /TMA : étalonnage en température et en variation de longueur.

Dans cet article, on se limitera aux matériaux de référence pour les techniques ATD et DSC, ainsi que calorimétries.

Dans un article récent *Thermochimica Acta* 331 (1999) 93-204 intitulé « *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis* », R. Sabbah (France), An Xu-Wu (Chine), J. S. Chickos (Etats-Unis d'Amérique), M. L. Planas Leitao (Portugal), M. V. Roux (Espagne) et L. A. Torres (Mexique) ont produit une étude bibliographique très exhaustive des matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie.

Ce document de plus de 100 pages fait suite aux travaux du groupe de travail « Thermochimie » de l'association ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) qui fait partie de l'IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*).

L'article détaille en particulier les matériaux de référence pour la mesure de chaleur spécifique, les enthalpies de changement de phase (fusion, transition, sublimation et vaporisation), ainsi que les enthalpies de réaction et de combustion.

Pour qu'un matériau puisse être considéré comme matériau de référence, différentes conditions doivent être respectées :

- être aisément disponible à l'état pur ;
- être stable, non hygroscopique ;
- ne pas être volatil ;
- avoir une forme adaptable à l'expérience ;
- ne pas être corrosif ou agressif physiologiquement ;
- ne pas réagir avec le creuset expérimental.

L'article signale aussi que l'activité d'élaboration des matériaux de référence calorimétrique a été peu soutenue pendant ces dernières trente années.

Pour les matériaux métalliques et inorganiques de référence, l'article recense les éléments suivants :

3.1. Matériaux de référence pour les mesures de chaleur spécifique

La figure 1 fournit les matériaux de référence recommandés pour la mesure de chaleur spécifique.

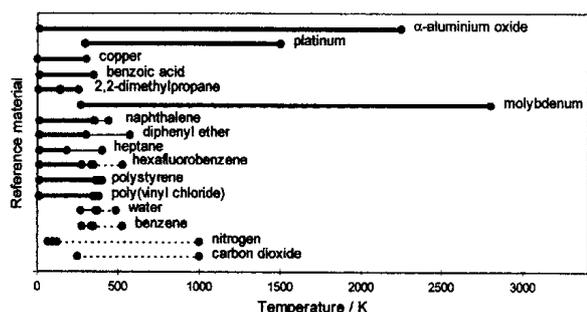


Fig. 1. – Matériaux de référence recommandés pour la mesure de chaleur spécifique.

L'oxyde d'aluminium ou saphir est le matériau de référence le plus connu pour la détermination de la chaleur spécifique et est certifié sur la gamme de température 10 K à 2 250 K.

Parmi les métaux, des travaux ont été réalisés sur le platine (298,15 K à 1 500 K), le cuivre (1 K à 300 K) et le molybdène (jusqu'à 2 800 K). Des travaux ont aussi été réalisés sur le tungstène.

3.2. Matériaux de référence pour la mesure des enthalpies de changement de phase

Le tableau 1 fournit la liste des matériaux de référence recommandés pour la mesure des enthalpies de changement de phase :

Dans le tableau 1 apparaît la classification de type primaire, secondaire, voire tertiaire. Le niveau primaire correspond à une certification utilisant deux mesures adiabatiques indépendantes validées avec une mesure DSC. Pour le niveau secondaire, une seule mesure de type adiabatique est requise validée par une mesure DSC. Pour le niveau tertiaire, il n'existe pas de mesure calorimétrique adiabatique.

Avec les métaux recommandés (mercure, gallium, indium, étain, bismuth, zinc, aluminium) une gamme de température allant de 230 K à 930 K est couverte.

4. Point sur la disponibilité des matériaux de référence

La production et la commercialisation de matériaux

Tableau 1

Matériaux de référence recommandés pour la mesure de l'enthalpie de changement de phase.

A summary of the melting (*M*), freezing (*F*), triple point (*T*) and transition temperatures (*T_{tr}*) of recommended reference materials

Substance	Transition temperature (K)	Phase change (K)	Classification
<i>Metals</i>			
Mercury		234.32 (<i>T</i>)	Primary
Gallium		302.91 (<i>M</i>)	Secondary
Indium		429.75 (<i>F</i>)	Primary
Tin		505.08 (<i>F</i>)	Primary
Bismuth		544.55 (<i>M</i>)	Secondary
Zinc		692.68 (<i>F</i>)	Secondary
Aluminium		933.47 (<i>F</i>)	Secondary
<i>Inorganic substances</i>			
Sodium nitrate	549	580 (<i>M</i>)	Tertiary
Lithium sulfate	851.43		Secondary
<i>Organic substances</i>			
2-Methylbutane		113.37 (<i>M</i>)	Primary
2-Methyl-1,3-butadiene		127.27 (<i>T</i>)	Secondary
Pentane		143.48 (<i>T</i>)	Primary
2,2,4-Trimethylpentane		165.80 (<i>T</i>)	Secondary
Cyclopentane	122.38, 138.06	179.72 (<i>T</i>)	Primary
Heptane		182.60 (<i>T</i>)	Primary
1,3-Difluorobenzene	187.3	204.08 (<i>T</i>)	Secondary
2,2-Dimethylpropane	140.51	256.76 (<i>T</i>)	Secondary
Hexafluorobenzene		278.30 (<i>T</i>)	Primary
Cyclohexane	186.25	279.81 (<i>T</i>)	Primary
Diphenyl ether		300.01 (<i>T</i>)	Tertiary
Biphenyl		342.08 (<i>T</i>)	Primary
Naphthalene		353.35 (<i>T</i>)	Primary
Benzil		367.97 (<i>T</i>)	Secondary
Acetanilide		387.48 (<i>T</i>)	Secondary
Benzoic acid		395.50 (<i>T</i>)	Secondary
Diphenylacetic acid		420.41 (<i>T</i>)	Secondary
Triphenylene		471.02 (<i>T</i>)	Secondary
Hexachlorobenzene		501.83 (<i>T</i>)	Tertiary
Perylene		551.25 (<i>T</i>)	Secondary

de référence se limitent aujourd'hui principalement à trois entités distinctes :

- Le **NIST** (*National Institute of Standards and Technology*), anciennement **NBS** (*National Bureau of Standards*), commercialise depuis plus d'une vingtaine d'années différents matériaux de référence en association avec l'organisation ICTAC (*International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry*) ;
- Le **LGC** (*Laboratory of the Government Chemist*), émanation commerciale du NPL (*National Physical Laboratory*), propose depuis une dizaine d'années différents matériaux de référence pour l'étalonnage des DSC ;
- Le **PTB** (*Physikalisch Technische Bundesanstalt*) très récemment s'est positionné pour la commercialisation des matériaux de référence, à destination des appareils DSC en collaboration avec l'association allemande GEFTA.

5. Laboratoires engagés dans un programme

Les laboratoires engagés dans le développement et la certification de matériaux de référence pour les méthodes calorimétriques sont peu nombreux dans le monde. Ils sont ci-dessous énumérés selon leur ancienneté dans leur activité.

5.1. NIST (Etats-Unis d'Amérique)

Le NIST s'est intéressé très tôt aux besoins des laboratoires pour l'étalonnage des appareils de type ATD et surtout DSC.

L'instrumentation de type ATD s'est beaucoup développée dans les années 50, mais c'est surtout l'apparition de la technique DSC dans les années 70 qui a donné un élan à ces techniques.

En septembre 1965, est créée à Aberdeen (Ecosse) l'association ICTA (*International Confederation for Thermal Analysis*) à l'occasion de la première rencontre internationale des différentes associations nationales d'analyse thermique et de calorimétrie.

Le besoin en matériaux de référence est déjà présent, et parmi les membres fondateurs de l'ICTA, un groupe de travail avec H.G. McAdie (Canada, aujourd'hui trésorier de l'ICTAC), P.D. Garn et O. Menis (Etats-Unis d'Amérique) est constitué pour établir une collaboration avec le NBS.

Une première sélection de substances est réalisée par le groupe de l'ICTA, et des échantillons sont envoyés dans les laboratoires du monde entier pour réaliser des tests inter-laboratoires sur des appareils de type ATD.

Le but de l'opération est d'obtenir des substances pour réaliser l'étalonnage en température des appareils ATD.

L'ensemble des résultats obtenus a permis de réaliser différents lots de substances et le NIST a été chargé de leur commercialisation sous les références :

- SRM 758 : nitrate de potassium, indium, étain, perchlorate de potassium, sulfate d'argent ;
- SRM 759 : perchlorate de potassium, sulfate d'argent, quartz, sulfate de potassium, chromate de potassium ;
- SRM 760 : quartz, sulfate de potassium, chromate de potassium, carbonate de barium, carbonate de strontium.

Aujourd'hui, seules sont commercialisées les références SRM 759 et 760 (devenues SRM 8759 et 8760). Mais aucune indication n'est fournie sur les produits. On peut aussi se poser des questions sur la qualité de produits datant à présent de plus de trente ans. D'autre part, l'utilisation de produits inorganiques n'est pas très populaire pour l'étalonnage des analyseurs thermiques.

En pratique, le NBS est entré dans le domaine de l'analyse thermique, sans avoir participé à la certification des matériaux. Le premier matériau de référence certifié par le NBS, avec l'équipe de Ditmars et Cezairliyan, concerne le molybdène, sous la référence SRM 781 en 1977 pour la détermination de capacité calorifique.

Le NBS a mis au point différents calorimètres adiabatiques pour mesurer précisément la capacité calorifique de matériaux solides.

En 1982, l'équipe de Ditmars certifie le saphir synthétique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SRM 720) comme matériau de référence pour les mesures d'enthalpie et de capacité calorifique. Le matériau a été caractérisé dans un calorimètre à glace de type Bunsen entre 273,15 K et 1 173,15 K et un calorimètre adiabatique haute température entre 1 173,15 K et 2 250 K.

En pratique, le NBS commercialisait le saphir depuis 1970. Le saphir est aujourd'hui devenu la référence incontournable pour les déterminations de capacité calorifique. Le matériau a l'avantage d'être stable sur une très grande plage de température, et ne pas être sujet à des réactions d'oxydation comme les matériaux métalliques.

Le cuivre (RM5) a été certifié suite aux travaux de Martin en 1987.

Avec l'apparition des appareils DSC, les besoins pour l'étalonnage en enthalpie se font de plus en plus pressants. Les étalons de type ATD ne sont pas certifiés pour ce type de mesures. Le NBS décide de s'intéresser à ce problème et confie à Jane Callanan (qui travaille au NBS à Boulder, Colorado) un travail de faisabilité dont

les résultats sont publiés en 1985. Ce travail consistait à étudier si la fusion de substances, en particulier l'indium, pouvait être utilisée de façon reproductible pour étalonner en température et en enthalpie les appareils DSC. Différentes substances organiques ont aussi été étudiées.

Suite à ces travaux, l'indium a été certifié par le NBS sous la référence SRM 1971.

D'autres métaux ont ensuite été étudiés et certifiés pour les étalonnages en température et en enthalpie :

- le mercure sous la référence SRM 743 suite aux travaux de Callanan et Westrum ;
- le gallium sous la référence SRM 1968 ;
- l'étain sous la référence SRM 2220 ;
- le zinc sous la référence SRM 2221 suite aux travaux de Ditmars ;
- l'aluminium sous la référence SRM 1744.

Il est à noter que l'utilisation du gallium, de l'étain, du zinc et de l'aluminium comme matériaux de référence a été suggérée par l'association allemande GEFTA.

Aujourd'hui, le NIST commercialise seulement le mercure et l'indium, l'étain et le zinc n'étant plus disponible. Cependant, prochainement le catalogue du NIST devrait offrir les matériaux suivants : indium, étain, mercure, gallium, bismuth ainsi que le cyclopentane, le bromure d'argent, le biphényle.

Il est à noter que le zinc ne figure plus dans les préoccupations du NIST. On note aussi que la température de fusion la plus élevée est représentée par l'étain, ce qui est peu pour couvrir la gamme de température des DSC, sans évoquer les calorimètres haute température.

5.2. Université Oslo (Suède)

Le professeur Gronvold a construit un calorimètre adiabatique dans les années 60 pour étudier les chaleurs de transformation et de fusion des matériaux entre 25 °C et 775 °C, ainsi que déterminer la capacité calorifique des solides. Son premier travail a été de mesurer la capacité calorifique du saphir (fourni par le NBS). Une masse de 85 g était nécessaire pour la mesure. Une bonne concordance est observée avec les résultats précédemment publiés. On rappelle que les travaux de Ditmars pour la certification du saphir ne seront publiés qu'en 1982.

En 1989, Gronvold publiera un article sur la détermination de la capacité calorifique du quartz en utilisant le même calorimètre.

En 1996, Gronvold, en collaboration avec Stolen, reprend la détermination de la capacité calorifique du saphir pour prendre en compte la publication de la nou-

velle échelle de température EIT-90 et les comparer aux résultats du NIST.

Dès 1975, Gronvold s'intéresse aussi à la détermination des enthalpies de fusion, en particulier le bismuth par la calorimétrie adiabatique.

C'est ensuite, à la demande et pour le compte de la société anglaise LGC, que Gronvold entreprend des travaux pour la détermination des températures et des enthalpies de fusion de l'indium et de l'étain. Les résultats sont comparés à ceux du NIST (Callanan et Ditmars). A nouveau une grande masse d'échantillon (50 g à 200 g) est nécessaire pour l'étude.

Très récemment, Gronvold et Stolen ont travaillé sur la détermination de la capacité calorifique du zinc et du cadmium en phases solide et liquide, avec la détermination de l'enthalpie de fusion. L'étude a été réalisée sur des produits fournis par le LGC, en particulier pour le zinc.

Il apparaît à présent que ce laboratoire a abandonné la détermination des enthalpies de fusion et capacités calorifiques, considérant avoir fait le tour de la question, en particulier pour les métaux ayant un point de fusion entre 20 °C et 700 °C, à l'exception du gallium.

5.3. PTB (Allemagne)

Le *Physikalisch Technische Bundesanstalt* (PTB), dans le département 3.1 « *Thermodynamic Quantities* » dirigé par Prof. Dr. Harro Bauer, a une section 3.14 « *Caloric Quantities* » essentiellement dédiée aux étalonnages d'analyseurs thermiques. Depuis 1988, s'est mis en place un groupe de travail « Etalonnage DSC » sous l'impulsion de l'association allemande d'analyse thermique GEFTA, avec une participation très active du PTB.

Le PTB, en collaboration avec le NIST, a mené des travaux de certification pour le gallium, l'indium, l'étain et le bismuth comme matériaux de référence pour l'étalonnage en température et en enthalpie des appareils DSC.

En 2002, le PTB a introduit sur le marché les quatre matériaux étudiés qui sont disponibles via leur site internet.

5.4. Universités du Japon

Des projets sont actuellement en cours avec une forte implication de l'association japonaise de calorimétrie et d'analyse thermique, JSCTA. Un groupe de travail, à la manière du groupe allemand GEFTA, vient d'être constitué pour évaluer différents matériaux de référence. Des tests inter-laboratoires sont en cours sur des maté-

riaux produits par l'institut national de métrologie japonais. Les laboratoires japonais travaillent plus particulièrement sur les matériaux pour l'étalonnage à basse température des appareils DSC.

6. Techniques calorimétriques utilisées

De nombreuses techniques calorimétriques ont été développées et utilisées pour la détermination des enthalpies de fusion et des capacités calorifiques, avec une large priorité aux techniques de type calorimétrie adiabatique

6.1. Calorimétrie adiabatique

Pour ses propres besoins de mesure, le NBS a construit différents types de calorimètres adiabatiques. West et Ginnings en 1958 ont fabriqué un calorimètre adiabatique pour les mesures de capacité calorifique de solides et liquides entre 30 °C et 500 °C, avec une exactitude de 0,1 %.

Pour la mesure de la capacité calorifique du saphir synthétique $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, le NIST a utilisé un calorimètre à glace de type Bunsen entre 273,15 K et 1 173,15 K et un calorimètre adiabatique haute température entre 1 173,15 K et 2 250 K. Le premier calorimètre a été construit par Ditmars en 1971. Ces calorimètres fonctionnent par la méthode de chute inverse. L'échantillon est porté à la température d'expérimentation dans un four, puis précipité par chute dans le calorimètre à glace. L'énergie à mesurer produit la fusion d'une quantité définie de glace. Ces calorimètres ont aussi été utilisés au NIST pour mesurer l'enthalpie de fusion et la capacité calorifique des matériaux métalliques.

Gronvold a lui aussi construit un calorimètre adiabatique selon la méthode incrémentale, prétextant que la méthode calorimétrique par chute inverse ne pouvait fournir une bonne précision étant donné les larges intervalles de température considérés et le manque d'équilibre thermique. Le calorimètre fonctionne entre 25 °C et 775 °C avec une exactitude de 0,3 % environ.

Une telle gamme de température a permis à Gronvold et ses collègues, en particulier Stolen, d'étudier tous les métaux ayant un point de fusion dans ce domaine, à l'exception du gallium soit l'indium, l'étain, le cadmium, le bismuth, le plomb, le zinc, l'antimoine, l'aluminium.

Le même calorimètre a été utilisé pour la détermination de la capacité calorifique de l'alumine et du quartz.

Au Bureau national de métrologie, en France, Bonnier a utilisé un calorimètre adiabatique pour mesurer la température de fusion de l'argent. La méthode des

incréments d'énergie est à nouveau utilisée sur cet appareil.

6.2. Calorimétrie fluxmétrique

La calorimétrie fluxmétrique, et en particulier la méthode DSC, est la technique la plus populaire et aussi la technique la plus aisée à mettre en œuvre pour les mesures de chaleur de fusion et de capacité calorifique. La principale difficulté réside dans la précision de l'étalonnage des appareils.

Le PTB, associé au groupe allemand de GEFTA, a particulièrement travaillé cet aspect de la mesure et a publié de nombreux articles sur le sujet pour fournir des recommandations d'étalonnage en température et en chaleur, selon les appareils DSC utilisés

Jane Callanan, avec son équipe au NIST, a été une des premières à suggérer l'utilisation de la technique DSC pour la certification des matériaux de référence. Sa démarche est initiée par le fait que les techniques calorimétriques adiabatiques sont trop longues à mettre en œuvre, étant donné le nombre de matériaux à analyser, le coût élevé des mesures et la nécessité d'avoir du personnel hautement qualifié pour ces techniques.

Dans un document du NBS décrivant la faisabilité du développement de matériaux de référence utilisant la technique DSC pour la détermination de température et d'enthalpie de fusion, elle a principalement étudié la fusion de l'indium ainsi que la fusion de différents composés organiques (naphtalène, acétanilide, acide diphénylacétique, acide anisique, 2-chloroanthroquinone).

Etant donné l'appareil utilisé pour l'étude (DSC à compensation de puissance Perkin Elmer), il a été nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion d'un étalon et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du saphir. Après étalonnage, une incertitude sur les résultats en enthalpie de l'ordre de 0,7 % est observée, et de l'ordre de 0,05 % pour la température de fusion. Mais ces résultats varient selon la forme d'indium utilisée (barre, grain, feuille).

Pour ses travaux de certification de matériaux de référence, le PTB a préféré l'utilisation d'un calorimètre à conduction de type Calvet (C80 Setaram), qui a l'avantage de posséder un étalonnage électrique. La technologie employée permet d'avoir un capteur enveloppant l'échantillon. Cette détection radiale permet d'obtenir une plus grande précision par rapport à la détection de type plan (fond du creuset) utilisée par la plupart des détecteurs DSC. Pour la mesure de température, une cellule de type point fixe employée en thermométrie est utilisée. Pour la mesure d'enthalpie, une procédure originale est utilisée de façon à transformer le calorimètre à conduction en calorimètre adiabatique.

Un calorimètre Calvet Haute Température (HT 1000 Setaram) a aussi été utilisé par Legendre et collègues pour mesurer la capacité calorifique et l'enthalpie de fusion d'alliages métalliques selon la méthode de chute directe. Dans cette technique, l'échantillon est préalablement placé dans un introducteur thermostaté pour obtenir une température d'introduction bien définie. L'échantillon est ensuite précipité dans le calorimètre à la température de mesure. La variation d'enthalpie entre la température d'introduction et la température de travail est mesurée. L'opération est répétée à différentes températures pour obtenir la variation de la capacité calorifique dans la phase solide et la phase liquide. L'étalonnage est réalisé par introduction d'échantillons de saphir.

7. Technique calorimétrique retenue pour le projet

Le laboratoire du Professeur Bernard Legendre de l'Université de Paris-Sud a l'expérience de nombreuses techniques calorimétriques jusqu'à 1 000 °C basées sur l'utilisation du principe Calvet (DSC111, C80, HT1000), et d'un calorimètre pour les plus hautes températures (jusqu'à 1 500 °C).

Bien que la technique calorimétrique adiabatique semble avoir été la technique favorite pour la certification des matériaux de référence (NIST, Université d'Oslo pour le LGC), le PTB a utilisé un calorimètre de type Calvet (C80) pour l'étude de son jeu de matériaux (gallium, indium, étain, bismuth). Cependant la température limite de ce calorimètre (300 °C) ne permet pas d'étudier la fusion de nombreux métaux.

Comme la technique calorimétrique a déjà été éprouvée, le choix pour l'étude se porte sur un calorimètre de principe et volume équivalent, le HT1000, dont la température limite de fonctionnement est portée à 1 000 °C.

Un des principaux avantages des calorimètres Calvet, en dehors de leurs qualités métrologiques, est l'utilisation d'une méthode électrique (effet Joule) pour l'étalonnage en énergie du calorimètre.

Le laboratoire a une grande expérience de l'utilisation du calorimètre HT1000 pour la mesure d'enthalpie de fusion et la détermination de capacité calorifique pour les échantillons métalliques. Il s'avère important de reprendre dans le cadre de l'étude, des matériaux déjà certifiés afin de pouvoir valider la méthode calorimétrique retenue.

On pourra retenir les matériaux suivants :

- l'indium qui est le matériau le plus utilisé ;
- le plomb pour se démarquer de l'offre PTB (limitée à 300 °C) ;
- l'aluminium, qui est seulement proposé par le LGC.

Conclusion

Cet article montre que les acteurs dans le domaine de la certification des matériaux de référence sont en nombre très limité :

- le NIST, qui reprend une activité dans ce domaine après une longue période d'absence ;
- l'université d'Oslo, pour le compte du LGC, qui considère aujourd'hui avoir fait le tour du problème ;
- le PTB, sûrement le plus actif dans le domaine ;
- différents laboratoires japonais, avec des projets mais peu d'informations pour le moment.

Bien que la plupart des métaux qui peuvent être certifiés aient été étudiés, il demeure encore des opportunités en particulier pour les étalonnages à haute température (au-dessus de 500 °C), où l'offre est totalement inexistante.