

## Chers clients

Pour beaucoup d'entre vous, l'année 2003 a été marquée par de nombreuses incertitudes en raison de la situation économique actuelle. Même le domaine de l'analyse thermique a été touché et nos clients n'ont pas tous pu réaliser leurs souhaits car le budget des investissements a été réduit ou repoussé. L'attente a peut-être été néanmoins bénéfique. METTLER TOLEDO est fier de lancer une nouvelle génération de capteurs DSC brevetés. Bien que les fondements de la TA datent de plus de 100 ans, il apparaît toujours de nouvelles solutions technologiques qui étendent le domaine des applications.

## La température de transition vitreuse mesurée par différentes techniques TA, partie 2: détermination des températures de transition vitreuse

*Dr. Rudolf Riesen, Dr. Jürgen Schawe*

### Introduction et conditions expérimentales

La première partie de cette étude a présenté une vue d'ensemble des différentes techniques d'analyse thermique employées pour la détermination de la transition vitreuse [1]. Cette partie présente des mesures effectuées avec différentes techniques TA. Les résultats sont comparés et les points dont il faut tenir compte sont discutés.

Afin qu'une comparaison soit possible, l'étude a été effectuée sur le polystyrène (PS) car les mesures sont reproductibles pour toutes les techniques. Les échantillons ont été découpés dans une plaque de 2,2 mm d'épaisseur dans des formes appropriées aux différentes techniques TA puis conditionnés thermiquement directement dans les appareils de mesure. Les échantillons ont été chauffés à 140 °C puis refroidis de différentes manières, en fonction de l'objectif de la mesure.

Les appareils employés pour les mesures sont : un DSC822<sup>e</sup>, un TMA/SDTA840, un TGA/SDTA851<sup>e</sup> et un DMA/SDTA861<sup>e</sup>. Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel STAR<sup>®</sup>.

# 18

### Sommaire

#### Conseils TA

- La température de transition vitreuse mesurée par différentes techniques TA, partie 2: détermination des températures de transition vitreuse 1

#### Nouveautés

- Nouveau logiciel STAR<sup>®</sup> V8.10, compatible serveur 6
- Petit porte-échantillons pour l'appareil DMA 6
- Nouveau capteur DSC HSS7 7

#### Applications

- Détermination des diagrammes de phase binaires illustrée par l'exemple de systèmes aqueux importants pour les processus existant dans la stratosphère 9
- Etudes cinétiques de réactions complexes, première partie : cinétique sans modèle 13
- Analyse thermique des céramiques fondant à haute température 16

#### Dates

- Exhibitions 18
- Courses and Seminars 18

## Mesures DSC, TMDSC et SDTA

Les mesures ont toujours été effectuées avec le même échantillon (26,72 mg) dans un creuset en aluminium de 40  $\mu\text{l}$ . Afin de refroidir très rapidement l'échantillon (trempe), celui-ci a été retiré du four avec le passeur d'échantillons dans les 6 s puis posé sur le plateau porte-échantillons froid. La température de transition vitreuse a été déterminée selon la norme ASTM E1356 (pratiquement identique à la norme CEI 1006), dans laquelle la moyenne entre les températures de début et de fin d'effet est considérée. Des différences dans le choix des tangentes peuvent entraîner des différences dans les valeurs déterminées de la température de transition vitreuse. Elles représentent l'extrapolation des courbes de la capacité calorifique au-dessous et au-dessus de la transition vitreuse. Les tangentes doivent donc être définies avec soin. Elles doivent être choisies de telle sorte qu'elles soient parallèles entre elles pour une comparaison possible de différentes courbes expérimentales. L'exploitation des courbes selon d'autres méthodes normalisées (DIN 53765, ISO 11357-2 par exemple) entraîne à elle seule des différences.

La figure 1 représente les courbes DSC ainsi que les tangentes employées pour la détermination de la transition vitreuse. Le choix de deux vitesses de chauffe met ici en évidence l'influence de ce paramètre sur la température de transition vitreuse. Comme le montre également le tableau 1, la température de transition vitreuse du polystyrène mesurée à 20 K/min est 10 K supérieure à celle obtenue avec une mesure à 2 K/min. Cette différence est expliquée par trois raisons principales. Premièrement, la température de transition vitreuse déterminée selon la norme ASTM E1356 n'est pas définie thermodynamiquement mais est influencée par la forme actuelle de la courbe. Deuxièmement, la courbe DSC est modifiée ou « brouillée » lorsque la vitesse de chauffe augmente en raison du gradient de température croissant à l'intérieur de l'échantillon et du capteur [2]. Troisièmement, la transition vitreuse thermique (appelée également dévitrification) est un processus cinétique, contrôlé par les réarrangements moléculaires coopératifs, dans lequel le temps joue un rôle essentiel. Le nombre de Deborah (D), c'est-

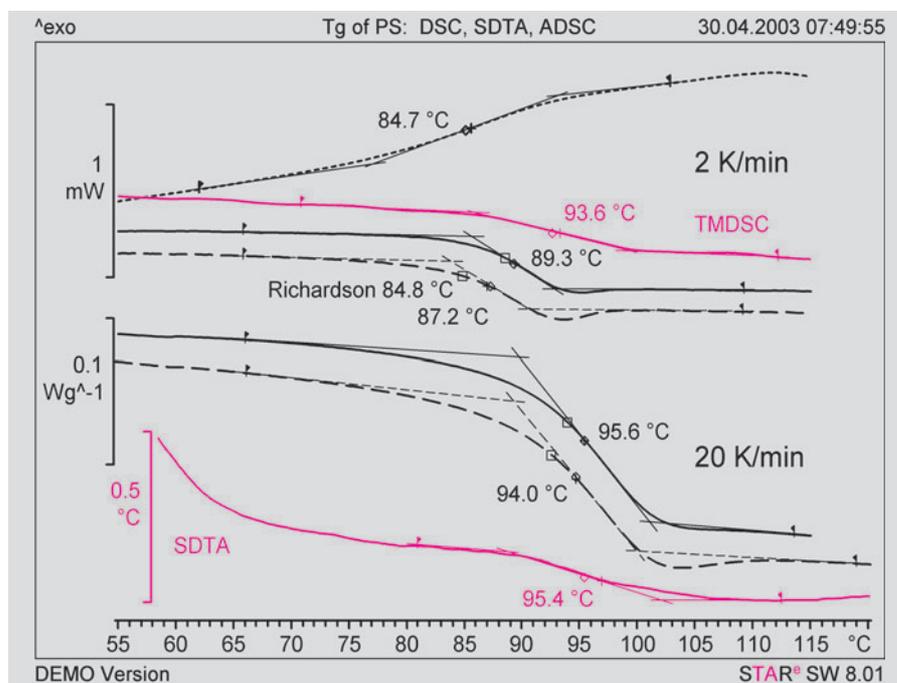


Figure 1 : Courbes DSC du polystyrène. Les quatre courbes supérieures ont été obtenues avec une vitesse de chauffe de 2 K/min (TMDSC avec 1,5 K/min), les trois courbes inférieures avec une vitesse de chauffe de 20 K/min. Les lignes continues représentent les mesures pour lesquelles les échantillons ont été brusquement refroidis. La courbe supérieure (en pointillé) montre la mesure lors du refroidissement à 2 K/min, la courbe inférieure montre la mesure SDTA avec un TGA/SDTA851%/1600°C. Les courbes en tirets sont des mesures après un refroidissement à 2, resp. à 20 K/min.  $T_g$  :  $\diamond$  = température moyenne selon la norme ASTM E1356,  $\square$  =  $T_g$  selon Richardson.

à-dire le rapport entre le temps caractéristique des réarrangements coopératifs ( $\tau_a$ ) et le temps d'observation ( $t_b$ ) [1], est pour cela important.  $\tau_a$  diminue lorsque la température augmente et  $t_b$  diminue lorsque la vitesse de chauffe augmente. La transition vitreuse a lieu à  $D \approx 1$ .

L'état de l'échantillon lors de la transition vitreuse est décrit par la détermination de la température fictive de transition vitreuse (selon Richardson) [3]. La température de transition vitreuse déterminée à partir des courbes de refroidissement selon Richardson correspond à celle déterminée selon la norme ASTM. La température de transition vitreuse déterminée à partir de la courbe de refroidissement correspond donc très bien à la température fictive  $T_g$  selon Richardson si celle-ci est déterminée à partir de la mesure consécutive de montée en température. Les températures de transition vitreuse des échantillons refroidis lentement (vitesse de refroidissement  $\leq$  vitesse de chauffe) sont généralement inférieures (ici de 2 K environ) à celles des échantillons refroidis très rapidement.

En DSC à modulation de température (TMDSC), la température de transition vi-

treuse est déterminée par une mesure en fonction de la fréquence. A 20 mHz (période de 48 s), elle est supérieure de 4 K environ à celle obtenue par la mesure DSC correspondante, à une vitesse de 2 K/min (voir également tableau 2). Une mesure à vitesse de chauffe constante de 2 K/min correspond à une fréquence de moins de 1 mHz [4] (voir également l'influence de la fréquence en DMA).

La mesure SDTA (SDTA, single differential thermal analysis) fournit la même température de transition vitreuse, compte tenu de la précision de mesure, que la mesure DSC effectuée dans les mêmes conditions.

## Mesures TMA et DLTMA

La figure 2 montre une mesure TMA de la dilatation linéaire du PS pour une petite contrainte en compression de 500 Pa (force du capteur de mesure de 0,01 N sur la surface de l'échantillon de 20 mm<sup>2</sup>). La température de transition vitreuse est normalement déterminée par le point d'intersection des tangentes à la courbe TMA (ASTM E1545). Le coefficient de dilatation (CTE: coefficient of thermal expansion, pente de la courbe TMA) évolue de façon analogue à la courbe DSC, par paliers, de

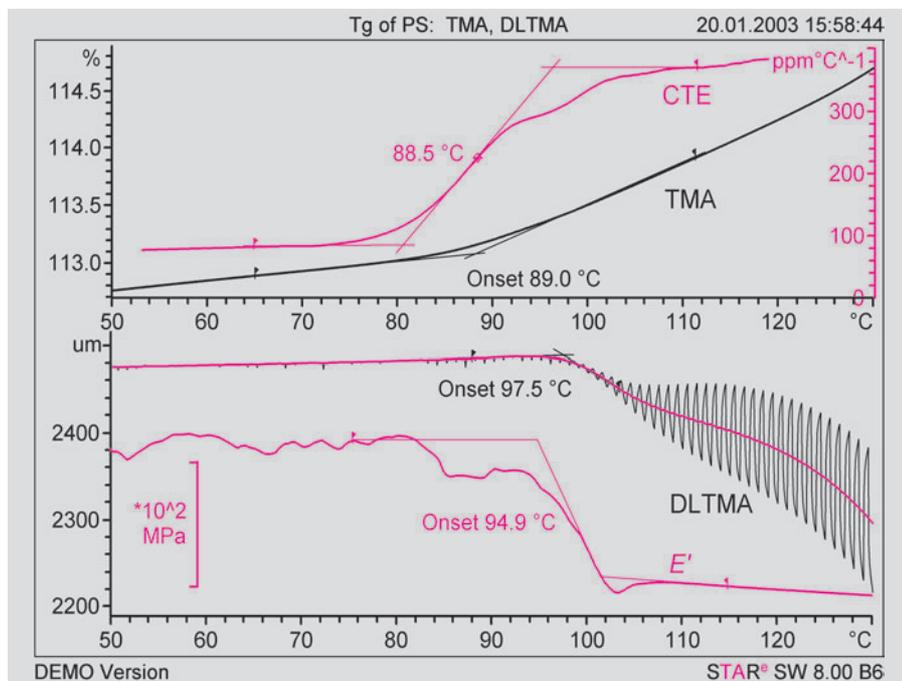


Figure 2: Courbe du haut : mesure TMA et évolution calculée du coefficient de dilatation (CTE) du polystyrène. La courbe DLTMA (mode de compression) et les courbes déduites par calcul sont montrées dans la partie inférieure de la figure. Vitesse de chauffe 5 K/min. Dimension initiale de l'échantillon : 4,5 x 4,5 x 2,2 mm. La première montée en température révèle une forte relaxation au cours de laquelle l'épaisseur de l'échantillon augmente de 13% environ. La figure montre la deuxième montée en température après un refroidissement non contrôlé en TMA.

sorte que la même méthode d'exploitation peut être employée. Le début TMA se trouve au milieu du palier du coefficient de dilatation (fig. 2). L'exploitation TMA donne la même température de transition vitreuse que la mesure DSC correspondante (vitesse de chauffe = vitesse de refroidissement, 5 K/min, tableau 1), il faut néanmoins noter que l'échantillon a été refroidi dans l'appareil TMA (vitesse approximative de refroidissement à 100 °C: 10 K/min).

Dans le cas de la mesure DLTMA (dynamic load TMA), la force du capteur, variant de 0,01 N à 0,5 N, a été appliquée avec une période de 6 secondes sur l'échantillon de PS également recouvert d'un disque dur de verre quartzé. Le module d'élasticité (module E) est calculé à partir de la variation périodique de longueur résultant de la charge cyclique. A l'état vitreux, l'échantillon est dur et les variations de longueur correspondantes sont faibles, ce qui entraîne une grande incertitude sur la valeur du module. Il est néanmoins possible de déterminer la température de transition vitreuse à l'aide du début du palier de la courbe du module.

La sollicitation en compression, périodiquement élevée, provoque le fluage de

l'échantillon au-delà de la transition vitreuse. Le début de celui-ci peut également être utilisé pour la détermination de la température de transition vitreuse (il peut être également utilisé comme début du ramollissement ou de la pénétration pour les

couches minces). Le début de la pénétration est mesuré dans le cas présent à des températures légèrement plus élevées en raison de la faible force de mesure.

## Mesures DMA

La figure 3 montre une mesure en cisaillement mécanique dynamique effectuée à 10 Hz, les modules de conservation et de perte ( $G'$  et  $G''$ ) étant représentés dans des repères linéaire et semi-logarithmique. La température de transition vitreuse est souvent déterminée à partir du début de l'effet sur la courbe du module de conservation. Comme le montre la figure, le début sur la courbe  $\log G'$  correspond au maximum du pic de  $G''$ . Selon les normes ASTM E1640 et DIN 65583, le début de la variation de  $G'$  est également déterminé dans le repère linéaire, il est toutefois inférieur de 10 K. La température du pic de  $\tan \delta$  est parfois également utilisée pour la détermination de la température de transition vitreuse. Elle est cependant nettement supérieure. Il est ainsi possible de déterminer à partir d'une mesure DMA des températures de transition vitreuse, qui sont approximativement égales à celles obtenues à partir d'une mesure DSC mais qui peuvent être supérieures de plus de 20 K. Il faut de plus noter que la transition vitreuse dépend de la fréquence et que  $T_g$  augmente avec la

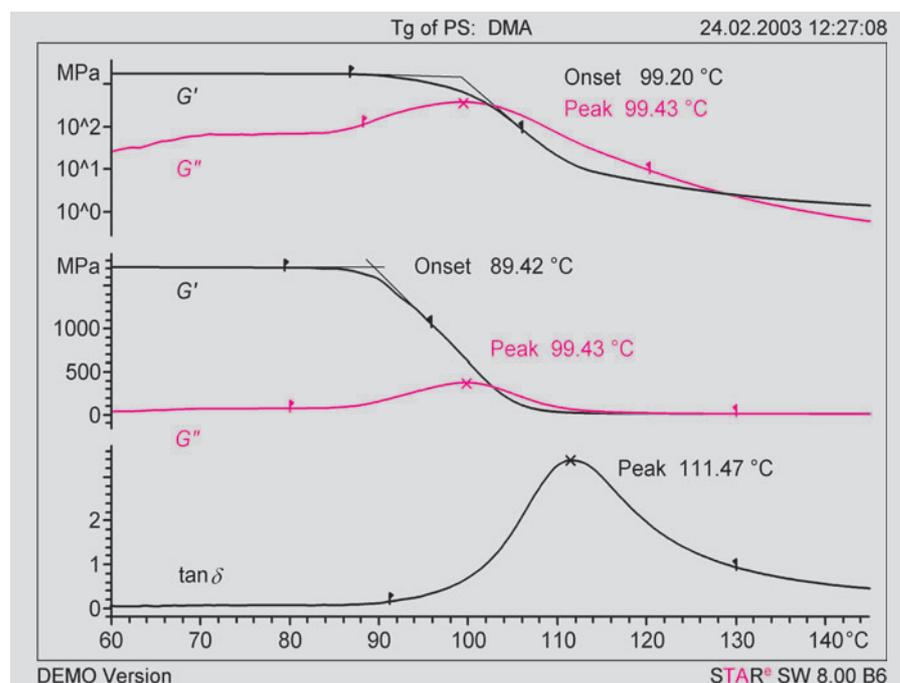


Figure 3: Courbes DMA du polystyrène représentées de différentes manières. Mesure en cisaillement à 10 Hz et 2 K/min, sans traitement thermique préalable de l'échantillon. Courbe du haut : axe des ordonnées avec échelle logarithmique; courbe du milieu : mêmes courbes (modules de conservation et de perte,  $G'$  et  $G''$ ) dans une échelle linéaire; courbe du bas : facteur de perte  $\tan \delta$ .

fréquence [6, 7]. Un fait est également que la transition vitreuse dynamique mesurée par DMA ne correspond pas à la transition vitreuse thermique (mesurée en DSC). Etant donné que la fréquence dans une mesure DMA est supérieure de 3 décades environ à celle de la mesure DLTMA, la température de transition vitreuse est de 15 K supérieure (voir le tableau 2). En fonction des conditions expérimentales et d'exploitation, la température de transition vitreuse déterminée à partir de la courbe DMA peut être approximativement la même

que celle déterminée à partir d'une mesure DSC. Ceci n'est toutefois pas obligatoire et dépend du matériau et de la fréquence de mesure.

### Comparaison des résultats

Dans la figure 1 de la première partie [1], les trois grandeurs physiques - chaleur spécifique, coefficient de dilatation et module de cisaillement - ont été représentées dans la zone de la transition vitreuse du polystyrène. Il en ressort qu'elles dépendent de différentes manières de la température et

que la zone de transition se trouve à des températures différentes. La  $T_g$  dépend donc de la technique de mesure (calorimétrique, volumétrique, mécanique), de la méthode d'exploitation et de l'histoire de l'échantillon. Les températures de transition vitreuse déduites des courbes de mesure (tableau 1) ne peuvent donc être comparées que sous certaines conditions. Les indications du tableau 2 peuvent faciliter l'évaluation de l'influence des différents paramètres sur  $T_g$  ainsi que l'interprétation des différences constatées.

Technique TA	Condition de refroidissement/d'exploitation des courbes	$T_g$ en °C à 2 K/min	$T_g$ en °C à 5 K/min	$T_g$ en °C à 20 K/min
<b>DSC</b>	Refroidissement brusque (trempe) V refroidissement = V chauffé Mesure lors du refroidissement	89.3 87.2 84.7	91.6 89.5	95.6 94.0
<b>TMDSC</b> Fréquence 0.02 Hz	Refroidissement brusque (trempe)	93.6		
<b>SDTA</b>	Refroidissement lent			95.4
<b>TMA</b>	Refroidissement non contrôlé dans le TMA Exploitation normalisée Coefficient de dilatation		89.0 88.5	
<b>DLTMA</b> Fréquence 0.08 Hz	Refroidissement non contrôlé dans le TMA Début de pénétration Début $E'$		97.5 94.9	
<b>DMA</b> Fréquence 10 Hz	Début, $G'$ (linéaire) Début, $\log G'$ Pic, $G''$ Pic, $\tan \delta$	89.4 99.2 99.4 111.5		

Tableau 1: Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polystyrène, mesurées par différentes techniques TA dans différentes conditions (voir également les figures 1 à 3).

Augmentation de	$T_g$ augmente (↗) reste constante (=) diminue (↘)	Règle empirique de la variation de $T_g$	Commentaires  Nombres uniquement à titre indicatif
Vitesse de chauffe ( $\geq$ vitesse de refroidissement) en DSC (méthode ASTM) et TMA	↗	4 K / décade	[5]
Vitesse de refroidissement en DSC et TMA	↗	2 K / décade	[4]
Masse de l'échantillon en DSC	↗	1 K / 10 mg	
Résistivité thermique four-creuset-échantillon	↗ le palier s'élargit	grande influence de la préparation de l'échantillon	
Pression du capteur TMA sur l'échantillon	=	Tangente au point d'inflexion	Exemple dans [5]
Période DLTMA (diminution de la fréquence)	↘	5 K / décade de fréquence	
Période TMDSC (diminution de la fréquence)	↘	4 K / décade de fréquence	
Amplitude DMA	=		
Fréquence DMA	↗	5 à 10 K / décade de fréquence	Exemple dans [6]

Tableau 2: Influence des conditions expérimentales sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

## Conclusion

Les résultats montrent que toutes les méthodes permettent de mesurer la température de transition vitreuse. Les différentes techniques TA fournissent toutefois différentes valeurs. Il n'existe donc pas de température de transition vitreuse « juste ». La DSC et la TMA permettent d'obtenir des résultats comparables lorsque la vitesse de chauffe et le prétraitement de l'échantillon sont identiques. Il faut tenir compte de la fréquence lors d'une comparaison avec les résultats DMA. Par rapport aux  $T_g$  mesurées en DSC ou TMA (10 K/min correspondent à 2 mHz environ), la  $T_g$  mesurée en DMA à 1 Hz (fréquence de 3 décades environ supérieure) est de 15 K supérieure. Cette différence résulte de la sollicitation

différente de l'échantillon. Toute indication d'une transition vitreuse doit donc toujours être accompagnée d'informations sur la technique de mesure, la vitesse de chauffe, les traitements thermiques et mécaniques préalables et le cas échéant sur la fréquence. Les propriétés des techniques TA pour la détermination de la transition vitreuse ont été discutées dans la partie 1 de cette étude. Le tableau 3 récapitule la méthode optimale pour un problème donné.

## Bibliographie

- [1] *La température de transition vitreuse mesurée par différentes techniques TA, partie 1, UserCom17 (1/2003)*
- [2] *J. E. K. Schawe, Description of Thermal Relaxation of Polystyrene Close to the Thermal Glass Transition, J. of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 36, (1998) p. 2165 - 2175*
- [3] *J. E. K. Schawe, Elastomers Vol. 1, Collected Applications Thermal Analysis, METTLER TOLEDO (2002) p. 35-46*
- [4] *A. Hensel et. al, Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers, J. Thermal Analysis, Vol. 46 (1996) 935*
- [5] *G. Widmann, Interprétation des courbes TMA, UserCom 2/2001, p. 4*
- [6] *C. Wrana, Détermination de la température de transition vitreuse à l'aide de l'analyse dynamique - mécanique, UserCom 2/2002, p. 10*
- [7] *Interprétation des courbes DMA: UserCom 1/2002 p. 1 sowie UserCom 2/2002 p. 3*

Technique	Avantages	Inconvénients	Remarque
<b>DSC</b>	Manipulation simple ; Méthode normalisée ; Applicable aux matériaux peu visqueux (solvants par exemple); Aucune préparation particulière des échantillons	Petit palier du flux de chaleur pour les matériaux chargés et à petite vitesse	Bon transfert de chaleur du capteur à l'échantillon; Superposition d'autres effets (relaxations par exemple)
<b>TMDSC (ADSC, IsoStep)</b>	Séparation des effets non-réversibles ; Etude possible de l'influence de la fréquence ; Aucune préparation particulière des échantillons	Longue durée de mesure en raison de la faible vitesse de chauffe moyenne	Très bon transfert de chaleur du capteur à l'échantillon
<b>TMA</b>	Manipulation simple des échantillons ; Bons résultats même à vitesses faibles ; Couches minces (mesure du point de ramollissement/pénétration); Méthode normalisée	Viscosité suffisante nécessaire au-dessus de $T_g$ ; Faible variation du coefficient de dilatation des matériaux chargés ; Superposition par les relaxations de contrainte	Pression du capteur de mesure sur l'échantillon ; Détermination des tangentes ; 2 surfaces parallèles nécessaires pour l'échantillon
<b>DLTMA</b>	Détermination du module E ; Matériaux fortement chargés (mesure en flexion)	Valeurs du module E souvent trop faibles pour les matériaux rigides	Préparation des échantillons ; Eventuellement mesures en flexion
<b>SDTA</b>	Hautes températures; Informations complémentaires à la TGA et à la TMA	Moins grande sensibilité que la DSC ; Grande quantité d'échantillon nécessaire	Gradients de température dans l'échantillon
<b>DMA</b>	Très grande sensibilité pour les transitions vitreuses ; Valeurs exactes du module ; Méthode normalisée ; Large plage de fréquences ; Mesure des caractéristiques mécaniques	Durée de mesure relativement longue en raison de la faible vitesse de chauffe	Choix correct de la géométrie des échantillons et des porte-échantillons ; Préparation des échantillons éventuellement délicate

Tableau 3: Caractéristiques des différentes techniques TA pour la détermination de la transition vitreuse.

## Nouveau logiciel STAR<sup>e</sup> V8.10, compatible serveur

La nouvelle version V8.10 du logiciel STAR<sup>e</sup> comprend les nouveautés intéressantes suivantes :

- compatibilité WindowsXP
- compatibilité serveur
- Aide en langue allemande, anglaise et française
- Copie de sauvegarde en ligne
- Affichage distant des états des modules

La compatibilité serveur permet l'accès simultané à un système à partir de plusieurs ordinateurs. La gestion des données est centralisée.

Cette version lance un nouveau type de licence multi-utilisateur. Comme cela est aujourd'hui le cas dans de nombreuses applications réseau, vous payez en fonction du nombre d'utilisateurs qui travaille si-

multanément sur le système (concurrent users).

La copie de sauvegarde en ligne rend la préservation des données encore plus facile. L'ensemble de la base de données est automatiquement enregistré pendant le fonctionnement. Il arrive malheureusement toujours qu'une défaillance de disque dur entraîne des pertes de données, ce qui est toujours très fâcheux. Nous conseillons depuis des années de sauvegarder les données au moins une fois par semaine afin de maintenir dans des limites raisonnables les conséquences d'une perte de données.

Si plusieurs utilisateurs travaillent simultanément sur un système, il est très important de savoir dans quel état se trouve le module de mesure. Le NetMeeting, un outil

mis à disposition par le système d'exploitation WindowsXP, permet d'afficher les modules de mesure sur tous les PC connectés.

### Mise en réseau Ethernet

La nouvelle possibilité de mise en réseau Ethernet nous permet de vous proposer des solutions intéressantes à trois problèmes :

1. Connexion de plusieurs modules de mesure sur un PC (alternative à une carte multiport)
2. Connexion d'un module de mesure sur de grandes distances
3. Commande d'un module de mesure via un réseau

Le module de mesure est connecté au réseau Ethernet via un adaptateur E-Link. Cet adaptateur possède une adresse IP et peut ainsi être piloté à partir d'un PC par l'intermédiaire de la carte réseau.

## Petit porte-échantillons pour l'appareil DMA

Il existe à présent pour le petit dispositif de serrage, outre les deux pinces de cisaillement pour les échantillons liquides et solides disponibles jusqu'à présent, un nouveau petit porte-échantillon de traction. Vous pouvez ainsi effectuer sans ajustage des mesures soit en cisaillement soit en traction.



Figure 1: Petit porte-échantillon avec film serré dans les pinces.

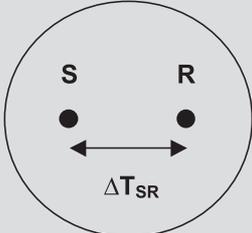
Dispositif de serrage	Petit
Géométrie de l'échantillon	Longueur: 9.0 mm Largeur max.: 5.0 mm Epaisseur max.: 2.0 mm
Plage des fréquences	0.001 ... 350 Hz

Vous disposez ainsi de deux dispositifs de serrage pour le DMA/SDTA861<sup>e</sup>, avec lesquels vous pouvez changer le mode de déformation d'une mesure à l'autre, sans ajustage.

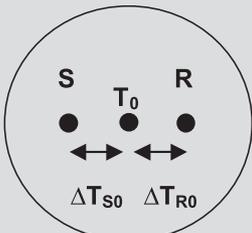
Petit dispositif de serrage	Grand dispositif de serrage
Cisaillement (solide et liquide)	Flexion (3 points, simple ou double encastrement)
Traction	Traction Compression

# Nouveau capteur DSC HSS7

## 1. Capteur classique du flux de chaleur

<b>Condition</b>	- Résistances thermiques symétriques (S : côté échantillon, R : côté référence) - Température uniforme du capteur
<b>Schéma du capteur</b>	
<b>Principe</b>	Mesure de la différence de température à l'aide d'un thermocouple du côté référence et d'un thermocouple du côté échantillon.
<b>Formule</b>	En supposant que les résistances thermiques sont identiques côté échantillon et côté référence, la formule peut être nettement simplifiée. Formule complète : $\frac{dq}{dt} = -\frac{\Delta T}{R_R} + \Delta T_{S0} \left( \frac{1}{R_S} - \frac{1}{R_R} \right) + (C_R - C_S) \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{d\Delta T}{dt}$ $R = R_S = R_R, C_R = C_S, d\Delta T/dt \approx 0$ Formule simplifiée : $\frac{dq}{dt} = \frac{1}{R} \Delta T$
<b>Inconvénient</b>	Les différences de température sur le capteur entraînent une ligne zéro s'écartant du zéro.

## 2. Capteur classique, étendu, du flux de chaleur (Mesure simple de T<sub>0</sub>)

<b>Condition</b>	- Température uniforme du capteur
<b>Schéma du capteur</b>	
<b>Principe</b>	La température du capteur est mesurée à un endroit (T <sub>0</sub> ). Cette température supplémentaire permet de calculer, avec une mesure d'ajustage, les résistances thermiques et les capacités calorifiques. $\Delta T = T_S - T_R$
<b>Formule</b>	$\frac{dq}{dt} = -\frac{\Delta T}{R_R} + \Delta T_{S0} \left( \frac{1}{R_S} - \frac{1}{R_R} \right) + (C_R - C_S) \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{d\Delta T}{dt}$
<b>Inconvénient</b>	Ce principe est basé sur une température homogène du capteur. Cette condition n'est qu'une approche dans le cas isotherme. Les possibilités de correction mathématiques sont très limitées car les comportements en température varient fortement avec les vitesses de chauffe.

METTLER TOLEDO ouvre de toutes nouvelles voies avec le nouveau capteur, très sensible, HSS (High Sensitivity Sensor).

Une idée, qui a été brevetée, a permis de fortement augmenter la sensibilité, sans réduire de façon significative la résolution du signal. Le flux de chaleur est à présent mesuré par 120 thermoéléments au lieu des 56 employés auparavant. Ces thermocouples sont disposés en 3 niveaux.

De plus, le capteur HSS7 comprend un matériau céramique d'une haute résistance thermique. La sensibilité a ainsi été également augmentée dans la plage des basses températures.

La mesure en forme d'étoile du flux de chaleur a été conservée. Nous atteignons ainsi :

- une très grande sensibilité grâce aux 120 thermocouples et au nouveau substrat en céramique
- une ligne de base plane grâce à la disposition en étoile

Ce capteur permet d'ouvrir de nouveaux domaines d'application de la DSC :

- pour les petits effets, qui peuvent apparaître en particulier lors d'analyse de substances actives pharmaceutiques, de produits alimentaires, de polymères ou de produits biotechnologiques et médicaux et/ou
- pour les petites quantités d'échantillon telles qu'elles peuvent se présenter en pharmacie, en médecine et lors d'analyses dans le cadre judiciaire.

Tous les modules DSC actuels (DSC82x) peuvent être équipés du nouveau capteur (figure 2). Il faut disposer pour cela du logiciel STAR<sup>®</sup> V8.10.

Le capteur FRS5 mais aussi le HSS7 sont des perfectionnements du capteur classique de flux de chaleur.



Figure 2: Nouveau capteur de flux de chaleur, de haute sensibilité, HSS7.

### 3. Capteurs du flux de chaleur METTLER TOLEDO FRS5 et HSS7 (Mesure multiple de T<sub>0</sub>)

<b>Condition</b>	- Résistance thermique symétrique				
<b>Schéma du capteur</b>					
<b>Principe</b>	<p>Les flux de chaleur sont mesurés <b>séparément</b> sur les côtés échantillon et référence. Chaque côté possède une bague intérieure et une bague extérieure de thermocouples (TH). A l'extérieur sont mesurées les températures du capteur et à l'intérieur les températures de l'échantillon et de la référence.</p> $\Delta T_{S_0} = \sum_{i=1}^N (\Delta T_{S_0})_i$ <p>et</p> $\Delta T_{R_0} = \sum_{i=1}^N (\Delta T_{R_0})_i$ <p>Pour le capteur FRS5 (56 TH): N = 14                  Pour le capteur HSS7 (120 TH): N = 30</p>				
<b>Formule</b>	$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{R} \left( \sum_{i=1}^N (\Delta T_{S_0})_i - \sum_{i=1}^N (\Delta T_{R_0})_i \right)$				
<b>Inconvénient</b>	La plus haute sensibilité conduit à une légère perte de la résolution en température.				
<b>Avantage</b>	Dans ce type de mesure du flux de chaleur, on n'est pas contraint à une température homogène du capteur. Cette condition essentielle n'existe dans tous les appareils DSC que dans le cas de mesure isotherme. Dès que la température augmente ou diminue, le capteur présente une différence de température étant donné qu'un flux de chaleur doit circuler afin que l'échantillon soit chauffé ou refroidi.				
<b>Spécification</b>	<b>Capteur</b>	<b>Sensibilité selon test TAWN</b> (Figures 3 et 4)	<b>Constante de temps du signal</b>	<b>Résolution</b>	<b>Plage de température</b>
		<b>-64,6 °C</b>   <b>135,2 °C</b>			
	FRS5	2,3   11,9	1,8 s	0,12	-150 - 700 °C
	HSS7	26,7   55,3	4,2 s	0,30	-150 - 500 °C
<b>Comparaison : HSS7 par rapport au FRS5</b>		environ 10x plus sensible	environ 5x plus sensible		

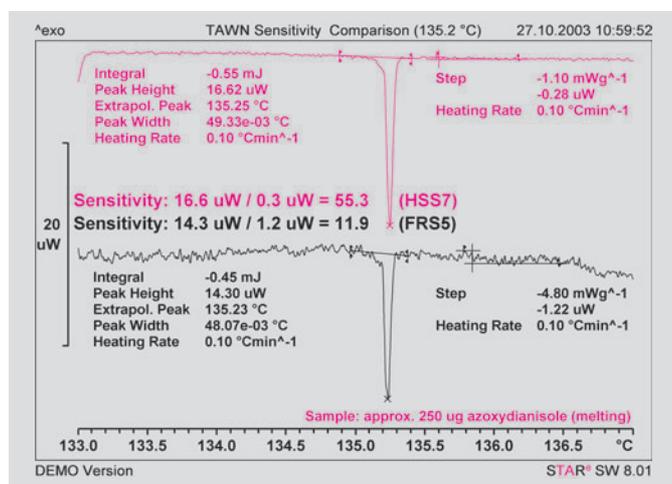


Figure 3: Test de sensibilité TAWN à 135,2 °C. La mesure a été effectuée à une vitesse de chauffe de 0,1 K/min. On remarque à 135 °C environ un petit pic de fusion. La hauteur du pic a été comparée dans le test TWAN avec le bruit de fond.

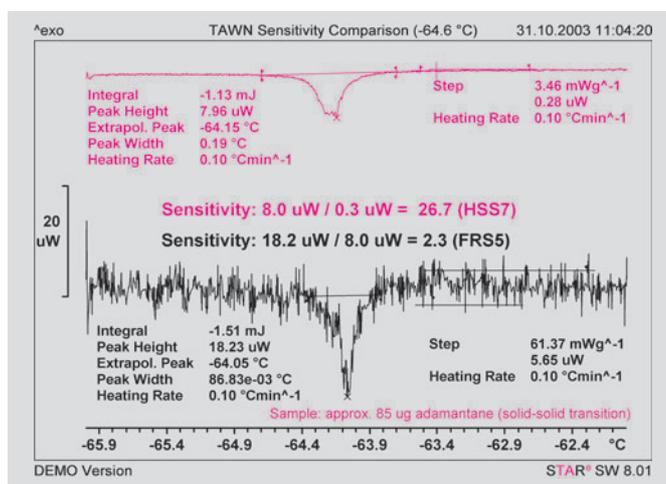


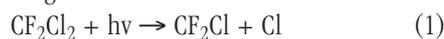
Figure 4: Test de sensibilité TAWN à -64 °C. La mesure a été effectuée à une vitesse de chauffe de 0,1 K/min. On remarque à -64 °C environ une transition solide-solide d'Admantan.

## Détermination des diagrammes de phase binaires illustrée par l'exemple de systèmes aqueux importants pour les processus existant dans la stratosphère

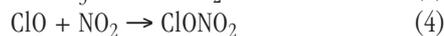
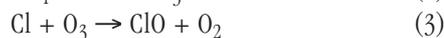
Keith D. Beyer, Department of Chemistry, Wisconsin Lutheran College, Milwaukee, WI 53226.

### Introduction

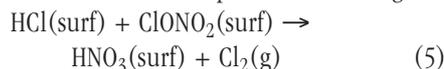
Depuis 25 ans environ, on observe une diminution de la concentration en ozone (appelée « trou d'ozone ») dans la stratosphère au-dessus des pôles, elle provient de la libération d'hydrocarbures chlorofluorés (chlorofluorocarbure CFC) à la surface de la terre. Les CFC atteignent en 5 ans environ, par convection, la stratosphère moyenne ou supérieure [1], où ils sont photodissociés par les rayonnements UV à courtes longueurs d'onde en libérant du chlore :



Les radicaux libres de chlore réagissent avec le méthane et forment du HCl. Ils peuvent également réagir avec l'ozone puis avec le  $\text{NO}_2$  pour former du nitrate de chlore :



L'HCl et le  $\text{ClONO}_2$  sont des réservoirs de chlore car leurs réactions en phase gazeuse sont relativement lentes [2]. En hiver, des nuages stratosphériques polaires (acronyme anglais PSC) peuvent se former et ainsi favoriser la transformation des composés anorganiques chlorés stables ( $\text{ClONO}_2$  et HCl) en  $\text{Cl}_2$ , ils jouent alors un rôle essentiel sur la destruction de l'ozone. En l'absence de lumière solaire, la réaction a lieu à la surface des particules de nuage :

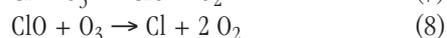
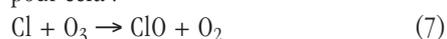


(surf) désignant les molécules qui adhèrent à la surface et (g) la phase gazeuse. Du  $\text{Cl}_2$  en phase gazeuse est ainsi libéré par cette réaction superficielle pendant la nuit polaire [3, 4].

En septembre - octobre, ou en mars - avril, la lumière du soleil revient dans les régions polaires. Le chlore en phase gazeuse formé pendant l'hiver est à présent dissocié par photolyse :



Cette production relativement importante de radicaux Cl entraîne en peu de temps une importante dégradation de l'ozone. De nombreux cycles chimiques y participent. Le premier cycle proposé, et le mieux connu, est celui de Molina et Rowland, qui obtinrent en 1995 le prix Nobel de chimie pour cela :



On estime que chaque radical Cl parcourt 100 000 fois ce cycle avant de réagir avec le méthane ou d'autres substances et former de nouveau un composé réservoir de chlore. Les réactions (7) et (8) représentent donc un cycle « catalytique » de la destruction de l'ozone. Après un certain temps, le « trou d'ozone » se rétrécit en raison de la diminution des radicaux chlorés et l'enrichissement de l'ozone par convection à partir des couches inférieures. Il a été montré dans la littérature que l'efficacité de la réaction (5) dépend de la qualité superficielle des particules avec lesquelles la réaction se déroule [5]. Comparée à celle de la phase gazeuse, l'action de la surface est catalytique. La compréhension des propriétés superficielles des particules de PSC est donc essentielle pour expliquer les processus présents dans la stratosphère et responsables de la destruction de l'ozone.

Nous nous sommes concentrés, dans nos études, non seulement sur l'identification des phases mais aussi sur les températures et les compositions qui sont liées à la transformation liquide-solide des particules de PSC.

Les PSC sont constitués essentiellement d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique. On répartit les nuages en trois classes :

- Type Ia, constitué essentiellement de particules solides, composées de trihydrate d'acide nitrique (acronyme anglais : NAT) et probablement d'autres hydrates tels que le dihydrate d'acide nitrique (NAD) et le tétrahydrate d'acide sulfurique (SAT).
- Type Ib, constitué de particules liquides, composées d'une solution ternaire de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ .
- Type II composé exclusivement de cristaux de glace [6].

Un objectif de notre étude est la détermination du diagramme de phase du système  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , à partir duquel les PSC sont constitués. Le diagramme de phase binaire du système  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  est étudié ici comme hypothèse. Il s'est révélé que les travaux effectués il y a 75 - 100 ans sur les systèmes binaires fondamentaux pour les PSC [7-9], étaient incomplets.

### Conditions expérimentales

#### Préparation des échantillons

Des acides concentrés de haute pureté (P.A. selon l'ACS) ont été dilués dans de l'eau pure. La concentration des acides a été déterminée par titrage acide-base avec une précision de  $\pm 0.40$  % en poids.

## DSC

Un DSC822<sup>e</sup> de METTLER TOLEDO, avec refroidissement à l'azote liquide, a été employé pour les essais, la cellule de mesure étant balayée avec 50 mL/min d'azote. La reproductibilité de la température des mesures est supérieure à  $\pm 0,05$  K. La température a été ajustée par un étalonnage en trois points avec de l'indium, de l'eau pure HPLC et de l'octane conservé sous azote, déshydraté et d'une haute pureté (99%+, Aldrich). La précision absolue de la température pour une mesure a été déterminée de  $\pm 0,9$  K pour un intervalle de confiance de 94% [10].

Les échantillons d'une masse normale de 22 mg ont été mesurés dans un creuset en platine de 30  $\mu$ l. Les masses des échantillons ont été déterminées avant et après la mesure à l'aide d'une microbalance AT20 de METTLER TOLEDO. La perte par évaporation pendant une mesure est inférieure à 2%. Le programme de température employé pour la mesure DSC est le suivant :

- refroidissement de l'échantillon à 183 K à une vitesse de 10 K/min
- 5 minutes à température constante
- montée en température à 203 K à une vitesse de 10 K/min puis à 298 K à une vitesse de 1 K/min.

L'influence de la masse d'échantillon sur le résultat de mesure a été étudiée à l'aide de quelques échantillons dont la masse a été réduite jusqu'à 1 mg. Aucune influence de la masse n'a été mise en évidence.

Les diagrammes de phase sont déterminés à partir de la température de la fusion effective, définie au maximum du pic. L'influence de la vitesse de chauffe sur cette température a été étudiée à l'aide d'un échantillon contenant 25,0 % en poids de HNO<sub>3</sub> refroidi avec une vitesse de 10 K/min à 138 K, maintenu à cette température pendant 5 minutes puis chauffé à 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10 K/min. La moyenne des valeurs obtenues pour trois mesures a été calculée à chaque vitesse de chauffe. Les résultats ont révélé une relation linéaire entre les moyennes de la température du pic et la vitesse de chauffe. La température de la fusion effective à 0 K/min, déterminée par extrapolation, se monte à 244,27 K, elle est de 0,54 K inférieure à la température de pic mesurée à 1 K/min (244,81 K). Etant

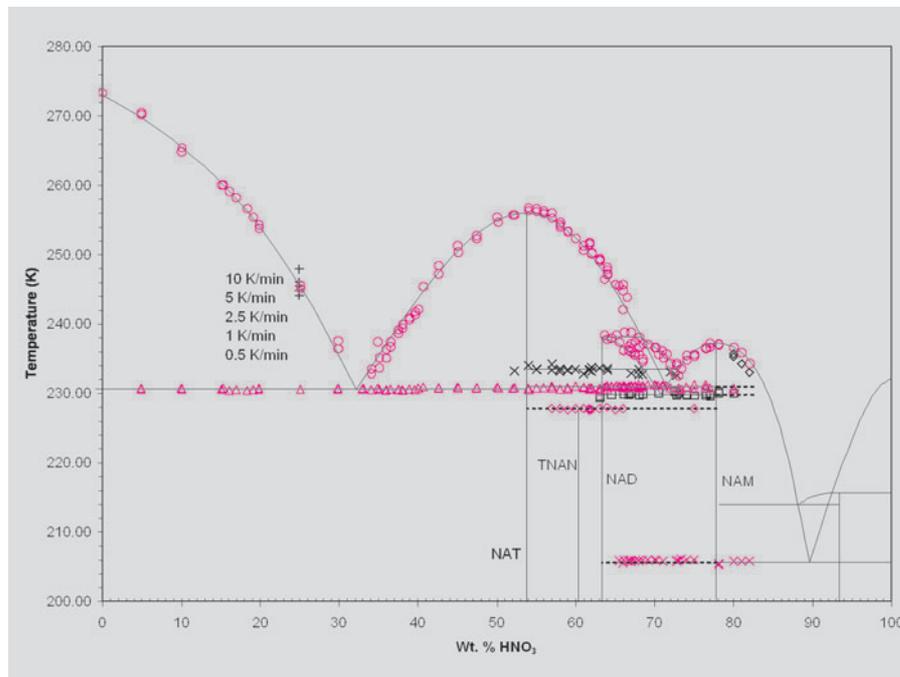


Figure 1 : Diagramme de phase du HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O en fonction de la température et de la composition. Les lignes verticales indiquent la composition des composants solides. Toutes les autres lignes sont des courbes obtenues par approximation à partir de mesures antérieures. Légende : cercles : fusion effective (température du maximum du pic de fusion), triangles : fusion eutectique (température du début du pic de fusion), croix : fusion eutectique du HNO<sub>3</sub>/NAM; losanges : transitions TNAN. Les symboles noirs désignent les résultats de mesures supplémentaires à différentes vitesses de chauffe; les croix et les carrés désignent la transition eutectique NAT/NAM, resp. NAD/NAM.

donné que cette différence est comprise dans la plage d'erreur expérimentale, les données ont toujours été déterminées à 1 K/min. Les moyennes déterminées aux différentes vitesses de chauffe employées sont reportées dans le diagramme de phase de la figure 1.

La sensibilité calorimétrique a été évaluée à partir de la plus faible transformation que nous détectons, la fusion de l'eutectique du HNO<sub>3</sub> et du monohydrate d'acide nitrique (NAM) à 205 K. Une chaleur de transformation de 0,17 mJ a été mesurée sur un échantillon de 21,8 mg. En tenant compte de l'enthalpie de fusion connue du HNO<sub>3</sub> [11], on obtient une fraction en masse d'HNO<sub>3</sub> solide de  $4,7 \cdot 10^{-5}$  (47 ppm). Le rapport signal-bruit se monte à 1,8. Le rapport des surfaces du pic de transition et du plus grand pic du bruit a également été déterminé.

## Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) sur film mince a été utilisée en complément à la DSC pour l'identification des phases. Celle-ci a été effectuée par l'étude des transitions

vibrations-rotations. Les détails sur cette mesure sont décrits dans les articles [12, 13].

## Mesures et résultats

Les transitions déterminées par DSC du système binaire HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O sont indiquées dans le diagramme de phase de la figure 1 sous forme de symbole. Les lignes représentent les données bibliographiques connues. Les possibilités de la DSC pour l'établissement du diagramme de phase sont discutées dans cet article à partir de l'exemple d'échantillons de différentes concentrations.

Echantillons contenant 20% de HNO<sub>3</sub>  
Comme premier exemple, nous considérons une solution de 20 % en poids de HNO<sub>3</sub>. La thermodynamique indique que deux phases solides se forment lors du refroidissement en deçà du point eutectique du H<sub>2</sub>O/NAT à 231 K, avant la solidification totale. La courbe DSC de refroidissement de cet échantillon représentée sur la figure 2 révèle deux effets exothermiques qui correspondent aux cristallisations séparées de l'eau et du NAT. Ces cristallisations révèlent

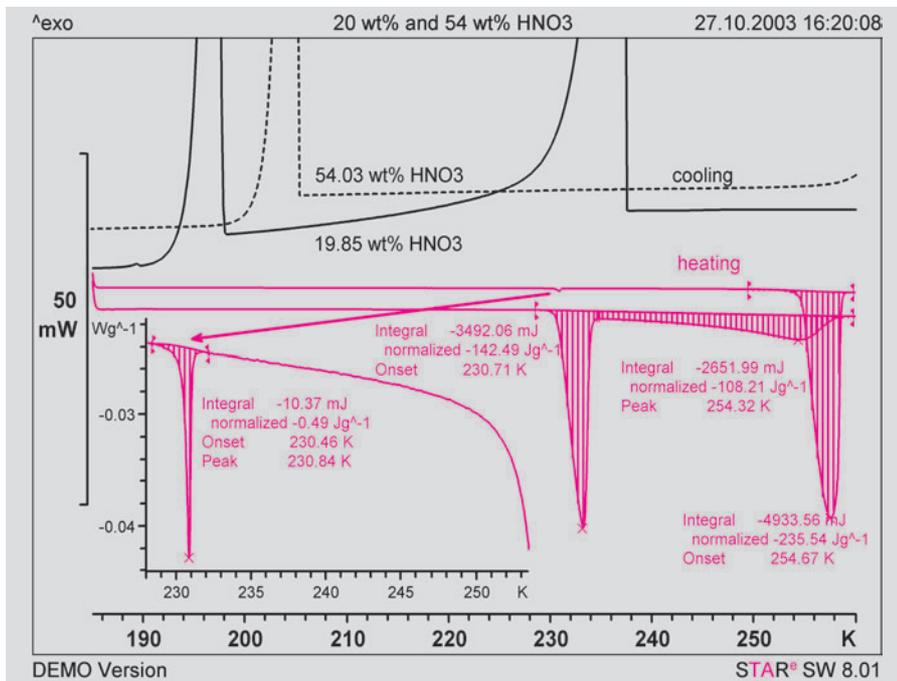


Figure 2: Courbes de montée en température et de refroidissement d'échantillons de 20 % et de 54 % en poids de HNO<sub>3</sub>. Une plage de la courbe « 54 % en poids de HNO<sub>3</sub> » a été agrandie.

des surfusions en raison de la vitesse de refroidissement relativement élevée et de la formation de germes.

L'échantillon a été chauffé conformément au programme de température de 183 K à 263 K à 1 K/min. Comme prévu, deux pics de fusions endothermiques ont été mesurés. Le premier, à une température de début de 230,7 K, correspond à la fusion de l'eutectique. Le deuxième pic est plus large et la température du pic se trouve à 254,3 K. Ceci correspond à la fusion effective de la glace en solution. Comme le montre le diagramme de phase (fig.1), les deux valeurs coïncident avec les mesures antérieures. Ce type relativement simple de courbes DSC est mesuré pour des concentrations en poids comprises entre 0 % < [HNO<sub>3</sub>] < 54 %. Cette plage correspond au diagramme de phase eutectique simple de l'eau et du NAT, pour lequel la fraction relative de chaque phase est déterminée non seulement avec la même loi mais aussi à partir du rapport des surfaces de pic correspondantes. Pour des concentrations en poids de [HNO<sub>3</sub>] > 54 %, il apparaît plus de deux phases, la loi ne s'applique donc pas ici.

Si la concentration stoechiométrique est atteinte à une concentration en poids [HNO<sub>3</sub>] = 54 %, seule cette phase devrait encore apparaître et donc uniquement la fusion du NAT pur devrait être mesurée en DSC.

Un pic de cristallisation est effectivement mesuré sur la courbe DSC du refroidissement représentée sur la figure 2. Un très petit pic correspondant à la fusion de l'eutectique de l'eau et du NAT à 230,5 K peut également être détecté en plus du pic de fusion du NAT pur lors de la montée en température. Ce petit pic est représenté avec un fort agrandissement sur la figure 2 et a pu

être détecté grâce à la très haute sensibilité du DSC. La présence de l'eutectique provient des imprécisions expérimentales lors de la réalisation de la solution et de la nature statistique de la formation de germes.

Echantillon contenant 58% de HNO<sub>3</sub>

Les courbes DSC d'échantillons de concentration en HNO<sub>3</sub> élevées sont très complexes, car il peut y avoir jusqu'à quatre phases (NAT, NAD, NAM et TNAN - ces phases sont décrites ci-après), dont les domaines de stabilité thermodynamique se superposent. Ce comportement complexe des différentes phases est illustré sur la figure 3 par l'exemple d'un échantillon ayant une concentration de 58 % en poids de HNO<sub>3</sub>. Lors du refroidissement, deux pics de cristallisation ont été mesurés à 200 K environ. La courbe de montée en température montre une cristallisation à froid à 221 K, ce qui signifie que l'échantillon n'a pas été totalement cristallisé lors du refroidissement. Différents effets thermiques se produisent ensuite. Une première transition est mesurée à 227,7 K, suivie d'une recristallisation. L'eutectique du NAM et du NAT fond ensuite à 230,6 K, qui recristallise ensuite. Le pic relativement important qui suit correspond à la fusion de l'eutectique du NAD et du NAM liquide. Sa taille indique une fraction relativement importante de NAD

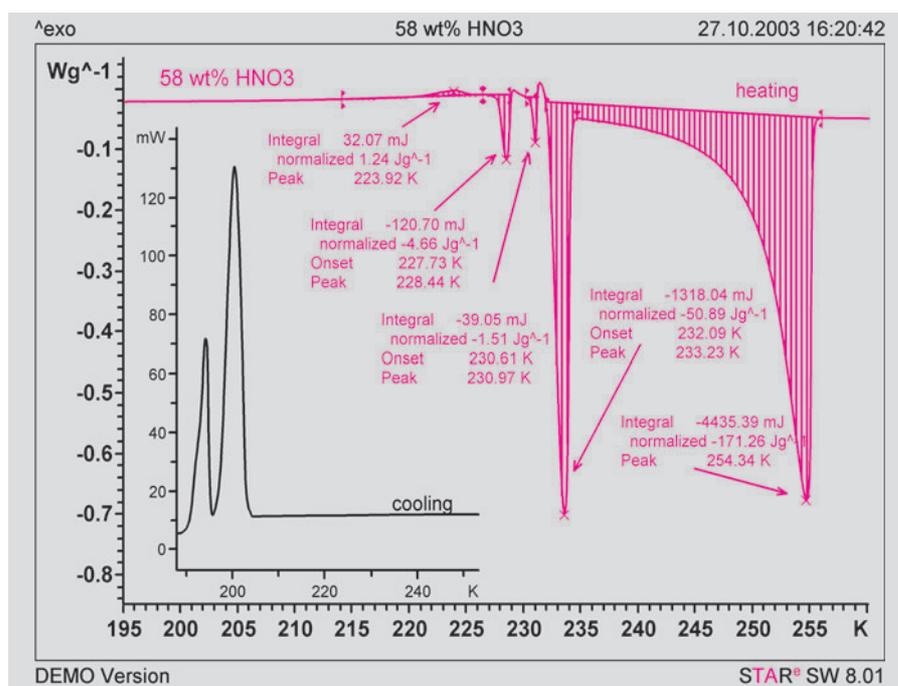


Figure 3: Courbes de montée en température et de refroidissement d'un échantillon de 58 % en poids de HNO<sub>3</sub>.

en phase solide. Enfin, le NAT fond dans le liquide. Le maximum du pic à 254,3 K indique la fusion totale.

On observe à partir de la courbe DSC de ce mélange la présence de quatre composants solides différents, dont au moins un, le NAM, a été formé du moins en partie par recristallisation du NAD ou du NAT. Tous ces résultats sont indiqués dans le diagramme de phase de la figure 1 et confirmé par la spectroscopie IR sur films minces.

Dans la plage du mélange stœchiométrique avec du NAM ( $54\% < [\text{HNO}_3] < 78\%$  en poids), toutes les courbes DSC sont également complexes. Comme il est indiqué dans les articles [13, 14], la fraction en masse de chaque phase peut être déterminée à partir des enthalpies de fusion connues des substances pures correspondantes. Au-dessus de 78 % en poids de  $\text{HNO}_3$ , quelques expériences ont été effectuées car le mélange de l'aérosol stratosphérique se trouve loin de cette plage.

#### Phase solide TNAN

La transition mesurée à 228 K environ provient d'un hydrate de l'acide nitrique jusqu'ici inconnu de nous, le nonahydrate de tétra-acide nitrique  $4\text{HNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (TNAN). La présence de cet hydrate est révélée par la taille maximale du pic correspondant à  $[\text{HNO}_3] = 61,03\%$  en poids. La plus grande fraction de cette phase est donc à cette concentration. L'hydrate  $4\text{HNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  contient 60,87 % en poids de  $\text{HNO}_3$ . Nous excluons la possibilité que le pic mesuré soit

généralisé par une transition solide-solide d'une autre phase connue car, pour chaque échantillon, une fusion-recristallisation exothermique suivait immédiatement le pic endothermique discuté ici. De plus, un pic de type unique, corrélé avec le pic de transition correspondant en DSC, a été identifié dans les spectres IR. Etant donné que les structures des NAD et TNAN sont analogues, leurs spectres IR devraient être également analogues. Ceci a pu être confirmé expérimentalement.

Les solutions qui forment le TNAN, montrent également aux hautes températures, les transitions prévues à 231 K (eutectique NAT/NAM), à 233 K (transition NAD) et enfin la fusion du NAT. Il s'ensuit que le pic à 228 K provient d'autres transitions de phase et n'est pas simplement un autre eutectique.

#### Conclusion

Cet article décrit la détermination du diagramme de phase binaire de systèmes relativement complexes avec plusieurs phases solides stables au moyen de la DSC et de la spectroscopie IR en complément. La DSC fournit les informations essentielles pour l'établissement des diagrammes de phases ainsi que des chaleurs de fusion à partir desquelles la concentration des phases peut être déterminée.

La haute sensibilité de la DSC a permis d'identifier des phases qui n'ont qu'une très faible enthalpie de transformation ou qu'une très faible concentration. L'emploi de méthodes complémentaires est néces-

saire si des composants inconnus doivent être identifiés ou si différentes transitions se produisent pratiquement aux mêmes températures.

#### Bibliographie

- [1] Molina, M. J.; Rowland, F. S. *Nature*, **1974**, 249, 810.
- [2] Molina, L. T.; Molina, M. J.; Stachnik, R. A.; Tom, R. D. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 3779.
- [3] Solomon, S. *Rev. Geophys.* **1988**, 26, 131.
- [4] Anderson, J. G.; Toohey, D. W.; Brune, W. H. *Science* **1991**, 251, 39.
- [5] DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, JPL Publication 97-4*, **1997**.
- [6] Tolbert, M. A.; Toon, O. B. *Science* **2001**, 292, 61.
- [7] Pickering, S. U. *J. Chem. Soc.* **1893**, 63, 436.
- [8] Kuster, F. W.; Kremann, R. *Zeit. Anorg. Chem.* **1904**, 41, 1, 1904.
- [9] Potier, J.; Potier, A. C. *R. Acad. Sci. Paris* **1956**, 242, 1474.
- [10] Schubnell, M.; Riesen, R. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 61, 91.
- [11] Forsythe, W. R.; Giauque, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 48-61.
- [12] Zhang, R.; Wooldridge, P. J.; Molina, M. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8541.
- [13] Beyer, K. D.; Hansen, A. R. *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 10275.
- [14] Beyer, K. D.; Hansen, A. R.; Poston, M. *submitted*

# Etudes cinétiques de réactions complexes, première partie : cinétique sans modèle

Dr. Jürgen Schawe

## Introduction

La cinétique sans modèle (MFK) a fait ses preuves pour la description des réactions chimiques [1-4]. Pour appliquer la MFK aux mesures DSC dynamiques, il est nécessaire de mesurer la réaction au moins à trois vitesses de chauffe. Une condition de la MFK est que le mécanisme de réaction ne varie pas avec la vitesse de chauffe. Cette condition est satisfaite dans la majorité des cas pratiques. Une exception peut être la réaction de réticulation des systèmes « durcissant à chaud ». Ce matériau peut vitrifier pendant la réaction, c.-à.-d. il passe de l'état liquide à l'état vitreux. La cinétique de réaction passe d'un contrôle chimique (état liquide) à un contrôle par diffusion (état solide). Cet article montre comment il est possible de reconnaître une telle réaction à l'aide de la MFK et de la décrire. L'étude a été effectuée à partir de l'exemple de la résine époxy DGEBA (diglycidylether du bisphénol A) avec le durcisseur DDM (diaminodiphenylmethane). Cet article décrit la première des deux parties de cette étude. Celle-ci comprend la procédure expérimentale lors de l'étude de réactions complexes de durcissement et l'exploitation des résultats à l'aide de la MFK. La deuxième partie [5] présentera une extension de la MFK pour la description de l'influence de la vitrification sur la cinétique de réaction.

## Mesure dynamique du durcissement

Les courbes DSC dynamiques obtenues à différentes vitesses de chauffe sont représentées sur la figure 1. La température du pic est décalée de 105 °C environ à 1 K/min à 160 °C environ à 10 K/min. La température de transition vitreuse du mélange initial avant réaction,  $T_{g0}$ , est de -18.3 °C. La chaleur de réaction est  $\Delta H_{\text{react}} = 406 \text{ J/g}$ . La température de transition vitreuse du matériau durci ( $T_{g1} = 166.5 \text{ °C}$ ) a été déterminée dans une deuxième mesure. Le pic de la réaction aux vitesses inférieures à 10 K/min est nettement inférieur à  $T_{g1}$ . Ceci indique que la réaction a pu être in-

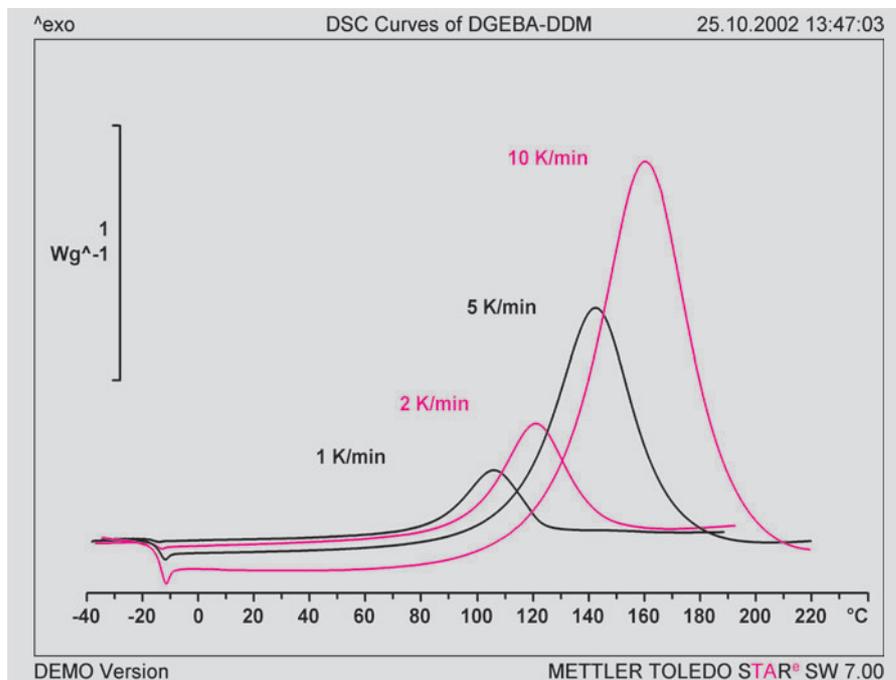


Figure 1 : Courbes DSC du système DGEBA-DDM mesurées à plusieurs vitesses de chauffe.

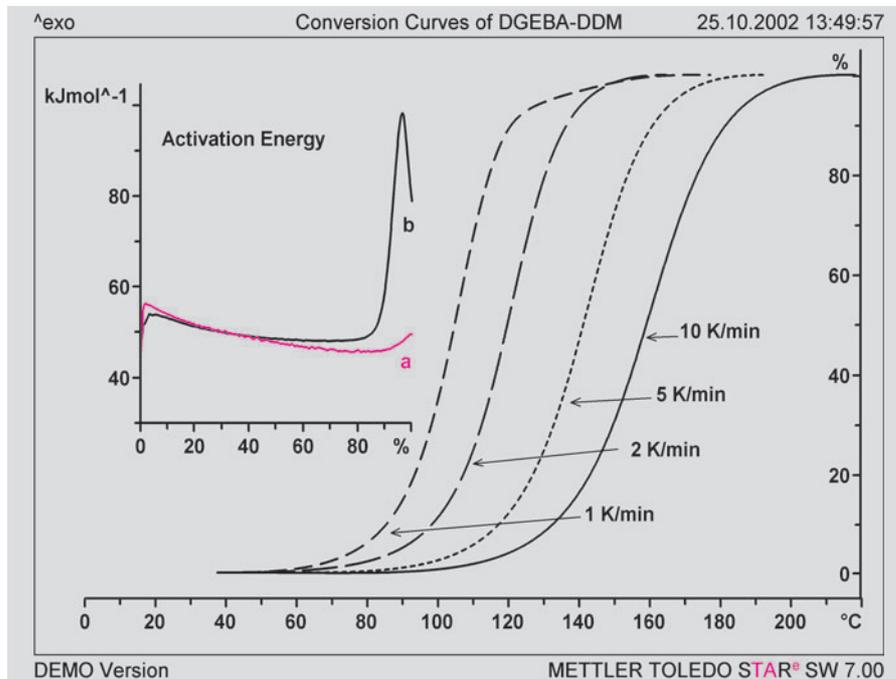


Figure 2 : Courbes du taux de réaction déterminées à partir des courbes DSC de la figure 1. L'évolution de l'énergie d'activation calculée à l'aide de la MFK est tracée en fonction du taux de réaction dans le système de coordonnées de gauche (courbe a: calculée à partir des vitesses de chauffe de 2, 5 et 10 K/min; courbe b: calculée à partir des vitesses de chauffe 1, 2 et 5 K/min).

fluencée par la vitrification.

Les courbes du taux de réaction ont été calculées à partir des courbes DSC (figure 2). L'énergie d'activation, fonction du taux de

réaction, a été calculée à l'aide de la MFK à partir des trois courbes obtenues du taux de réaction. Dans le cas du matériau étudié, l'énergie d'activation est pratiquement

constante, égale à 50 kJ/mol, si le calcul (courbe a de la figure 2) est effectué à partir des courbes obtenues aux vitesses de chauffe de 2, 5 et 10 K/min. Si la cinétique de réaction n'évolue pas, la courbe de l'énergie d'activation devrait être indépendante de la vitesse de chauffe. Dans le cas considéré, la courbe de l'énergie d'activation varie de façon significative si la MFK est appliquée aux courbes de taux de réaction obtenues pour les vitesses de 1, 2 et 5 K/min. Cette courbe d'énergie d'activation, b, correspond sur 85% environ à la courbe a. De grandes variations, engendrées par la vitrification à 1 K/min, apparaissent ensuite. A cette vitesse de chauffe, la température de l'échantillon a atteint la température actuelle de la transition vitreuse et l'échantillon devient, du moins en partie, vitreux. Le contrôle de la réaction passe alors du contrôle chimique au contrôle par diffusion. La réaction est par suite plus lente. Aux vitesses de chauffe plus élevées, la température de l'échantillon varie si vite que la température de l'échantillon reste toujours inférieure à la température actuelle de transition vitreuse. L'échantillon est donc toujours liquide et le contrôle de la réaction est chimique. La MFK permet de détecter un changement dans le comportement cinétique par l'évolution de la courbe d'énergie d'activation.

## Mesures isothermes d'une réaction

### Mesures isothermes directes

Pour les mesures isothermes, l'échantillon est placé dans la cellule de mesure DSC préchauffée et le flux de chaleur est mesuré en fonction du temps. Un avantage de cette méthode est que la cinétique de réaction n'est pas influencée par les variations de température. Les courbes complètes obtenues peuvent être exploitées par la MFK étendue par exemple.

Pour des températures de réaction relativement basses, les flux de chaleur sont faibles. La réaction dure plusieurs heures et des erreurs importantes dans la chaleur de réaction peuvent en résulter. Par contre, pour de hautes températures de réaction, le pic de réaction est important et la vitesse de réaction est élevée. La mesure doit démarrer immédiatement, en effet une partie de la réaction a déjà eu lieu dans les premières secondes.

Afin de déterminer la courbe du taux de réaction à partir de la mesure isotherme du flux de chaleur, on calcule d'abord le taux de réaction maximal de la réaction isotherme selon la formule

$$\alpha_{\max} = \frac{\Delta H_{\text{react}} - \Delta H_{\text{post}}}{\Delta H_{\text{react}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

où  $\Delta H_{\text{react}}$  est l'enthalpie de réaction d'un échantillon avant la réaction (mesure DSC à 10 K/min).  $\Delta H_{\text{post}}$  est l'enthalpie déterminée à partir du post durcissement. Cette valeur est déterminée à partir de la mesure dynamique de l'échantillon refroidi, après la mesure isotherme, au-dessous de la température de transition vitreuse actuelle. L'exploitation de telles mesures a été décrite dans un article précédent [6].

La courbe du taux de réaction peut alors être facilement obtenue dans le logiciel STAR<sup>®</sup> à partir de la mesure isotherme, en prenant une ligne de base horizontale (à partir de la droite). Pour le calcul,  $\Delta H_{\text{react}}$  est entré comme valeur théorique et  $\alpha_{\max}$  comme taux de réaction maximal dans les champs d'entrée correspondant du logiciel. La courbe du taux de réaction d'une mesure effectuée à 100 °C est représentée sur la figure 3.

de séjour. Les échantillons sont refroidis brusquement à la fin du temps de séjour  $t_{\text{react}}$ , à des températures inférieures à la température de transition vitreuse,  $T_g$ . La mesure DSC dynamique consécutive fournit la courbe de postdurcissement à partir de laquelle la  $T_g$  et l'enthalpie de la réaction de postdurcissement,  $\Delta H_{\text{post}}$ , sont déterminées selon la méthode décrite dans le UserCom 14 [6]. Le taux de réaction après le temps considéré,  $t_{\text{react}}$ , à la température  $T_{\text{react}}$ , est :

$$\alpha(t_{\text{react}}) = (1 - \Delta H_{\text{post}} / \Delta H_{\text{react}}) \cdot 100\% \quad (2)$$

Les avantages de cette méthode sont les déterminations très précises des taux de réaction dans des conditions isothermes à basse température et de la température de transition vitreuse en fonction du taux de réaction. Toutefois, ce type de mesure est lié à une certaine lourdeur expérimentale. Il est conseillé d'effectuer les conditionnements à basse  $T_{\text{react}}$  des échantillons hors de la cellule DSC en raison des temps relativement longs.

Le taux de réaction et la  $T_g$  sont représentés sur la figure 3 pour une réaction à

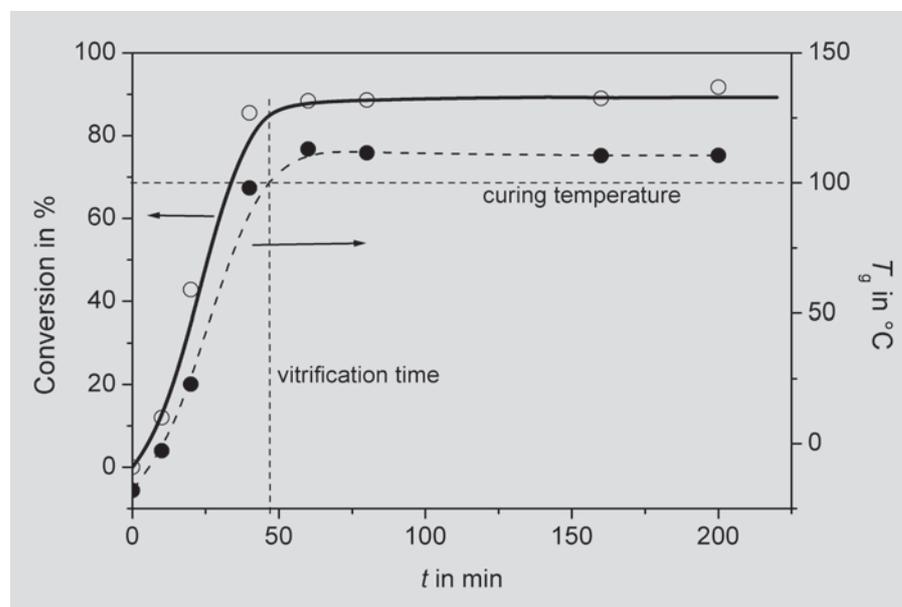


Figure 3: Taux de réaction et température de transition vitreuse en fonction du temps de réaction pour une température de réaction de 100 °C. La courbe en trait plein est le résultat d'une mesure DSC isotherme directe. Les cercles blancs représentent le taux de réaction déterminé à partir de la réaction de postdurcissement. La température de transition vitreuse  $T_g$  est représentée par les points noirs.

### Mesure de la réaction de postdurcissement

Dans cette méthode, les échantillons neufs sont posés dans un four préchauffé à  $T_{\text{react}}$  et conditionnés pendant différents temps

100 °C. A titre comparatif, la courbe de mesure isotherme est également tracée. Les courbes obtenues à partir des deux types de mesure coïncident très bien. L'évolution de la transition vitreuse montre que  $T_g(t_v)$

=  $T_{\text{react}}$  après 48 minutes environ. Il se produit alors une transition vitreuse induite chimiquement. Le matériau vitrifie.  $t_v$  est le temps de vitrification. En raison de la vitrification, la réaction est essentiellement contrôlée par diffusion. La vitesse de réaction diminue donc très fortement et devient pratiquement nulle. Même après un très long temps de séjour à cette température, le taux maximal de réaction (89 % dans ce cas) n'est pas dépassé.

L'influence de  $\alpha$  sur la  $T_g$  est représentée sur la figure 4. La température de transition vitreuse à 100 % a été obtenue à partir de la mesure d'un échantillon durci, préalablement chauffé à 230 °C.

Un exemple de description de la relation entre  $T_g$  et  $\alpha$  est l'équation modifiée de DiBenedetto [7] :

$$T_g(\alpha) = \frac{\lambda \alpha (T_{g1} - T_{g0})}{1 - (1 - \lambda)\alpha} + T_{g0} \quad (3)$$

où  $T_{g0}$  et  $T_{g1}$  sont les températures de transition vitreuse de l'échantillon avant réaction et de l'échantillon après la réaction complète ;  $\lambda$  est un paramètre de corrélation.

Les valeurs suivantes ont été déterminées :  $\lambda = 0.31$  et  $T_{g1} = 169.3$  °C.  $T_{g0} = -18.3$  °C a été mesuré en DSC à 10 K/min.

### Prévisions grâce à la MFK

Si la courbe de l'énergie d'activation est calculée à partir des mesures DSC effectuées avec des vitesses de chauffe suffisamment élevées (courbe a de la figure 2), elle décrit une réaction toujours contrôlée chimiquement. Le taux de ce type de réactions isothermes peut être calculé. La figure 5 montre les courbes de taux de réaction ainsi que les courbes expérimentales. Ces dernières révèlent en raison du contrôle par diffusion, contrairement aux courbes calculées, un taux de réaction maximal inférieur à 100%. Le taux maximal de réaction des courbes expérimentales diminue avec la température de réaction. Bien que cette évolution dans la cinétique de réaction ne soit pas décrite par la MFK, il est possible d'évaluer le temps de vitrification  $t_v$ . Ce temps est important du point de vue technologique car il décrit à partir de quel moment la résine n'est plus liquide. De plus, si l'on calcule  $\alpha$  à partir de l'équation (3) et si l'on remplace  $T_g$  par la température

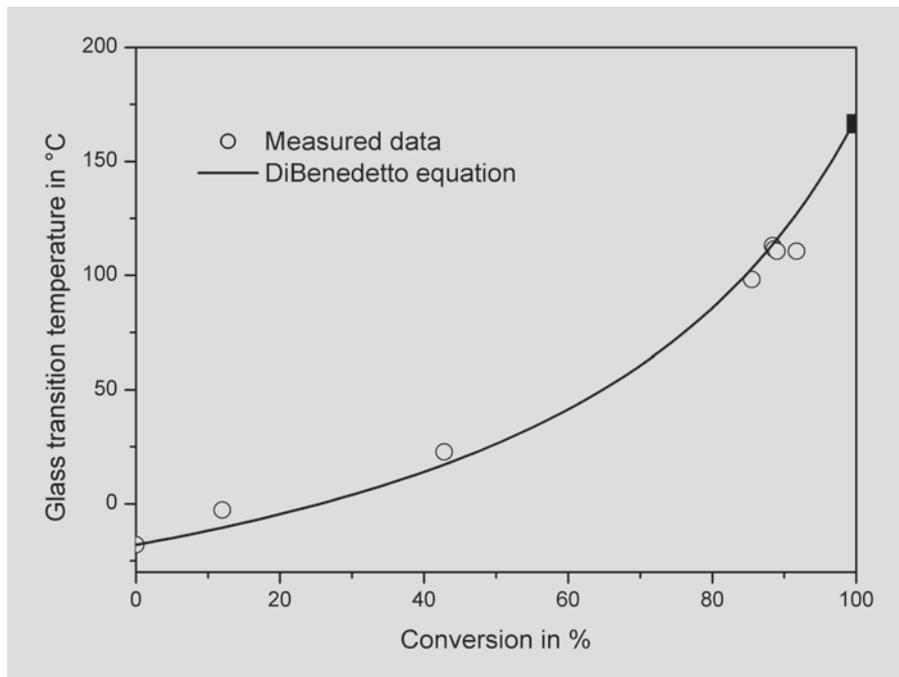


Figure 4: Température de transition vitreuse en fonction du taux de réaction. Les points correspondent aux valeurs de la figure 3. Le carré noir correspond à la valeur d'un échantillon durci, déterminée par une mesure séparée. La courbe a été obtenue par approximation de l'équation (3).

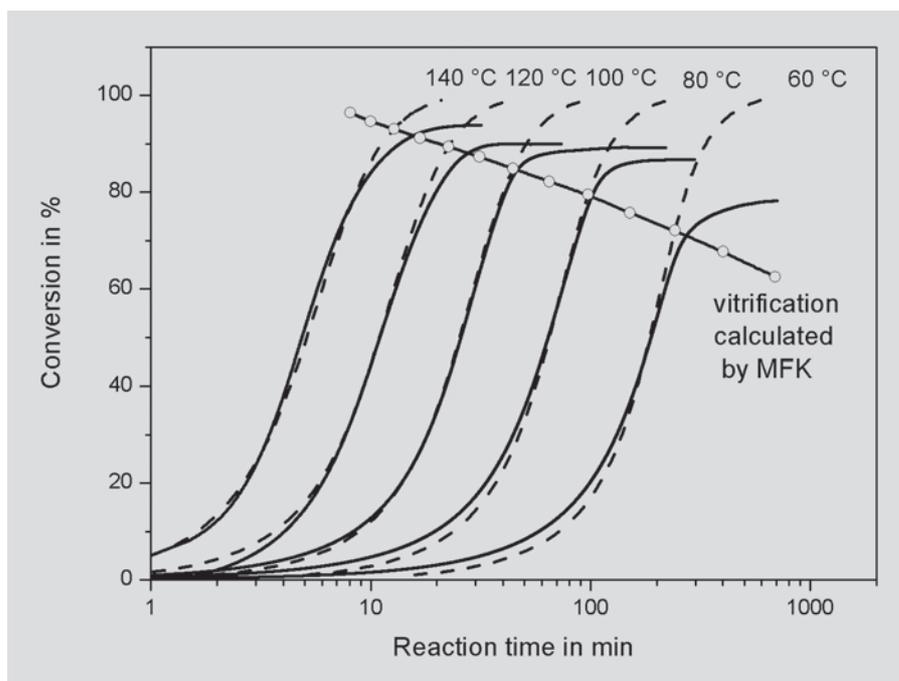


Figure 5: Taux de réaction en fonction du temps à différentes températures de réaction. Les courbes en traits pleins ont été obtenues à partir de mesures isothermes directes. Les courbes en tirets ont été calculées à l'aide de la MFK à partir de la courbe, a, de la figure 2. La courbe reliant les cercles désigne le taux de réaction des courbes MFK au temps de vitrification calculé à partir de la formule (4).

de réaction  $T_{\text{react}}$ , on obtient le taux de réaction au temps de vitrification  $t_v$  :

$$\alpha(t_v) = \frac{T_{\text{react}} - T_{g0}}{\lambda(T_{g1} - T_{\text{react}}) + (T_{\text{react}} - T_{g0})} \cdot 100\% \quad (4)$$

Le temps pour lequel les courbes du taux de réaction calculé ont la valeur  $\alpha(t_v)$ ,

correspond, avec une bonne approximation, au temps de vitrification mesuré [5]. Le taux de réaction calculé à partir de la MFK à  $t_v$  est reporté sur la figure 5. On remarque que les courbes MFK correspondent jusqu'à la vitrification aux courbes expérimentales. Le contrôle par diffusion ralentit ensuite nettement la réaction.

## Conclusion

La cinétique d'une réaction contrôlée chimiquement peut être décrite par la MFK. Des prédictions précises sur l'évolution d'une telle réaction isotherme sont possibles à partir de mesures DSC dynamiques à différentes vitesses de chauffe. Si la température de réaction est inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau durci, il peut se produire une vitrification. La réaction n'est alors plus contrôlée chimiquement mais par diffusion, la réaction isotherme est incomplète, ce qui peut avoir une influence négative importante sur les propriétés du matériau. La MFK permet de mettre en évidence l'apparition de la vitrification sur la courbe

d'énergie d'activation par comparaison de différentes exploitations de courbes à différentes vitesses de chauffe.

Si l'on connaît l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de réaction, la MFK permet de prédire le temps de vitrification. Les prédictions de la MFK coïncident avec les mesures jusqu'à la vitrification. La vitesse de réaction diminue ensuite en raison du contrôle par diffusion qui se met en place.

La deuxième partie de cette étude [5] montrera comment, avec une simple extension de la MFK, il est possible de décrire également l'évolution de la réaction dans ce domaine.

## Bibliographie

- [1] J. de Buhr, *UserCom 2* (1995) 7.
- [2] METTLER TOLEDO, *UserCom 5* (1997) 9.
- [3] METTLER TOLEDO, *UserCom 8* (1999) 1.
- [4] S. Vyazovkin, *UserCom 10* (1999) 9.
- [5] J. Schawe, *UserCom 19* (2004).
- [6] J. Schawe, *UserCom 14* (2001) 16.
- [7] J.P. Pascault and R.J.J. Williams, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 28 (1990) 85.

# Analyse thermique des céramiques fondant à haute température

Dr. Markus Schubnell

## Introduction

Les céramiques fondant à haute température sont aujourd'hui employées dans de nombreux domaines. Elles sont en général utilisées dans la structure des fours de fusion et des fours d'agglomération. La fabrication de ces derniers nécessite un contrôle précis du matériau d'origine. Cet article montre comment un matériau d'origine normalement utilisé pour la réalisation d'un revêtement intérieur réfractaire d'un haut fourneau peut être caractérisé à l'aide de l'analyse thermique.

Le composant principal de l'échantillon est le MgO. Il comprend de plus du carbone avec liaisons organiques (1,5 %), du graphite (10 %), SiO<sub>2</sub> (1,5 %), CaO (1,5 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,1 %) ainsi que de l'aluminium métallique (2,1 %). Les mesures ont été effectuées avec un TGA/SDTA851<sup>e</sup> couplé à un spectromètre de masse Inficon Thermostar QMS (1-300). Des mesures ont en outre été effectuées avec un DSC822<sup>e</sup>.

## Mesures

La figure 1 montre les résultats d'une analyse combinée TGA-MS. L'échantillon a été

chauffé 20 K/min avec un balayage d'air de 50 ml/min, dans un creuset en oxyde d'aluminium. La courbe TGA présente plusieurs paliers qui peuvent être affectés à

différents processus. La première perte de masse peut être générée par l'évaporation de l'humidité. L'exploitation quantitative de cette perte de poids indique un taux

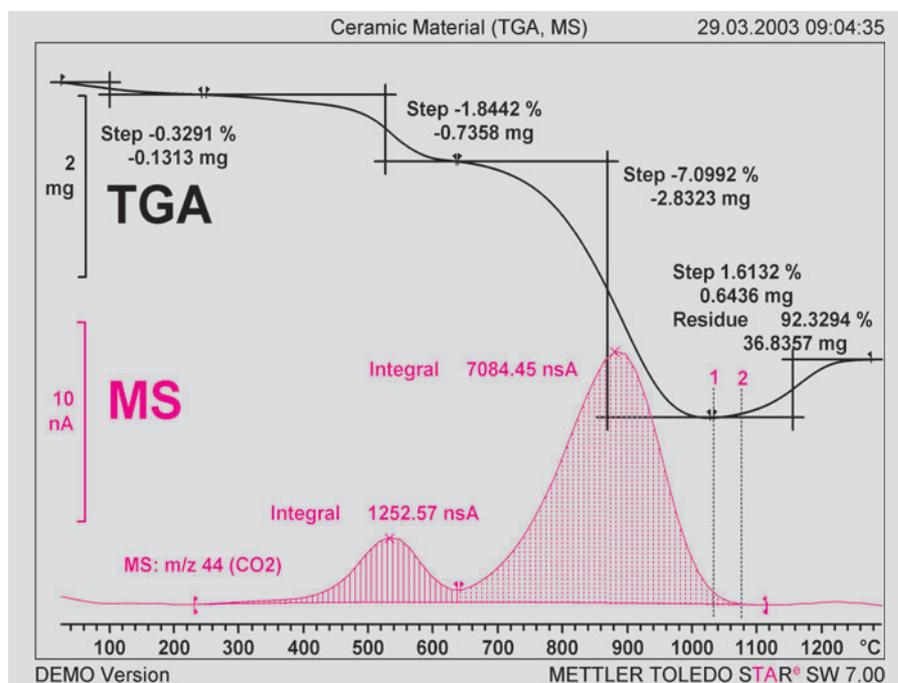


Figure 1: Courbe TGA et émission CO<sub>2</sub> mesurée avec un spectromètre de masse pour un matériau d'origine utilisé dans la production de céramiques à température de fusion élevée.

d'humidité de 0,33 %. Les deux paliers suivants correspondent à la combustion du carbone avec liaisons organiques et du graphite. Le carbone avec liaisons organiques a une surface spécifique nettement plus élevée que le graphite, sa combustion a donc lieu plus tôt. L'augmentation de poids au-dessus de 1000 °C est générée par l'oxydation de l'aluminium métallique. Outre la courbe TGA, l'évolution dans le temps du nombre de masse  $m/z$  44 (caractéristique du  $\text{CO}_2$ ) est représentée sur la figure 1. La courbe montre que, pour les deux paliers de combustion du carbone, d'importantes quantités de  $\text{CO}_2$  sont générées. Le rapport des surfaces des deux pics de la courbe MS correspondant au  $\text{CO}_2$  (graphite par rapport au carbone avec liaisons organiques) devrait avoir approximativement la même valeur que le rapport des hauteurs de palier des pertes de poids correspondantes. En fait, le rapport calculé à partir des surfaces de pic de la courbe MS est de 5,7 tandis que celui calculé à partir des hauteurs de palier correspondantes de la courbe TGA n'est que de 3,9. Une comparaison plus précise des courbes MS et TGA montre que la combustion du graphite dans la courbe TGA est apparemment terminée à 1020 °C environ (verticale en pointillé 1 de la figure 1), le pic de la courbe MS ne se trouvant toutefois qu'à 1060 °C (verticale en pointillé 2 de la figure 1). Cette différence provient du fait que l'oxydation de l'aluminium commence pendant la combustion du graphite. Ceci signifie que les hauteurs des paliers de la combustion du graphite et de l'oxydation de l'aluminium, déterminées à partir de la courbe TGA, sont erronées. Si l'on part du principe que le premier « palier de combustion » est exclusivement dû au carbone avec liaisons organiques et que le rapport des parties  $\text{CO}_2$ , mesuré avec la MS, décrit correctement les fractions réelles des deux types de carbone, la teneur relative obtenue en carbone graphitique est de 10,3 %. Cette fraction correspond bien aux indications sur l'échantillon. La différence entre la teneur en carbone graphitique déterminée de cette manière (10,3 %) et la perte de poids mesurée en TGA (7,1 %) correspond à l'augmentation de masse qui n'a pas pu être directement mesurée avec la TGA en raison de la superposition de la

combustion du graphite et de l'oxydation de l'aluminium. La hauteur totale du palier correspondant à l'oxydation de l'aluminium est donc la somme de cette différence (3,2 %) et de l'augmentation de masse mesurée (1,6 %), soit au total 4,8 %. A partir de la stœchiométrie de l'oxydation de l'aluminium, on déduit finalement une teneur en aluminium de 2,5 % environ. Cette valeur correspond bien à la valeur de référence de 2,1 %.

fusion de l'aluminium pur. Une expérience d'étalonnage a montré que la température de départ du pic de fusion d'un échantillon d'aluminium pur est de 660,1 °C. On peut donc supposer que l'aluminium présent dans l'échantillon n'est pas pur.

Le comportement à la fusion de l'aluminium a été étudié à l'aide de la mesure d'un échantillon dans un appareil DSC822<sup>e</sup> sous un balayage de 50 ml/min d'azote.

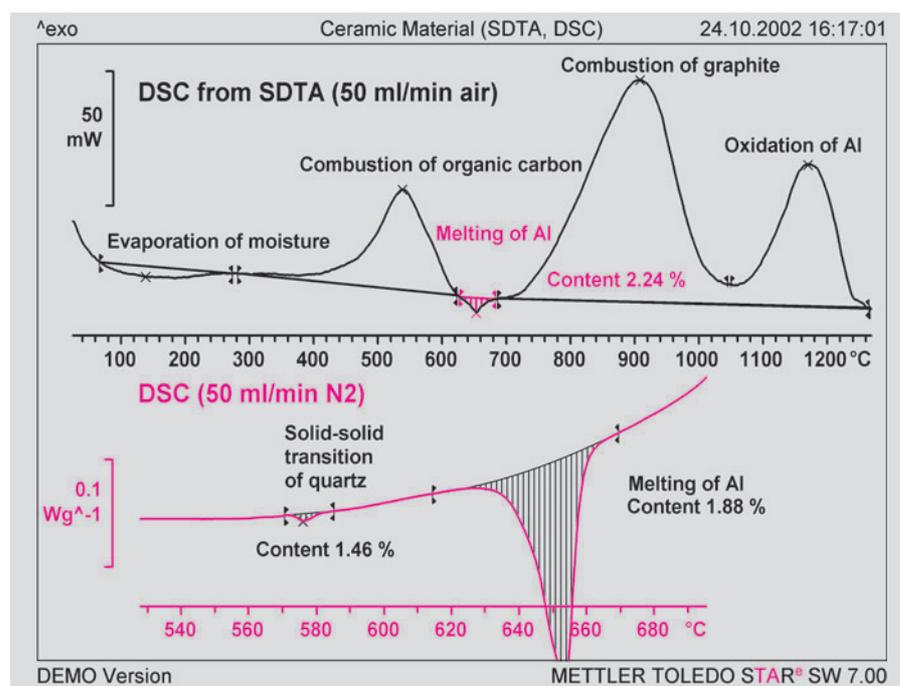


Figure 2: Comparaison de la courbe SDTA (mesurée dans l'air) calculée en unités de flux de chaleur et de la courbe DSC (mesurée sous azote). Vitesse de chauffe dans les deux cas : 20 K/min.

La figure 2 montre la courbe DSC déterminée à partir de la courbe SDTA (voir UserCom 9, page 16 ff) ainsi que la courbe du flux de chaleur mesurée avec un DSC822<sup>e</sup>. On observe sur la courbe SDTA normée un large pic endothermique (évaporation) ainsi que 3 pics exothermiques (oxydation). La courbe présente de plus un autre petit pic endothermique à 650 °C environ résultant de la fusion de l'aluminium présent dans l'échantillon. La teneur en aluminium déterminée à partir de la surface du pic et la chaleur de fusion de l'aluminium (399,4 J/g) est de 2,2 %. Cette valeur correspond très bien avec le résultat obtenu à partir de l'exploitation correcte de la courbe TGA. Il faut noter que la température de départ du pic de fusion de l'aluminium est situé à 650 °C environ, ce qui ne correspond pas à la température de

Un creuset en cuivre a été employé car le risque de la formation d'un alliage de l'aluminium liquide avec le creuset est nettement plus faible qu'avec un creuset en platine par exemple. Les résultats correspondants sont représentés sur la figure 2.

La courbe DSC montre très nettement le pic de fusion de l'aluminium. La teneur en aluminium déterminée à partir de la surface du pic et la chaleur de fusion de l'aluminium est de 2,2 %, ce qui correspond aux résultats obtenus à partir de la courbe SDTA normée, de la courbe TGA correctement exploitée et à la valeur de référence. Comme pour les mesures SDTA, la température de départ du pic de fusion sur la courbe DSC est de 10 °C environ inférieure à la température de fusion de l'aluminium pur. La mesure DSC montre de plus un

deuxième petit pic à 575 °C, qui est provoqué par une transition de phase solide-solide du quartz (enthalpie approximative de transformation : 7.5 J/g). La surface de ce pic correspond à une teneur en quartz de 1,44 %, ce qui correspond également très bien à la valeur de référence. Ce pic ne peut pas être détecté sur la courbe SDTA en raison de la faible chaleur de cette transformation de phase et de la faible quantité de quartz.

## Résultats et conclusion

Les résultats expérimentaux, obtenus avec différentes méthodes d'exploitation, sont récapitulés dans le tableau suivant. Les résultats montrent que les paliers de perte de poids ne peuvent être correctement déterminés qu'à l'aide des données MS. Les teneurs en poids des deux types de carbone

sont en fait toujours légèrement différentes des valeurs de référence. La raison en est que les deux processus de combustion sont partiellement superposés. Les deux processus peuvent être à la rigueur séparés par une vitesse de chauffe plus faible. La teneur en aluminium peut être également estimée quantitativement à partir du signal

SDTA « étalonné ». Le problème de superposition des deux processus exothermiques de combustion et du processus endothermique de fusion de l'aluminium existe également dans ce cas. Si l'échantillon est étudié dans des conditions inertes à l'aide de la DSC; les teneurs en aluminium et en quartz peuvent être déterminées.

	TGA	TGA / MS	DSC	Valeur de référence
Taux d'humidité	0.48 %	0.48 %	0.46 %	-
Carbone avec liaisons organiques	1.62 %	1.62 %	-	1.5 %
Graphite	7.10 %	10.5 %	-	10 %
Quartz	-	-	1.4 %	1.5 %
Aluminium	0.85 %	2.5 % (TGA) / 2.2 % (SDTA)	2.2 %	2.08 %

Tableau 1: Résultats de l'analyse de la composition d'un produit utilisé pour la réalisation du revêtement intérieur de hauts fourneaux pour la production d'acier.

## Dates

### Exhibitions, Conferences and Seminars - Veranstaltungen, Konferenzen und Seminare

CBRATEC	April 11-15, 2004	Poços de Caldas - Brasil
Laborama	April 29, 2004	Mons (Belgium)
Laborama	May 6, 2004	Gent (Belgium)
AFCAT	May, 2004	Albi (France)
ANALYTICA	May 11-14, 2004	Munich (Germany)
8 <sup>th</sup> Lahnwitzseminar on Calorimetry	June 7-10, 2004	Rostock-Warnemuende (Germany)
Calorimetry & Thermal Effects in Catalysis	July 6-9, 2004	Lyon (France)
5 <sup>th</sup> International Conf. on Polymer-solvent Complexes & Intercalates	July 11-13, 2004	Lorient (France)
NATAS	October 4-6, 2004	Williamsburg, Virginia, (USA)

### TA Customer Courses and Seminars in Switzerland - Information and Course Registration:

#### TA-Kundenkurse und Seminare in der Schweiz - Auskunft und Anmeldung bei:

Esther Andreato, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schwerzenbach, Tel: ++41 1 806 73 57, Fax: ++41 1 806 72 40, e-mail: [esther.andreato@mt.com](mailto:esther.andreato@mt.com)

#### Courses / Kurse

TMA/DMA Basic/SW Basic (Deutsch)	19. April, 2004	TMA/DMA Basic/SW Basic (English)	April 26, 2004
TGA/DMA Advanced (Deutsch)	20. April, 2004	TGA/DMA Advanced (English)	April 27, 2004
DSC Basic (Deutsch)	21. April, 2004	DSC Basic (English)	April 28, 2004
DSC Advanced (Deutsch)	22. April, 2004	DSC Advanced (English)	April 29, 2004
SW Advanced (Deutsch)	23. April, 2004	SW Advanced (English)	April 30, 2004
TMA/DMA Basic/SW Basic (Deutsch)	20. September, 2004	TMA/DMA Basic/SW Basic (English)	September 27, 2004
TGA/DMA Advanced (Deutsch)	21. September, 2004	TGA/DMA Advanced (English)	September 28, 2004
DSC Basic (Deutsch)	22. September, 2004	DSC Basic (English)	September 29, 2004
DSC Advanced (Deutsch)	23. September, 2004	DSC Advanced (English)	September 30, 2004
SW Advanced (Deutsch)	24. September, 2004	SW Advanced (English)	October 1, 2004

## TA-Kundenkurse und Seminare in Deutschland

Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an: Frau Inga Kuhn, Mettler-Toledo GmbH, Giessen, Tel: ++49 641 507 404, e-mail: [inga.kuhn@mt.com](mailto:inga.kuhn@mt.com)

DSC-Workshop	16/17.03.2004	12/13.10.2004	Giessen
TG-Workshop		18/19.03.2004	Giessen
Branchenworkshop «TA&IR an Kunststoffen»		20/21.10.2004	Giessen
Branchenworkshop „TA-Methoden in der Pharmazie»		14/15.10.2004	Giessen
Fachseminar TA-Methoden/Pharma		24.06.2004	München
Fachseminar TA-Methoden/Kunststoffe		22.06.2004	Frankfurt/M.
Fachseminar „Dynamisch Mechanische Analyse - die Zukunft für innovative Materialentwicklung»		01.07.2004	Frankfurt/M.

Weitere Informationen zu diesen Veranstaltungen finden Sie unter: [www.labtalk.de](http://www.labtalk.de)

## TA Semináře v České Republice

Pro bližší informace prosím kontaktujte: Helena Beránková, Mettler-Toledo Praha, Tel: +420 272 123 152, e-mail: [helena.berankova@mt.com](mailto:helena.berankova@mt.com)

## TA szemináriumok Magyarországon

Részletekkel kapcsolatban szívesen adunk tájékoztatást a Mettler-Toledo magyarországi irodájában.

Tel: +36 1 288-4040, Fax: +36 1 288-4050, e-mail: [ilona.matus@mt.com](mailto:ilona.matus@mt.com)

## Cours et séminaires d'Analyse Thermique en France

Renseignements et inscriptions par

Christine Fauvarque, Mettler-Toledo S.A., 18-20 Av. de la pépinière, 78222 Viroflay Cedex, Tél: ++33 1 3097 1439, Fax: ++33 1 3097 1660

### Cours clients (1<sup>ère</sup> session)

DMA/TMA et le logiciel STAR <sup>e</sup>	3 mai 2004	Viroflay (France)
DSC	4 mai 2004	Viroflay (France)
Interprétation de courbes (DSC, TGA, TMA, DMA)	5 mai 2004	Viroflay (France)
TGA et logiciel STAR <sup>e</sup>	6 mai 2004	Viroflay (France)

### Cours clients (2<sup>ème</sup> session)

DMA/TMA et le logiciel STAR <sup>e</sup>	4 octobre 2004	Viroflay (France)
DSC les bases et logiciel STAR <sup>e</sup>	5 octobre 2004	Viroflay (France)
DSC avancé et logiciel STAR <sup>e</sup>	6 octobre 2004	Viroflay (France)
TGA et logiciel STAR <sup>e</sup>	7 octobre 2004	Viroflay (France)
Logiciel STAR <sup>e</sup>	8 octobre 2004	Viroflay (France)

## Séminaires METTLER TOLEDO France / Rencontres laboratoire Pour TOUS LES INTERESSES

Analyse thermique et la Transition vitreuse :

en partie avec des intervenants extérieurs/spécialistes du domaine

1/2 journée

Analyse thermique et les techniques de couplage :

en partie avec des intervenants extérieurs/spécialistes du domaine

1/2 journée

23 au 26 mars 2004

FORUMLABO CNIT PARIS La défense

## Seminars for Thermal Analysis in Belgium

For more details, please contact Philippe Larbanois, N.V. Mettler-Toledo S.A., Zaventem, Tél: ++32 2 334 02 11, Fax: ++32 2 334 03 34.

e-mail: [philippe.larbanois@mt.com](mailto:philippe.larbanois@mt.com)

Glass transition determination by Thermal Analysis techniques

February 11, 2004

Thermal Analysis in practice (for users). Sample preparation, calibration, tips and hints

February 12, 2004

## TA Customer Courses and Seminars in the Netherlands

Voor verdere informatie kunt U kontakt opnemen met: Hay Berden of Ko Schaap, Mettler-Toledo B.V., Tiel, Tel: ++31 344 63 83 63

## Corsi e Seminari di Analisi Termica in Italia

Per ulteriori informazioni Vi preghiamo di contattare:

Marina Varallo, Mettler-Toledo S.p.A., Novate Milanese, Tel: ++39 02 333 321, Fax: ++39 02 356 2973, e-mail: [marina.varallo@mt.com](mailto:marina.varallo@mt.com)

### Corsi per Clienti:

DSC base	2 Marzo 2004	8 Giugno 2004	28 Settembre 2004	Novate Milanese
DSC avanzato	3 Marzo 2004	9 Giugno 2004	29 Settembre 2004	Novate Milanese
TGA	4 Marzo 2004	10 Giugno 2004	30 Settembre 2004	Novate Milanese
TMA	5 Marzo 2004	11 Giugno 2004	1 Ottobre 2004	Novate Milanese

### Seminari

L'Analisi Termica nell'industria farmaceutica.

L'impiego dell'analisi termica (DSC, TGA, TMA) per la caratterizzazione dei prodotti farmaceutici: principi attivi (analisi di purezza, polimorfismo, stabilità), studi di sicurezza, materiali per imballaggio, conformità a CFR 21 parte 11.

Roma 10 Febbraio 2004

Milano 24 Febbraio 2004

## Cursos y Seminarios de TA en España

Para detalles acerca de los cursos y seminarios, por favor, contacte con:

Francesc Català, Mettler-Toledo S.A.E., Tel: ++34 93 223 76 00, e-mail: [francesc.catala@mt.com](mailto:francesc.catala@mt.com)

Seminario de aplicaciones TA: Septiembre 21, 2004 Madrid

Seminario de aplicaciones TA: Septiembre 28, 2004 Barcelona

Seminario para usuarios STAR<sup>e</sup>: Septiembre 22, 2004 Madrid

Seminario para usuarios STAR<sup>e</sup>: Septiembre 29, 2004 Barcelona

## TA Customer Courses and Seminars for Sweden and the Nordic countries

For details of training courses and seminars, please contact:

Fredrik Einarsson, Mettler-Toledo AB, Tel: ++46 455 30 0080, Fax: ++46 8 642 45 62, e-mail: [fredrik.einarsson@mt.com](mailto:fredrik.einarsson@mt.com)

## TA Customer Courses and Seminars in the UK

For details of training courses and seminars, please contact:

Rod Bottom, Mettler-Toledo Ltd, Leicester, Tel: ++44 116 234 5025, Fax: ++44 116 236 5500

### DSC training courses

DSC Basic March 2, 2004 Leicester

DSC Basic 26 October, 2004 Leicester

DSC Basic March 3, 2004 Leicester

DSC Basic 27 October, 2004 Leicester

## TA Customer Courses and Seminars in the USA and Canada

Basic Thermal Analysis Training based on the STAR<sup>e</sup> System is being offered in California and at the Columbus, Ohio Headquarters.

The training includes lectures and hands-on workshops.

For information, please contact: Tom Basalik at +1 614 438 4687, Fax: +1 614 438 4693 or by e-mail to: [tom.basalik@mt.com](mailto:tom.basalik@mt.com)

## TA Customer Courses in the South East Asia Regional Office, Kuala Lumpur

For information on dates, please contact:

Malaysia: Ricky Tan at ++603 78455773, Fax: 603 78458773

Thailand: W. Techakasembundit at ++662 7230336, Fax: 662 7196479

Singapore: Joselyn Yeo at ++65 8900011, Fax: 65 8900013

or SEA regional office: Soosay P. at ++603 78455373, Fax: 603 78453478

## TA Seminars in Taiwan

For details of seminars please contact: Kimmy Wu at Mettler-Toledo Taiwan, Tel: ++886 2 6578898, Fax: ++886 2 26570776,

e-mail to [kimmy.wu@mt.com](mailto:kimmy.wu@mt.com) and visit our home page at <http://www.tw.mt.com>

## TA Customer Courses and Seminars in Japan

For details of training courses and seminars please contact:

Yasushi Ikeda at Mettler-Toledo Japan, Tel: ++81 3 5762 0746, Fax: ++81 3 5762 0758, or by e-mail to [yasushi.ikeda@mt.com](mailto:yasushi.ikeda@mt.com)

METTLER TOLEDO Safety Forum March 18-19, 2004 Pacifico Yokohama, Japan

TA User Training (Basic) May 18, 2004 Tokyo Service Center

May 20, 2004 Osaka Service Center

TA/FP Workshop August 3, 2004 Tokyo Service Center

August 5, 2004 Osaka Service Center

Infoday Seminar October 19, 2004 Tokyo Technical Center

October 21, 2004 Osaka Branch

For further information regarding meetings, products or applications please contact your local METTLER TOLEDO representative and visit our home page at <http://www.jp.mt.com>

## Cursos y Seminarios de TA en Latin America

Para detalles acerca de los cursos y seminarios, por favor, contacte con:

Francesc Català, Mettler-Toledo, LA, Tel: ++34 932 237 615 (Spain), e-mail: [francesc.catala@mt.com](mailto:francesc.catala@mt.com)

Seminario: Aplicaciones TA 24 de febrero, 2004 Santiago de Chile - Chile

Seminario: Aplicaciones TA 2 de marzo, 2004 Buenos Aires - Argentina

Seminario: Aplicaciones TA 18 de mayo, 2004 Caracas - Venezuela

Seminario: Aplicaciones TA 25 de mayo, 2004 Bogotá - Colombia

## Editorial team



Dr. J. Schawe,  
Physicist



Dr. R. Riesen,  
Chem. Engineer



J. Widmann,  
Chem. Engineer



Dr. M. Schubnell,  
Physicist



C. Darribère,  
Chem. Engineer



Dr. M. Wagner,  
Chemist



Dr. D. P. May,  
Chemist



Ni Jing,  
Chemist



Urs Jörmann,  
Electr. Engineer

Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Sonnenbergstrasse 74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland

Contact: [urs.joerimann@mt.com](mailto:urs.joerimann@mt.com), Tél: ++41 1 806 73 87, Fax: ++41 1 806 72 60

Internet: <http://www.mt.com/ta>

ME-51724366

Imprimé sur papier 100% exempt de chlore, par souci de l'environnement.

METTLER TOLEDO