

Comparaison des performances d'une DSC à flux de chaleur et d'une DSC à compensation de puissance pour l'étude des changements de phase de paraffines

Lydia FERDJALLAH¹, Magali FOIS^{1*}, Laurent IBOS^{1,2}

¹Univ Paris Est Creteil, CERTES, F-94010 Créteil, France

²Univ Paris Est Creteil, CERTES, F-77567 Lieusaint, France

* (auteur correspondant : Fois@u-pec.fr)

Résumé - Cet article présente l'analyse des matériaux à changement de phase (MCP) pour le stockage d'énergie thermique, en se concentrant sur la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats révèlent des différences significatives entre les mesures de température et d'enthalpie obtenues par DSC à flux de chaleur et à compensation de puissance. Malgré les difficultés liées à la reproductibilité des résultats entre les instruments, l'étude souligne l'importance de mesures précises pour caractériser efficacement les MCP.

Nomenclature

<i>PCM</i>	Matériaux à changement de phase	ΔH_f	Enthalpie de fusion, $J.g^{-1}$
T_f	Température de fusion, °C	ΔH_c	Enthalpie de cristallisation, $J.g^{-1}$
T_c	Température de cristallisation, °C	C_p	Chaleur spécifique, $J.g^{-1}.°C^{-1}$

1. Introduction

Les matériaux à changement de phase (MCP) sont largement considérés comme des substances idéales pour le stockage thermique. Le stockage de l'énergie thermique se traduit par d'importantes économies d'énergie dans les secteurs du bâtiment et de l'industrie. En outre, il permet de réduire la consommation d'énergie thermique à l'échelle nationale et continentale, tout en contribuant à atténuer les émissions de CO₂ associées à ces secteurs respectifs [1].

En raison de la capacité des matériaux à changement de phase à stocker et restituer de l'énergie thermique, il est essentiel de déterminer avec précision l'enthalpie ainsi que la température de changement de phase [2]. La performance thermique d'un bâtiment contenant des matériaux à changement de phase (MCP) est fortement affectée par un facteur majeur : la température à laquelle le MCP passe de l'état solide à l'état liquide. Il est impératif que cette température de fusion soit correctement choisie, dans la plage souhaitée, pour garantir une efficacité thermique optimale [3]. Un nombre important d'études d'analyse thermique ont été menées récemment, mettant notamment en œuvre des techniques telles que l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), mais les résultats ne sont pas reproductibles [4].

L'analyse thermique permet de mesurer les changements d'une propriété physique d'un échantillon en réponse à une variation contrôlée de la température au cours du temps, dans une atmosphère inerte contrôlée. Elle englobe différents domaines tels que la calorimétrie, la thermogravimétrie et la dilatométrie... [5]. Cet article est essentiellement axé sur l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la technique la plus répandue dans le domaine de l'analyse thermique. Il existe deux types de DSC : la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance.

1.1. DSC à flux de chaleur

La DSC à flux de chaleur, qui fonctionne avec un seul four comme en ATD, comprend un bloc thermostaté (four ou enceinte) permettant des variations programmées de la température (croissante, décroissante ou constante), ainsi que des cellules échantillon et de référence. Le four est balayé par un gaz neutre.

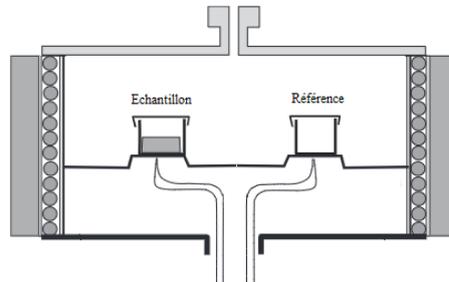


Figure 1 : DSC à flux de chaleur [5].

Dans ce type de dispositif, l'échantillon et la référence sont placés dans des creusets positionnés sur une plaque qui génère un flux de chaleur contrôlé. La mesure de la température s'effectue directement sous les creusets par le biais de thermocouples [5,6].

1.2. DSC à compensation de puissance

Deux micros fours sont installés dans un bloc maintenu à température constante. Ce bloc est refroidi par de l'eau, du réfrigérant ou même de l'azote liquide. Chaque four est équipé d'une résistance en platine pour la mesure de la température et d'un élément chauffant également constitué d'une résistance en platine. La référence et l'échantillon sont chauffés séparément. Un programmeur envoie une tension à l'amplificateur de température moyenne, assurant un chauffage uniforme des calorimètres de l'échantillon et de la référence. Cela garantit une augmentation linéaire de la température moyenne (la température moyenne de l'échantillon et de la référence) [6,7].

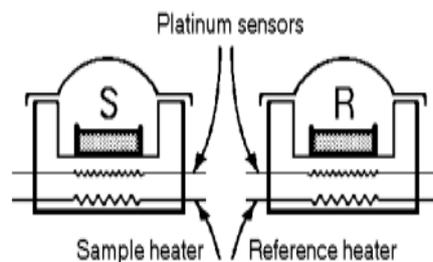


Figure 2 : DSC à compensation de puissance [7].

Lorsque des événements exo ou endo-thermiques tels que la fusion, la cristallisation, les changements de phase ou la réticulation se produisent, une puissance supplémentaire (ou moindre) est appliquée pour compenser le déséquilibre entre les températures de l'échantillon et de la référence. De cette manière, la puissance, et donc le flux de chaleur, sont mesurés [6,7]. Les micros fours d'une DSC à compensation de puissance ont une faible inertie ce qui permet de travailler à des vitesses de chauffe ou de refroidissement importante.

2. Matériaux et méthodes

Dans cette étude, la paraffine RT28HC commercialisée par Rubitherm ayant une température de changement de phase d'environ 28°C a été caractérisée. Les masses des échantillons de paraffine étudiés à 10°C.min⁻¹ et à 0,5°C.min⁻¹ étaient de 13.11 mg et 11.34 mg respectivement. Ces échantillons ont été placés dans les coupelles à liquide serties de 5 mm de large et 2mm de profondeur.



Figure 3 : Echantillon de paraffine RT28HC.

2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Afin de mesurer les enthalpies et les températures de changement de phase de la RT28HC, une DSC à flux de chaleur (DSC 6000) de PerkinElmer et une DSC à compensation de puissance Diamond de PerkinElmer ont été utilisées à une vitesse de chauffe de 10°C/min et 0.5°C/min.

Chaque instrument a son propre protocole d'étalonnage. Pour la DSC à flux de chaleur, l'étalonnage se fait en analysant deux étalons, l'indium et l'étain. Les températures de fusion et les enthalpies de fusion théoriques et mesurées sont ensuite introduites dans le logiciel Pyris Data. Il est également nécessaire de préciser la vitesse de chauffage et la masse de chaque étalon. Cette procédure est effectuée après avoir supprimé tous les étalonnages précédents.

Le processus d'étalonnage de la DSC à compensation de puissance de Perkin Elmer est plus complexe. Tout d'abord, un étalonnage de la ligne de base doit être effectué dans la plage de température prévue pour l'analyse de l'échantillon. Cela implique d'ajuster les paramètres Slope, Fine Balance et Coarse Balance pour aligner la ligne de base de l'instrument afin d'obtenir une ligne droite et de réduire les petites différences dans la ligne de base.

Après l'étalonnage de la ligne de base, les échantillons d'indium et d'étain sont soumis à un cycle de chauffage/refroidissement. Les températures et enthalpies de fusion théoriques et mesurées sont saisies dans le logiciel Pyris Data, ainsi que la masse de chaque étalon et la vitesse de chauffage. Le four est ensuite étalonné dans une plage de température donnée : celle-ci correspond à la plage dans laquelle l'échantillon de paraffine est étudié.

Tableau 1 : Caractéristiques de la DSC6000 et DSC Diamond de PerkinElmer [8].

	Calorimètre		Température		Vitesse
	Exactitude	Précision	°C	Exactitude	°C.min ⁻¹
DSC 6000	±2%	±0.1%	-100 → 450	±0.1°C	0.1 → 100
DSC Diamond	< ±1%	< ±0.1%	-170 → 730	±0.1°C	0.01 → 500

Dans cette étude, les mêmes coupelles étalons ont été analysées dans chaque instrument, ainsi que l'échantillon de paraffine. Une fois l'échantillon passé dans la DSC à flux de chaleur, il a été analysé à nouveau dans la DSC à compensation de puissance. L'objectif de cette procédure est de minimiser les erreurs potentielles liées à la coupelle et à la masse de l'échantillon, car les coupelles ont souvent des masses différentes ce qui peut influencer les résultats. L'échantillon a été soumis à deux cycles de chauffe et de refroidissement dans chaque DSC, le deuxième cycle a été analysé dans cette étude.

3. Résultats et discussions

3.1. Enthalpies et températures de changement de phase

Les figures 4 et 5 présentent les thermogrammes de fusion et de cristallisation de la paraffine RT28HC à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes bleues correspondent aux données obtenues par DSC à compensation de puissance, tandis que les courbes rouges en pointillés correspondent aux données obtenues par DSC à flux de chaleur.

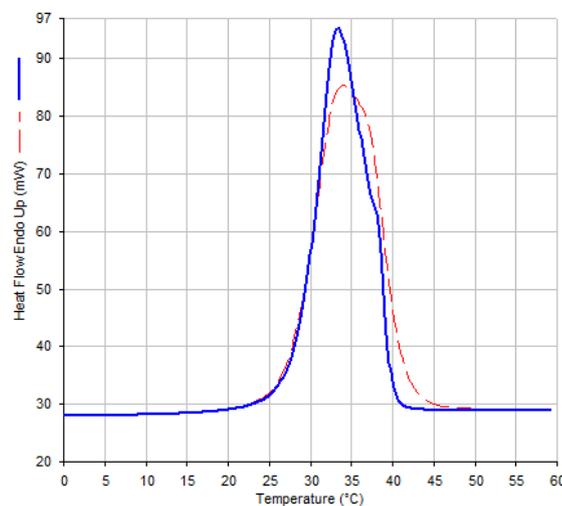


Figure 4 : Thermogrammes de fusion de la RT28HC à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (courbe en continu : DSC à compensation de puissance ; courbe en pointilles : DSC à flux de chaleur)

Les thermogrammes de fusion de la RT28HC des deux DSC présentent un seul pic endothermique attribué au changement de phase Solide-Liquide à une température de fusion de 27,1 et 28,3°C (Tableau 2) pour la DSC 6000 et la DSC à compensation de puissance respectivement. Les chaleurs latentes de fusion sont de $252,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ et $232,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la DSC 6000 et la DSC à compensation de puissance respectivement.

Une variation d'environ 1°C est observée dans la température de fusion. En outre, l'enthalpie de fusion mesurée par DSC avec compensation de puissance est inférieure à celle obtenue par DSC à flux de chaleur. En outre, un décalage du pic de fusion est observé avec la DSC à flux de chaleur vers des températures plus élevées peut être attribué à un chauffage non uniforme dans l'échantillon du four de la DSC 6000 puisqu'il contient à la fois l'échantillon et la référence, contrairement à la DSC à compensation de puissance.

Les thermogrammes de cristallisation de la RT28HC des deux DSC montrent un seul pic, cependant, on observe une superposition de deux pics, ce phénomène est également observé lors de la fusion, mais uniquement avec la DSC à compensation de puissance, car elle permet d'observer les phénomènes rapides, contrairement à la DSC 6000. Le premier pic correspond à une transition de phase Liquide-Rotator, se produisant à une température de $23,2^{\circ}\text{C}$ pour la

DSC à flux de chaleur et de 26,3°C pour la DSC à compensation de puissance. Il est important de noter que cette transition est considérée comme transitoire, car elle n'est pas thermodynamiquement stable. La paraffine ne cristallise pas directement à partir de la phase liquide ; en général, elle passe d'abord par un état liquide surfondu avant que cette phase rotatoire ne se forme. Une fois cette phase transitoire établie, sa formation est rapidement observée, souvent en quelques secondes ou minutes [9].

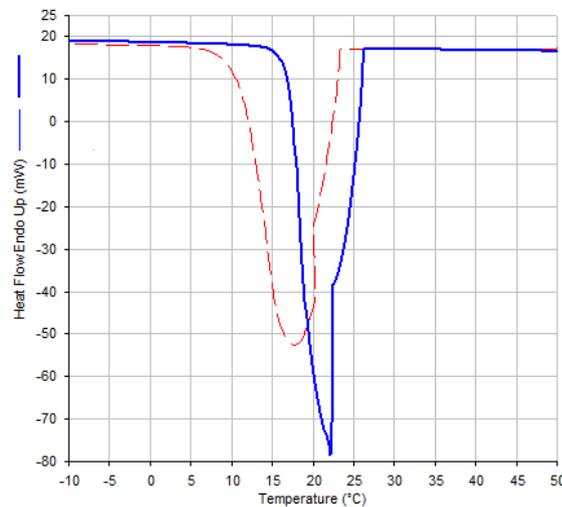


Figure 5 : Thermogrammes de cristallisation de la RT28HC à 10°C.min⁻¹ (courbe en continu : DSC à compensation de puissance ; courbe en pointillés : DSC à flux de chaleur).

Il y a également un décalage d'environ 3°C dans la température de cristallisation. Cela peut être attribué, comme mentionné précédemment, à la taille du four de la DSC 6000, qui est plus grand et contient à la fois l'échantillon et la référence. Par conséquent, il faut plus de temps pour refroidir l'ensemble du four, contrairement au four de la DSC à compensation de puissance, qui est plus petit et ne contient que l'échantillon.

Les enthalpies et les températures de fusion et de cristallisation pour les deux DSC sont présentées dans le tableau 2. On observe un écart de valeurs entre les mesures effectuées avec la DSC à flux de chaleur et celles effectuées avec la DSC à compensation de puissance. Cette différence peut être due, en premier lieu, au principe de mesure complètement différent des deux appareils. En outre, l'étalonnage en température n'est effectué qu'à partir de la mesure de la température de fusion de l'indium et de l'étain lors d'une chauffe, et le processus de correction pendant le refroidissement n'est pas explicite.

Tableau 2 : Températures et enthalpies de changement de phase de la paraffine RT28HC à 10°C.min⁻¹.

10°C.min ⁻¹	T_f °C	ΔH_f J.g ⁻¹	T_c °C	ΔH_c J.g ⁻¹
DSC 6000	27,1	252,2 ± 8.29	23,2	253,0 ± 8.31
DSC Diamond	28,3	232,7 ± 3.88	26,3	228,4 ± 3.82
Ecart %	4,4 %	8,4 %	11,8 %	9,7%

Un autre phénomène parfois observé avec la DSC à flux de chaleur est l'augmentation de la température de l'échantillon pendant le processus exothermique de changement de phase liquide-phase rotatoire lors du refroidissement. En effet, la DSC 6000 mesure la température sous l'échantillon pendant que le four refroidit, alors que la DSC à compensation de puissance ajuste la puissance fournie pour maintenir des températures égales entre l'échantillon et la référence. La figure 6 montre l'évolution de la température de l'échantillon en fonction de la température programmée pendant le refroidissement dans les deux DSC. Il est clairement

visible que la température de l'échantillon ne varie pas linéairement et augmente lorsque le changement de phase exothermique survient lors du refroidissement dans la DSC 6000.

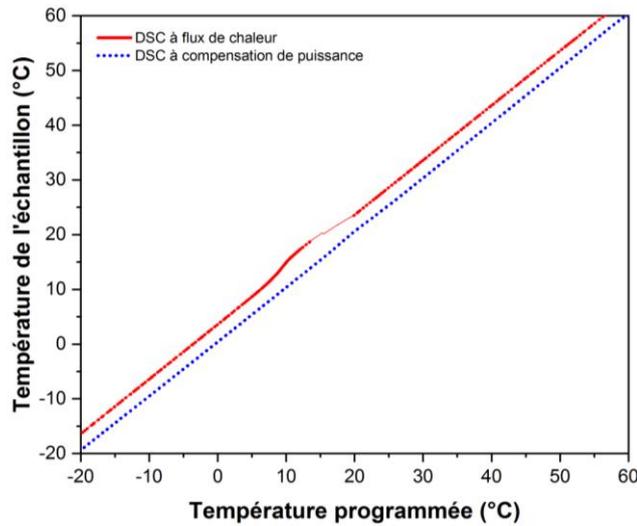


Figure 6 : Evolution de la température de l'échantillon en fonction de la température programmée lors du refroidissement de la RT28HC à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2. Effet de la vitesse de chauffe et de refroidissement

La figure 7 présente les thermogrammes de fusion et de cristallisation de la RT28HC à une vitesse de chauffe de $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les thermogrammes de fusion montrent un pic endothermique distinct correspondant à la transition de phase solide-liquide, avec une température de fusion de $27,1^{\circ}\text{C}$ pour la DSC 6000 et de $26,9^{\circ}\text{C}$ pour la DSC à compensation de puissance. La diminution de la vitesse réduit les écarts entre les deux températures de fusion à $0,2^{\circ}\text{C}$.

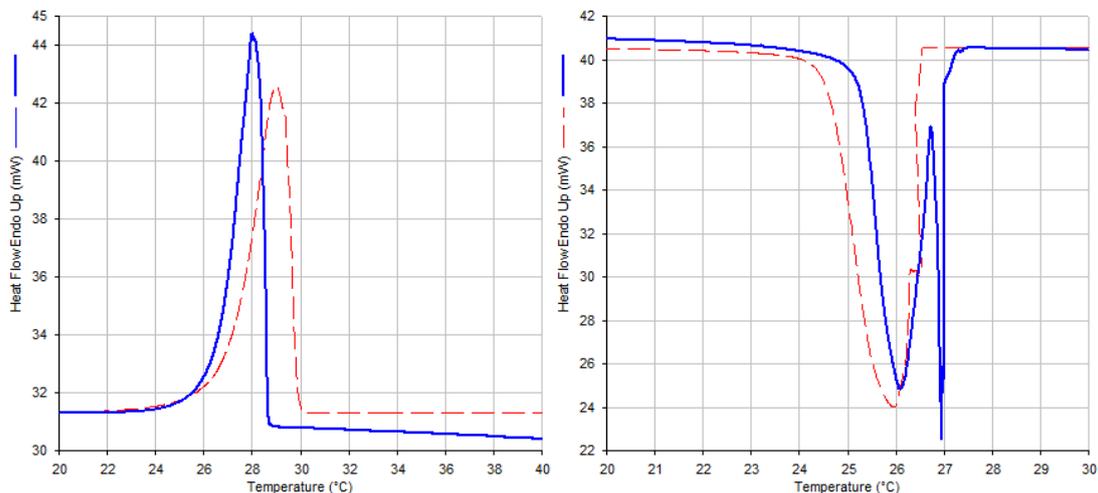


Figure 7 : Thermogrammes de fusion et de cristallisation de la RT28HC à $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (courbe en continu : DSC à compensation de puissance ; courbe en pointilles : DSC à flux de chaleur).

Pendant le refroidissement, on observe également une superposition de deux pics, là encore le phénomène est plus visible dans la DSC à compensation de puissance. Les températures de cristallisation de $27,3^{\circ}\text{C}$ et $26,4^{\circ}\text{C}$ observées respectivement pour la Diamond et la DSC 6000 (Cf. Tableau 3) ont un écart moindre à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($0,9^{\circ}\text{C}$) par rapport à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($3,1^{\circ}\text{C}$).

Cela s'explique par le fait qu'à une vitesse plus faible, le four a plus de temps pour chauffer uniformément l'échantillon, contrairement à ce qui se passe à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

On remarque que la température de cristallisation de la paraffine augmente lorsque la DSC est utilisée à faible vitesse, la surfusion est moins importante. En outre, une diminution de l'enthalpie de fusion et de cristallisation est également observée à faible vitesse. La DSC mesure moins bien les enthalpies de changement de phase lorsqu'on diminue la vitesse, en partie parce que l'amplitude du signal diminue, ce qui augmente le rapport signal sur bruit. Les aires des pics dépendent également du choix des bornes d'intégration qu'il est parfois difficile de choisir surtout si la ligne de base est bruitée et non linéaire.

Tableau 3 : Températures et enthalpies de changement de phase de la paraffine RT28HC à $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

$0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_f °C	ΔH_f J.g ⁻¹	T_c °C	ΔH_c J.g ⁻¹
DSC 6000	27,1	$243,4 \pm 8.07$	26,4	$240,4 \pm 7.91$
DSC Diamond	26,9	$231,1 \pm 3.26$	27.3	$212,1 \pm 3.01$
Ecart %	0,74%	5,32 %	3.64 %	13,34%

3.3. Mesures de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique de la RT28HC à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été mesurée en suivant une procédure spécifique. Tout d'abord, une coupelle vide non sertie a été soumise à un cycle de chauffage suivie de l'échantillon de saphir et de la paraffine dans la même plage de température. En soustrayant la ligne de base de la courbe obtenue pour le saphir et l'échantillon, la chaleur spécifique du saphir a été calculée à l'aide de l'équation (1), trouvée dans la littérature [10]. Ensuite, la chaleur spécifique de la paraffine a été déterminée à l'aide de l'équation (2).

$$C_{P_{\text{saphir}}} = 6,46 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,47 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,18 \cdot 10^{-1} \quad (1)$$

$$C_{P_{\text{PCM}}} = \frac{(dH/dt)_{\text{PCM}} \cdot m_{\text{saphir}} \cdot C_{p_{\text{saphir}}}}{(dH/dt)_{\text{saphir}} \cdot m_{\text{PCM}}} \quad (2)$$

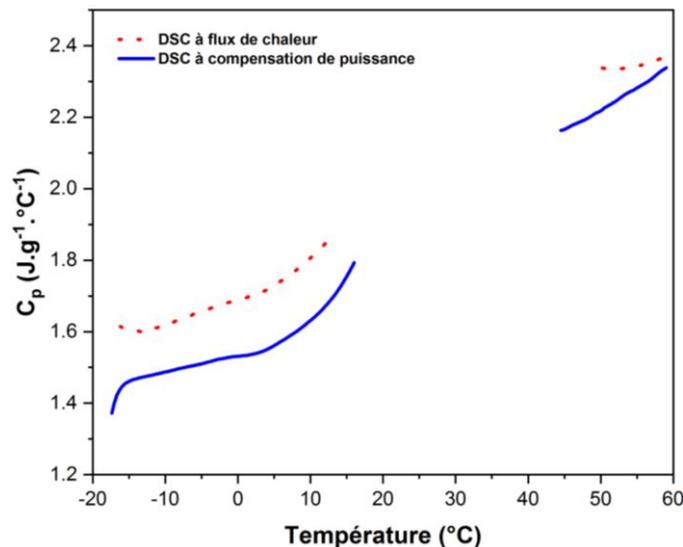


Figure 8 : Evolution de la chaleur spécifique de la RT28HC à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (courbe en continu : DSC à compensation de puissance ; courbe en pointilles : DSC à flux de chaleur).

La figure 8 présente la variation de la chaleur spécifique de la RT28HC en fonction de la température à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. On constate un écart d'environ $0,12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre la chaleur spécifique mesurée par DSC à flux de chaleur et à

compensation de puissance à l'état solide. Cependant, cet écart est réduit après la fusion de la paraffine (état liquide).

4. Conclusion

En conclusion, les résultats de cette étude révèlent l'importance cruciale de la précision des mesures effectuées lors de l'analyse des matériaux à changement de phase (MCP) destinés au stockage de la chaleur. L'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de mesurer les enthalpies et les températures de changement de phase, malgré les défis associés à la reproductibilité des résultats entre différents appareils. Les résultats obtenus révèlent des différences significatives entre les mesures effectuées avec la DSC à flux de chaleur et la DSC à compensation de puissance, mettant en évidence l'impact de la méthode d'analyse sur les résultats obtenus. En outre, l'observation de phénomènes tels que les décalages de température et les variations d'enthalpie en fonction de la vitesse de chauffage fournit des éléments intéressants sur le comportement thermique des MCP. Ces conclusions soulignent l'importance de prendre en compte les aspects méthodologiques lors de l'interprétation des données qui seront ensuite intégrées dans les modèles de transfert de chaleur. Il est également souligné l'importance de mener des recherches continues pour améliorer la fiabilité des analyses thermiques des MCP, afin de promouvoir leur application efficace dans le stockage de l'énergie thermique.

Références

- [1] A. Lazaro, C. Penalosa, A. Sole, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gshwander, L. Cabeza, Intercomparative tests on phase change materials characterization with differential scanning calorimeter, *Applied Energy*, 109 (2013), 415-420.
- [2] J.V. Christy, A. Balwani, H. Mehling, N. Agrawal, Optimization of DSC measurements for organic phase change materials, *Journal of Energy Storage*, 73 (2023), 109032.
- [3] G. Zhou, Y. Zhang, X. Wang, K. Lin, W. Xiao, An assessment of mixed type PCM-gypsum and shape-stabilized PCM plates in a building for passive solar heating, *Solar Energy*, 81 (2007), 1351-1360.
- [4] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003) 251-283.
- [5] J. Grenet, B. Legendre, Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), *Techniques de l'Ingénieur*, P1205V1 (2010).
- [6] G. Van der Plaats, The Practice of Thermal Analysis, *Toledo : Mettler*, 1985.
- [7] B. Wunderlich, Thermal Analysis of Polymeric Materials, 1st ed, *Springer-Verlag : Berlin Heidelberg* 2005.
- [8] [DSC Instruments | PerkinElmer](#)
- [9] D. Cholakova, N. Denkov, Rotator phase in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements, *Advances in Colloid and Interface Science*, volume 269, 7-42 (2019).
- [10] D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein, Enthalpy and heat-capacity standard reference material synthetic Sapphire from 10 to 2250 K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol 87, 159-163 (1982).

Remerciements

Ce travail est financé dans le cadre du projet ANR CONVINCES (ANR-21-CE50-0029).