

# Estimation de diagrammes de phases de systèmes binaires par thermographie infrarouge.

## Infrared thermography for binary systems phase diagrams estimation.

Clément MAILHE<sup>1\*</sup>, Marie DUQUESNE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ENSAM, I2M Bordeaux, Esplanade des Arts et Métiers, 33400 Talence, France.

<sup>2</sup> Bordeaux INP, CNRS, Université de Bordeaux, ENSAM, I2M Bordeaux, ENSCBP, 16 avenue Pey Berland, 33600 Pessac, France

\* (auteur correspondant : [clement.mailhe@u-bordeaux.fr](mailto:clement.mailhe@u-bordeaux.fr))

**Résumé** – Le diagramme de phases, outil primordial en sciences des matériaux, sert à la synthèse, la compréhension des comportements et des propriétés macroscopiques des matériaux. De nombreuses techniques expérimentales existent pour déterminer le diagramme de phases d'un système binaire mais elles sont chronophages. La méthode IRT (Thermographie InfraRouge) permet d'établir rapidement un diagramme de phases préliminaire. Elle permettrait d'accélérer l'étape de "screening", qui précède souvent le développement d'un nouveau matériau. Dans ce travail, nous présentons la méthode utilisée et les résultats obtenus pour un système binaire complexe d'acides gras. Nos résultats sont comparés aux résultats obtenus dans la littérature, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et grâce à un modèle thermodynamique.

**Mots-clés** : Screening de matériaux ; diagrammes et transitions de phases ; thermographie infrarouge ; calorimétrie différentielle à balayage ; modélisation thermodynamique.

**Abstract** – The phase diagram is an essential tool in material sciences for the synthesis and the understanding of materials behavior and macroscopic properties. Many experimental techniques exist for the determination of a binary system phase diagram but they are all time-consuming. The IRT method (infrared thermography) allows the fast establishment of a preliminary phase diagram in order to accelerate the screening step often preceding new materials development. In this work, we are presenting the used method and the obtained results for a complex binary system of fatty acids. Our results are compared to literature data, DSC measurements and to results obtained with a thermodynamic model.

**Keywords**: Materials screening; Phase transitions and phase diagrams; Infrared thermography; Differential Scanning Calorimetry; Thermodynamic modeling.

### Nomenclature

R constante des gaz parfaits,  $J.mol^{-1}.K^{-1}$

SVD décomposition en valeurs singulières

T température, K

x fraction molaire

*Symboles grecs*

$\Delta H$  enthalpie,  $J.mol^{-1}$

$\Delta_r G^0$  énergie de Gibbs de réaction,  $J.mol^{-1}$

v coefficient stœchiométrique

$\gamma$  coefficient d'activité liquide

*Indices et exposants*

f fusion

i identification d'espèce chimique

L liquide

## 1. Introduction

Les matériaux à changement de phases (MCP) constituent un domaine de recherche très actif, avec une croissance exponentielle du nombre des publications scientifiques depuis 2003

et plus de 10000 articles publiés en 2014. Les premiers travaux sur les MCP apparaissent en 1949, mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que des MCP commencent à être utilisés pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments et dans des systèmes de stockage d'énergie solaire. Depuis, un grand nombre de MCP a été étudiés. La R&D s'est tournée vers l'étude des MCP organiques et de leurs mélanges. Parmi les MCP organiques largement étudiés, on peut citer les paraffines, les acides gras et leurs dérivés (alcools gras, esters gras, triglycérides), les diols et le polyéthylène glycol (PEG).

Les tendances actuelles dans l'étude et le développement de nouveaux MCP [1] poursuivent les objectifs suivants : i) remplacer les paraffines, qui dominent aujourd'hui le marché, par des MCP d'origine renouvelable ; ii) réduire significativement les coûts d'investissement des technologies de stockage associées, soit en utilisant des MCP à bas coût ou des MCP à densité énergétique élevée ( $\text{kWh/m}^3$ ), soit en simplifiant significativement le système de stockage (par exemple, en éliminant les échangeurs) ; iii) améliorer sensiblement les propriétés des MCP.

Pour cela, une étape de screening est indispensable. Cette étape consiste à passer en revue une quantité importante de matériaux et systèmes de matériaux de manière à sélectionner les plus adaptés pour l'application visée en se basant sur des critères de sélection précis. De nombreuses techniques sont utilisées pour cette étape de screening. Parmi elles, on retrouve entre autres la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermique différentielle (DTA) ou encore la diffraction à rayons X (DRX). Ces méthodes permettent l'estimation des propriétés de ces matériaux comme, entre autres, les températures et enthalpies de transitions, qui sont des critères de sélection essentiels des MCP pour des applications de stockage d'énergie thermique. Ce processus de screening par le biais de ces méthodes standards est extrêmement chronophage, freinant par conséquent l'étude et développement de nouveaux matériaux.

Afin de pallier ce problème, une méthode d'estimation rapide de diagrammes de phases basée sur la thermographie infrarouge a été développée. Cette méthode a été appliquée à des systèmes binaires de matériaux organiques présentant des diagrammes de phases de complexité croissante [2–6] et a permis leur estimation en seulement quelques heures.

Ces travaux présentent le principe de fonctionnement de la méthode ainsi qu'un exemple d'application de celle-ci à un système binaire complexe d'acide gras (Acide caprique + Acide laurique). Les résultats expérimentaux obtenus sont validés par des mesures DSC, des données extraites de la littérature ainsi que par modélisation thermodynamique.

## **2. Matériaux et méthodes**

### **2.1. Matériaux**

Ce travail porte sur l'établissement du diagramme de phases du système binaire d'acides gras : Acide caprique + Acide laurique. Les propriétés et informations essentielles de ces deux acides gras sont indiquées dans le Tableau 1. Les systèmes binaires d'acides gras ont été étudiés extensivement par Costa et al. [7–9] et ont la particularité de présenter des diagrammes relativement complexes incluant de nombreuses transitions de nature eutectique, péritectique, métatectique ou encore polymorphiques. Le système Acide caprique + Acide laurique a été choisi comme exemple illustratif. La complexité importante de son diagramme de phases en fait un candidat intéressant pour l'étude de l'applicabilité de la méthode IRT pour l'estimation rapide de diagrammes de phases.

	Acide caprique	Acide laurique
Numéro CAS	334-48-5	143-07-7
Acronyme	CA	LA
Formule chimique	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{12}H_{24}O_2$
Masse molaire (g/mol)	172.26	200.32
Enthalpie de fusion (J/mol)	27 043	35 549
Température de fusion (K)	303.45	316.45
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Pureté	99%	99%

Tableau 1 : Informations générales et propriétés des acides gras purs étudiés

## 2.2. Estimation de diagrammes de phases par thermographie infrarouge

L'application de la thermographie infrarouge pour l'estimation de diagrammes de phases, la preuve du concept et le principe de la méthode IRT sont détaillés dans [2,3]. L'émissivité d'un matériau dépend de sa structure. Une transition de phase s'accompagne d'une modification de structure. Cette dernière entraîne une variation notable de l'émissivité donc du signal infrarouge émis par le matériau. Ainsi, si l'on soumet un matériau à une rampe de chauffe contrôlée et que l'on suit simultanément le signal infrarouge émis par ce matériau, il est alors possible de détecter un changement de phase.

Un schéma du montage expérimental est donné en Figure 1. Un certain nombre de gouttes (entre une trentaine et une centaine en général), ayant chacune une composition différente, est déposée sur une plaque conductrice en aluminium. Cette plaque est chauffée (rampe de 1 K/min) par le biais d'un système de chauffe/refroidissement et de manière contrôlée par l'ajout d'un thermocouple à la surface de cette plaque. Une caméra infrarouge FLIR X6580SC (Bande spectrale : 1.5  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ , Résolution : 640 x 512) placée à l'aplomb de cette plaque permet l'acquisition simultanée du signal de chaque goutte pendant la rampe de chauffe contrôlée à une fréquence d'échantillonnage fixée ici à 7 Hz.

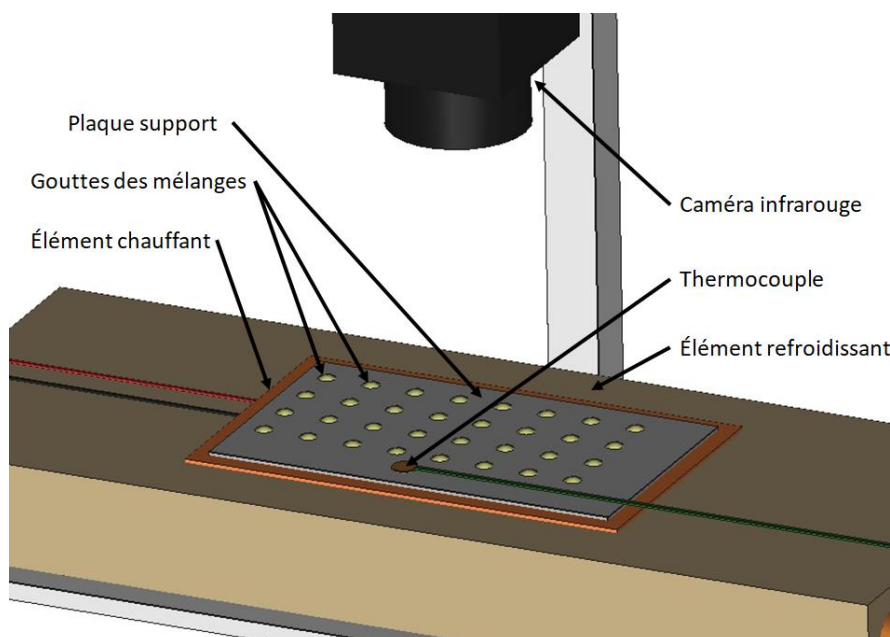


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental

La méthode permet ainsi d'obtenir des informations sur les transitions de phases s'opérant dans autant d'échantillons qu'il y a de gouttes en une seule et même expérience. L'étude du signal de chaque goutte nécessite en revanche deux étapes de traitement d'images et du signal, illustrées respectivement en Figures 2 et 3.

Le traitement d'images consiste, à partir du film infrarouge brut, à différencier dans un premier temps les gouttes du reste de la scène thermique (plaque + thermocouple) par une étape de segmentation en binarisant les images infrarouges brutes. Ensuite, les gouttes sont différenciées entre elles afin d'identifier chaque goutte en fonction de sa composition (étape de labélisation).

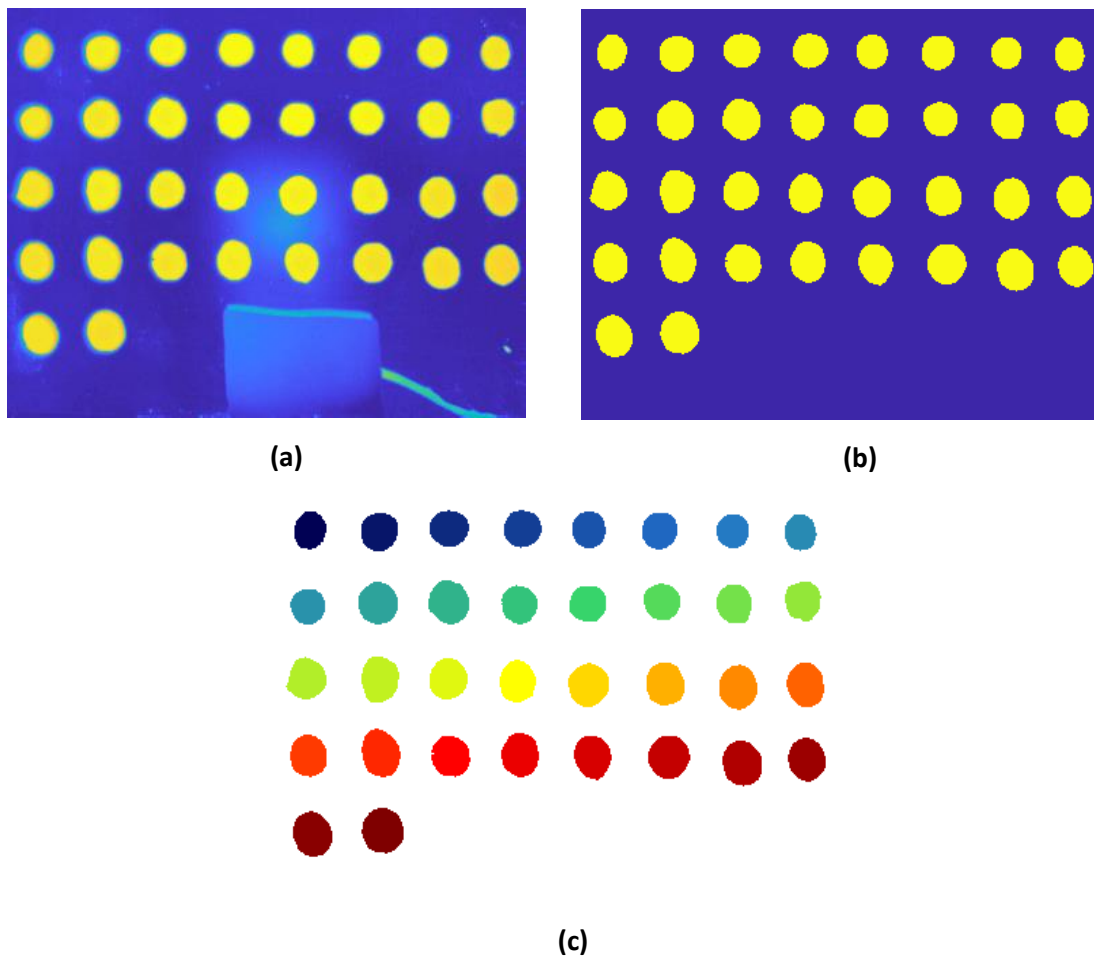


Figure 2 : Etapes du traitement d'images : (a) Extraction de l'image infrarouge brute ; (b) Segmentation : isolation des gouttes ; (c) Labélisation : tri des gouttes en fonction de leur composition

Comme on peut le voir sur la Figure 3, le signal d'une goutte est en réalité constitué du signal de chaque pixel constituant cette goutte. L'interprétation étant compliquée au vu de la quantité importante de pixels constituant chaque goutte, on procède à une décomposition en valeurs singulières (SVD). La SVD va permettre de mettre en évidence les variations dans le signal tout en limitant l'étude à un nombre restreint de fonctions propres (entre 3 et 5 typiquement).

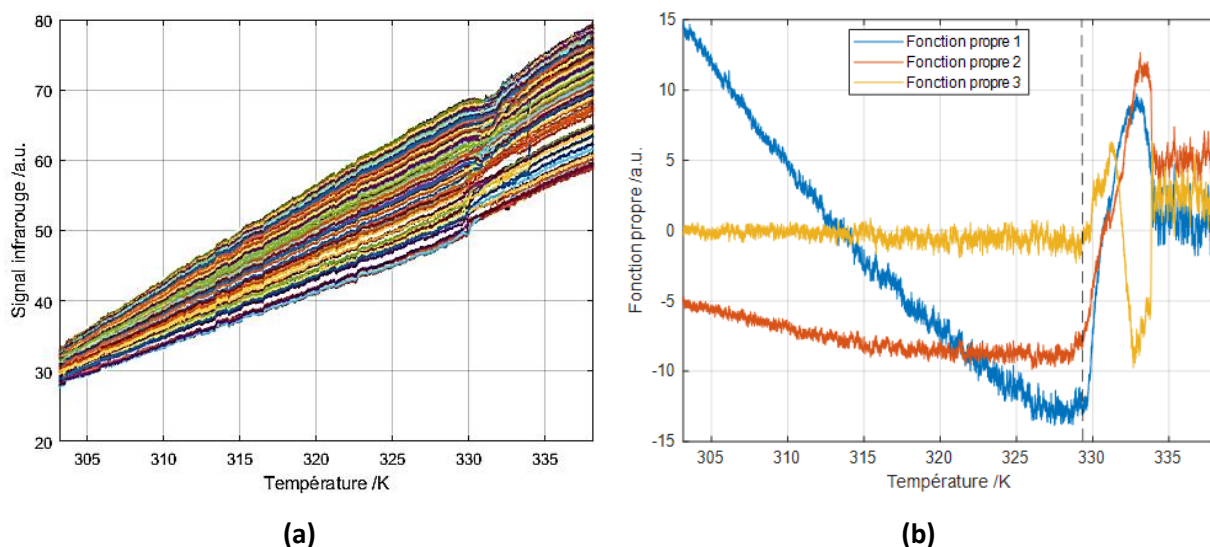


Figure 3 : Etapes du traitement du signal émis par chaque goutte : (a) Extraction du signal infrarouge pour chaque pixel d'une goutte ; (b) Identification des transitions de phases à partir de fonctions propres après SVD

### 2.3. Calorimétrie différentielle à balayage

La validation des résultats obtenus par thermographie infrarouge est réalisée, en premier lieu, par mesures DSC à l'aide d'un DSC 131 de Setaram. Les échantillons testés pèsent 10-15 mg et sont pesés grâce à une balance de précision Mettler Toledo à  $\pm 0.03$  mg. Ceux-ci sont disposés dans des creusets en alumine. L'interprétation des résultats se fait quant à elle sur le logiciel SETSOFT 2000. Plusieurs échantillons, sélectionnés à des compositions présentant des zones d'intérêt ou denses en transitions, sont soumis à deux cycles de chauffe/refroidissement à 1 K/min et 0.3 K/min. Le premier afin de reproduire les mêmes conditions de chauffe que pour l'expérience IRT et le second afin de raffiner les résultats si nécessaire. Au préalable, un cycle rapide de fusion/cristallisation est réalisé afin de s'assurer du bon contact de l'échantillon avec le creuset. L'interprétation des courbes DSC est effectuée conformément aux indications données dans [10]. Ces règles de pratique recommandent la considération de la température onset comme température de transition lorsqu'une ligne de base fiable est obtenue et la considération de la température pic dans le cas contraire. Il est à noter également que le DSC est calibré au Gallium (Pureté: 99.9999 %), à l'Indium (Pureté: 99.995 %), à l'Étain (Pureté: 99.999 %) et au Plomb (Pureté: 99.999 %) afin de s'assurer de la précision des résultats dans la plage de températures 300-570 K.

### 2.4. Modélisation thermodynamique de l'équilibre solide-liquide

La modélisation thermodynamique de l'équilibre solide-liquide a plusieurs objectifs. D'une part, certains modèles permettent l'obtention d'équilibre de phases théoriques à partir de bases de données afin de s'affranchir idéalement d'essais expérimentaux. Pour ce type de modèles, il s'agit couramment d'estimer une propriété inconnue de manière empirique. Le calcul du coefficient d'activité liquide par la méthode UNIFAC-Dortmund en est un exemple [11,12]. D'autre part, il est également possible, à partir de nouvelles données expérimentales, d'ajuster ou de déterminer les propriétés de manière à ce que l'équilibre modélisé coïncide avec le jeu de données expérimentales [13–15] afin d'alimenter les bases de données. Dans le cas présent, cette dernière approche a été considérée. La forme du modèle est donnée par l'Equation 1. Il s'agit d'un des modèles les plus couramment utilisés pour la modélisation

d'équilibres solide-liquide [13–15]. Le paramètre d'ajustement sera le coefficient d'activité liquide, comme évoqué précédemment. Il sera déterminé par la méthode Margules-3-suffixes.

$$\ln(x_i \gamma_{L,i}) = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

Avec  $x$  la fraction molaire de l'espèce  $i$ ,  $\gamma$  son coefficient d'activité liquide,  $\Delta H_f$  son enthalpie de fusion,  $T_f$  sa température de fusion et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Comme présenté dans [7], le système Acide caprique + Acide laurique présente une réaction péritectique à stœchiométrie fixe nécessitant l'ajout d'un autre terme d'ajustement comme détaillé dans [16] et visible dans l'Equation 2. Il n'y a encore aujourd'hui pas de méthode pour l'estimer de manière empirique. C'est pour cette raison qu'une approche prédictive n'a pas été envisagée.

$$\sum_i \ln(x_i \gamma_{L,i}) = \sum_i v_i \left( \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right) \right) - \frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (2)$$

Avec  $v$  le coefficient stœchiométrique de la réaction et  $\Delta_r G^0$  l'énergie de Gibbs de réaction.

### 3. Résultats & Discussion

Le diagramme de phases obtenu par la méthode IRT ainsi que les mesures DSC, les données extraites de [7] et la modélisation de l'équilibre solide-liquide sont représentés dans la Figure 4.

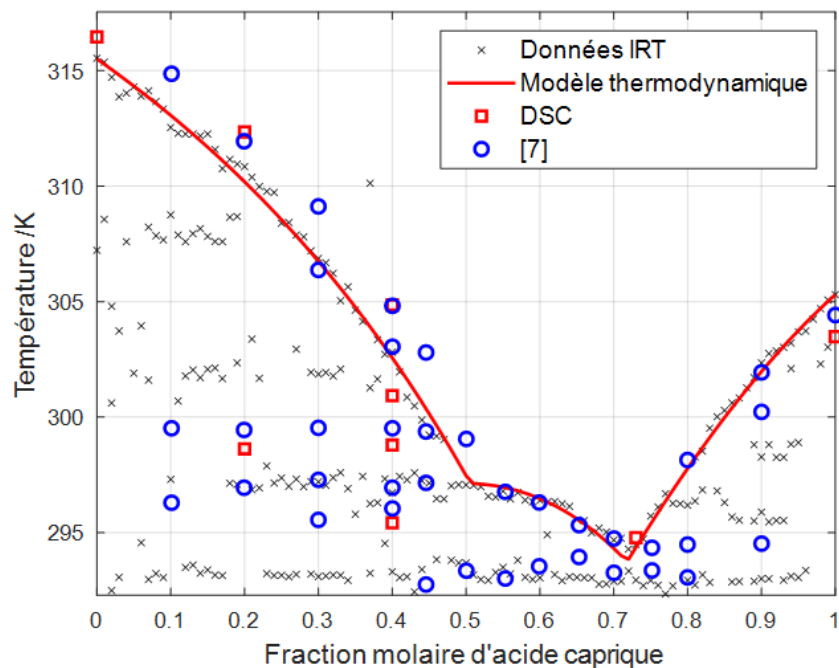


Figure 4 : Diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique obtenu par la méthode IRT et validé par des mesures DSC, des résultats issus de [7] et par une modélisation thermodynamique

Le diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique obtenu par la méthode IRT est globalement conforme à celui décrit dans la littérature [7]. Bien que

légèrement sous-estimé entre 0 mol%CA et 50 mol%CA, la ligne de liquidus est relativement proche de celle obtenue dans [7]. Les mesures DSC sont elles aussi en accord avec les observations faites dans [7]. Les transitions eutectique et péritectique sont relativement bien rendues. Par ailleurs, elles sont validées par comparaison avec des mesures DSC et des résultats extraits de la littérature.

On remarque en revanche qu'une transition obtenue par DSC et dans la littérature autour de 299 K dans la plage 0 mol%CA – 40 mol%CA n'a pas pu être obtenue avec la méthode IRT. Une transition apparaissant autour de 301 K dans la même plage de compositions est en revanche détectée par IRT et partiellement confirmée par DSC. De plus, deux autres transitions détectées par la méthode IRT ne sont pas retrouvées dans la littérature ni par mesures DSC, une se produisant autour de 308 K dans la plage 0 mol%CA – 20 mol%CA et une se situant autour de 296 K dans la plage 75 mol%CA – 95 mol%CA. Ces transitions pourraient s'apparenter à des transitions polymorphiques étant donnée la forte propension des acides gras à ce type de comportements comme en témoignent [17,18]. Énergétiquement faibles, ces transitions auraient en effet pu passer inaperçues en DSC alors que la méthode IRT les aurait détectées. Une étude plus poussée, exploitant d'autres techniques de caractérisation (DRX par exemple) est donc requise afin d'identifier leur nature et infirmer ou confirmer leur occurrence.

La composition eutectique pour ce système binaire est obtenue par DSC pour une composition avec 73 mol%CA. Cette composition est en accord avec celle obtenue grâce à la méthode IRT. Obtenir cette composition avec seulement des mesures DSC aurait requis un nombre important d'expériences de manière à éliminer progressivement les candidats. Dans cette étude, une seule expérience a permis l'obtention d'un diagramme de phases suffisamment précis pour identifier immédiatement cette composition.

## 4. Conclusion

La méthode IRT a permis l'estimation du diagramme de phases du système binaire Acide caprique + Acide laurique en une seule expérience de 1-2h et ce, malgré l'occurrence de transitions de phases de différentes natures. Les résultats obtenus par IRT sont relativement proches des résultats extraits de la littérature et obtenus par des mesures DSC. Ils permettent également l'obtention d'un modèle thermodynamique cohérent et en adéquation avec les données de la littérature. Compte tenu de la rapidité et de la fiabilité de l'estimation obtenue grâce à la méthode IRT, cette technique innovante apparaît comme une intéressante méthode complémentaire aux méthodes standards. La méthode IRT permettrait une estimation préliminaire et l'identification de compositions d'intérêt (comme les eutectiques) rapides. Les techniques standard précises mais chronophages pourraient ensuite être utilisées pour raffiner les résultats obtenus optimisant ainsi la répartition des efforts et du temps de recherche. En outre, certaines transitions ont uniquement été détectées par la méthode IRT. Si leur présence paraît vraisemblable au vu de la littérature, elles doivent encore être confirmées par l'utilisation de méthodes standards complémentaires. Leur détection avérée participerait encore d'avantage à l'intérêt de la méthode IRT.

## Références

1. H. Nazir et al., Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review, *Int. J. Heat Mass Transf.* 129 (2019) 491–523.
2. E. Palomo Del Barrio et al., Infrared thermography method for fast estimation of phase diagrams, *Thermochim. Acta* 625 (2016) 9–19.

3. E. Palomo Del Barrio et al., New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70°C and 100°C, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 155 (2016) 454–468.
4. C. Mailhé et al., Improved infrared thermography method for fast estimation of complex phase diagrams, *Thermochim. Acta* 675 (2019) 84–91.
5. C. Mailhé et al., Phase Diagrams of Fatty Acids as Biosourced Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Appl. Sci.* 9 (6) (2019) 1067.
6. M. Duquesne et al., Biosourced organic materials for latent heat storage: An economic and eco-friendly alternative, *Energy* 188 (2019) 116067.
7. M.C. Costa et al., The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids, *Chem. Phys. Lipids* 160 (2) (2009) 85–97.
8. M.C. Costa et al., The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms, *Thermochim. Acta* 496 (1–2) (2009) 30–37.
9. M.C. Costa et al., The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms, *Chem. Phys. Lipids* 157 (1) (2009) 40–50.
10. W.J. Boettinger et al., NIST Recommended Practice Guide: DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing | NIST, *Methods Phase Diagr. Determ.* (2006).
11. J.G. Gmehling, T.F. Anderson, and J.M. Prausnitz, Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17 (4) (1978) 269–273.
12. J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, A modified UNIFAC model 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1) (1993) 178–193.
13. G.J. Maximo, M.C. Costa, and A.J.A. Meirelles, The Crystal-T algorithm: a new approach to calculate the SLE of lipidic mixtures presenting solid solutions, *Phys Chem Chem Phys* 16 (31) (2014) 16740–16754.
14. G.J. Maximo et al., Enhancing the description of SSLE data for binary and ternary fatty mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 426 (Supplement C) (2016) 119–130.
15. M.C. Costa et al., Solid–Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 52 (1) (2007) 30–36.
16. D.F. Barbosa and P. de Alcântara Pessôa Filho, On the description of the liquidus line of systems presenting peritectic reactions, *Fluid Phase Equilibria* 337 (2013) 379–383.
17. E. Moreno et al., Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid, *New J. Chem.* 31 (2007) 947-.
18. G. Gbabode et al., Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility: Pentadecanoic acid–hexadecanoic acid binary system, *J. Alloys Compd.* 469 (1) (2009) 539–551.

## Remerciements

This work is carried out in the frame of SUDOKET project and is co-funded by the Interreg Sudoe Programme through the European Regional Development Fund (ERDF). The authors acknowledge them as well as the financial support of Region Nouvelle Aquitaine for subsidizing BioMCP project (Project-2017-1R10209-13023). We also would like to thank CNRS for promoting the I2M Bordeaux - CICE exchanges in the framework of the PICS PHASE-IR project.