

Validation expérimentale d'un modèle cinétique de solidification d'une plaque MCP/GNE.

Experimental validation of a kinetic model of a PCM/ENG plate solidification.

Mariam JADAL¹, Jérôme SOTO², Didier DELAUNAY^{1*}

¹Université de Nantes, CNRS, LTeN, UMR 6607, Polytech'Nantes, BP 50609, 44306 NANTES Cedex 3.

²ICAM Nantes, 35 avenue du Champ de Manoeuvres, 44470 Carquefou

*(auteur correspondant : didier.delaunay@univ-nantes.fr)

Résumé – Nous présentons le comportement thermique en solidification d'une plaque de graphite naturel expansé imprégnée de paraffine RT70HC. L'étude est menée au double plan expérimental et numérique. Les applications visées sont les procédés industriels ayant un temps caractéristique de charge et décharge de l'ordre de quelques minutes. On utilise une modélisation du changement de phase par l'ajout d'un terme source qui exprime une cinétique de cristallisation comportant deux transformations. Le modèle, implémenté sous Comsol, est validé expérimentalement.

Mots-clés : changement de phase, stockage d'énergie, modélisation, cinétique de solidification

Abstract – We present the thermal behavior during solidification of an expanded natural graphite plate impregnated with RT70HC paraffin. The study is carried out at both experimental and numerical levels. The targeted applications are industrial processes with a short charge and discharge characteristic time (of the order of a few minutes). A source formulation involving a crystallization kinetics for two transformations is used. The model implemented in Comsol is validated experimentally with a good agreement.

Keywords: phase change, heat storage, kinetic model, solidification

Nomenclature

K_{Av} coefficient d'Avrami (fonction de T)
 n exposant d'Avrami (constante)
 T température, K
 $C_p(T, \alpha)$ chaleur spécifique volumique, J/kg/K
 $S(T, \alpha)$ source de cristallisation W/m³

Symboles grecs
 α_i Fraction transformée
 ω_i Coefficient de pondération
 $\lambda(T, \alpha)$ conductivité thermique à la température T pour une fraction transformée α

1. Introduction

Le stockage thermique par chaleur latente est une technique efficace, à la fois du point de vue environnemental et du point de vue de l'efficacité énergétique. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage sont les Matériaux à Changement de Phase (MCP). Ces derniers sont utilisés pour leur forte densité énergétique et leur stockage ou restitution d'une grande quantité de chaleur à température quasi-constante. Néanmoins, la plupart des MCP présentent une conductivité thermique faible (0,1 – 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹). Ceci limite les puissances d'échange de chaleur. Nous nous intéressons ici au stockage de chaleur pour les procédés industriels avec un temps caractéristique de charge et décharge faible (de l'ordre de quelques minutes).

Par conséquent, la conception d'un matériau de stockage efficace requiert le développement de techniques d'amélioration des transferts thermiques. Pour cela, l'obtention de taux de transfert de chaleur compatible avec notre cahier des charges impose, soit d'utiliser une surface d'échange importante avec le MCP, soit d'améliorer la conductivité effective du matériau, soit d'encapsuler le MCP dans des éléments de petites tailles. Cette étude s'inscrit dans la continuité de la thèse de Kevin MERLIN [1]. Lors de cette dernière, un concept de stockage par chaleur latente dopé en conductivité thermique a été développé, caractérisé puis testé sur un démonstrateur d'échangeur-stockeur (6 kWh - 100 kW). Ce système a présenté des résultats prometteurs en termes de temps de retour [2] pour des applications industrielles à cycles thermiques courts. Les travaux présentés ici concernent le préchauffage de l'huile d'un moteur en moins d'une minute en utilisant un MCP dans l'optique de diminuer les émissions de CO₂ lors du démarrage du véhicule à froid. Dans ce contexte, le matériau est basé sur l'association d'une structure conductrice de Graphite Naturel Expansé (GNE), et d'un Matériau à Changement de Phase (MCP) de type paraffine RT70HC, présentant une température de changement de phase à 70°C. Ce dernier possède une cristallisation présentant deux transformations différentes. Ce comportement est connu pour certains types de MCP sans structure conductrice. C'est pourquoi, une étude approfondie sur la connaissance thermique d'un MCP dans une structure conductrice est pertinente. Ce travail est valorisable dans toutes les applications impliquant un MCP présentant une cinétique de solidification comparable au rapport au temps de déstockage. La matrice de GNE se présente sous forme de plaques, d'épaisseur 22mm fournies par la société Mersen. Ces plaques ont été réalisées en plusieurs étapes. Les vermicules de graphite sont tout d'abord exfoliés en utilisant un acide et un traitement à haute température. Ce traitement est suivi de l'application d'une compression uni-axiale, jusqu'à obtenir une structure à la densité désirée. Les vermicules de GNE forment alors une matrice consolidée dont la porosité peut être remplie par un MCP. Dans notre cas, le GNE utilisé présente une masse volumique d'environ 200 kg.m⁻³ et une porosité d'environ 90 %. Enfin les plaques de GNE sont imprégnées en 72 heures à 90°C par capillarité en phase liquide de paraffine RT70HC fournie par Rubitherm. Les plaques de matériau composite sont alors obtenues, avec une fraction massique de paraffine RT70HC de 80%, contre 20% de GNE. Le matériau obtenu est orthotrope, avec deux directions principales dans le plan de la plaque et la troisième selon l'épaisseur de celle-ci. La conductivité thermique plane est de l'ordre de 20W/m/K, ce qui est deux ordres de grandeur supérieur à celle de la paraffine pure. La conductivité transverse est de 0.6W/m/K. Les transferts dans le plan seront donc privilégiés dans les applications, avec un réseau de tubes dans lesquels circule un fluide caloporteur inséré perpendiculairement aux plaques du matériau composite MCP/GNE. Ce type de dispositif est décrit dans les références [1] et [2]. Etant donné que le MCP est imprégné dans la matrice de GNE, les principaux phénomènes de transferts thermiques sont conductifs.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif (figure 1) permet de reproduire les conditions de transferts lors d'un processus de stockage thermique, dans une plaque qui représente un élément unitaire d'un module de stockage. Le système permet d'imposer une variation de température au matériau

composite, dans le plan de la plaque de dimensions $143 \times 143 \times 20$ mm, afin de privilégier les transferts suivant la direction dans laquelle la conductivité thermique est la plus importante (flèche sur la figure 1). Le dispositif expérimental comporte une pièce de cuivre dans laquelle circule le fluide caloporteur (eau) placée sur la tranche de la plaque. Des plaques isolantes entourent l'échantillon afin de limiter les pertes thermiques. Ce dispositif expérimental permet, dans un premier temps, d'identifier des propriétés thermiques du matériau et les résistances entre la plaque et son environnement hors du domaine de changement de phase à l'aide d'une méthode inverse, et ensuite, de valider expérimentalement le modèle numérique de changement de phase. Il est crucial de maîtriser le contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre dans laquelle circule le fluide caloporteur. Pour cela, un vérin a été placé sur la face latérale de l'échantillon (côté opposé à la pièce de cuivre) pour appliquer une pression régulée entre l'échantillon et la pièce de cuivre. Deux échangeurs sont placés sur les parties supérieures et inférieures du dispositif. Ces derniers permettent d'obtenir des conditions initiales uniformes en température et également de contrôler plus facilement les conditions aux limites lors des essais. Un bain thermostaté de type LAUDA RK20 KS est utilisé pour la régulation thermique du fluide circulant dans les deux échangeurs. Quatre vérins ont été placés aux extrémités de la plaque support pour assurer le contact entre l'échantillon et les échangeurs de chaleur.

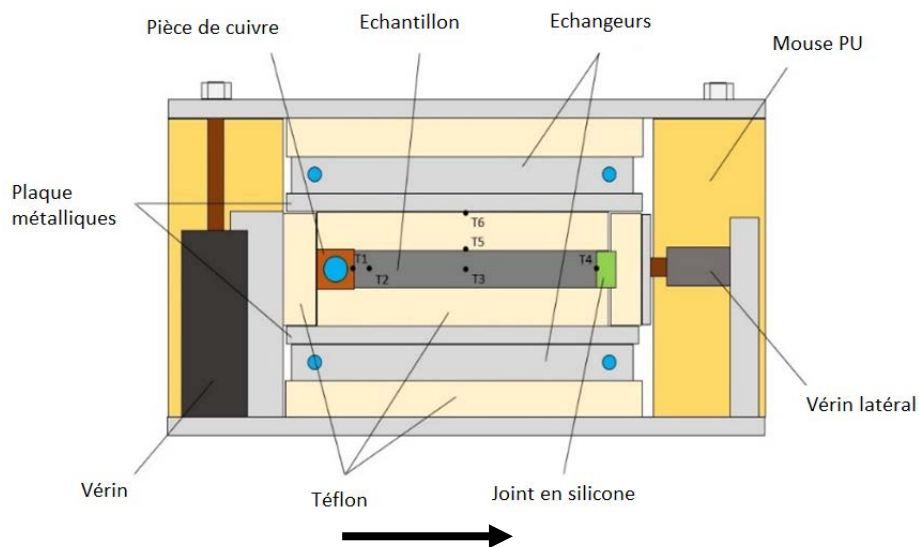


Figure 1 : schéma du dispositif expérimental. La flèche indique la direction de plus grande conductivité de la plaque.

Le champ de température dans la plaque est mesuré à l'aide de micro-thermocouples de types K et de diamètre 0.25 mm dont la position est montrée sur la figure 1. Un premier thermocouple (T_1) est positionné entre l'interface échantillon et la pièce de cuivre. Ce thermocouple va permettre de mesurer la température de surface de la pièce de cuivre. Il est placé dans une rainure de 0.3mm usinée à sa surface, permettant au thermocouple un positionnement précis sans risquer sa cassure. L'évolution de température du thermocouple (T_1) sera, par la suite, utilisée comme condition à la limite dans le modèle numérique. Trois thermocouples sont placés à différentes distances de la pièce de cuivre. Le premier est éloigné

de 10 mm de la pièce de cuivre (T_2), le deuxième de 71.5mm (T_3) soit au milieu de l'échantillon. Le troisième (T_4) est à l'extrémité de la plaque. Les thermocouples ont été collés à 10 mm de profondeur dans la plaque. Enfin, deux thermocouples ont été aussi placés sur la face inférieure (en contact avec l'échantillon) (T_5) et supérieure (en contact avec l'échangeur) (T_6) de la plaque d'isolant en téflon. Cette dernière est située au-dessus de l'échantillon. Ces thermocouples ont permis d'identifier la résistance thermique de contact entre les plaques de téflon et l'échantillon. Le thermocouple sur la face supérieure, au-dessous de l'échangeur (T_6) est utilisé comme condition à la limite dans le modèle numérique. La face inférieure est modélisée par symétrie dans le modèle numérique. L'incertitude de mesure est évaluée à $\pm 0,1K$ dans la gamme de températures étudiées.

3. Modélisation du changement de phase.

3.1. Etude en DSC.

Nous avons adopté une méthode consistant à prendre en compte, au cours de la phase de solidification, les phénomènes exothermiques liés à la cinétique de cristallisation par un terme source $S(T, \alpha)$ dans l'équation de l'énergie. La formulation de conservation d'énergie écrite ici en 1D devient alors :

$$\rho(T, \alpha). C_p(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial x} \right) + S(T, \alpha) \quad (1)$$

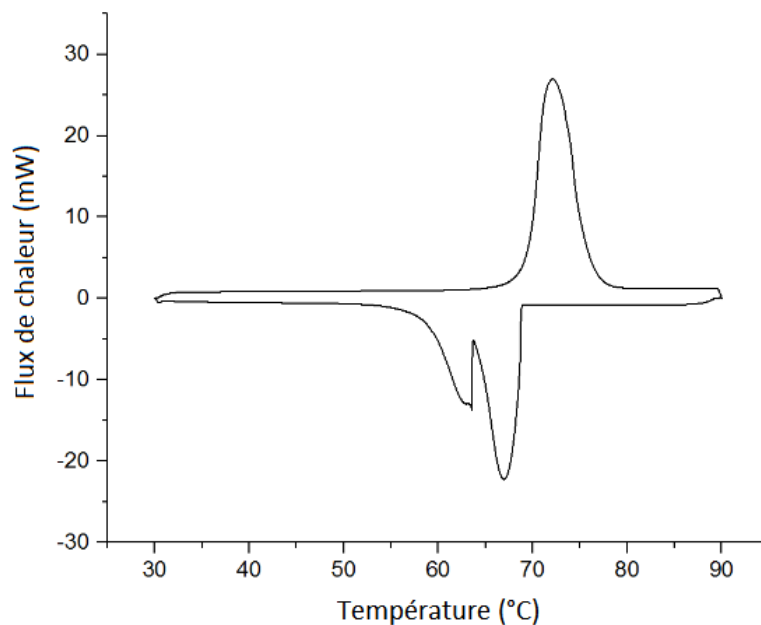


Figure 2 : Flux de chaleur en fonction de la température obtenu en DSC pour la RT70 HC

Un exemple d'enregistrement pour la RT70 est montré sur la figure 2, correspondant à une vitesse de 8K/min, en chauffage et en refroidissement. Un seul pic est visible en fusion (courbe du haut), alors que deux pics sont observés en refroidissement. Ceci signe deux sources exothermiques, mais on remarque que les deux pics se chevauchent, et qu'il est

impossible de les déconvoluer précisément. C'est le cas dans toute la gamme de mesure accessible avec les appareils disponibles aujourd'hui. Une alternative doit donc être proposée. A cette difficulté s'ajoute le problème que le matériau est composite et que le GNE peut avoir un effet sur la cinétique. Or il est quasi impossible d'effectuer des mesures en DSC en présence de graphite, la proportion exacte de celui-ci n'étant pas connue avec certitude dans des échantillons de quelques mg. Nous avons donc décidé d'effectuer la caractérisation cinétique en paraffine pure.

Nous avons défini une stratégie afin de séparer les deux pics exothermiques, pour prédire la cinétique de cristallisation pour chaque transformation correspondant à chacun des deux pics. Un cycle thermique isotherme en deux temps, a été imposé au MCP.

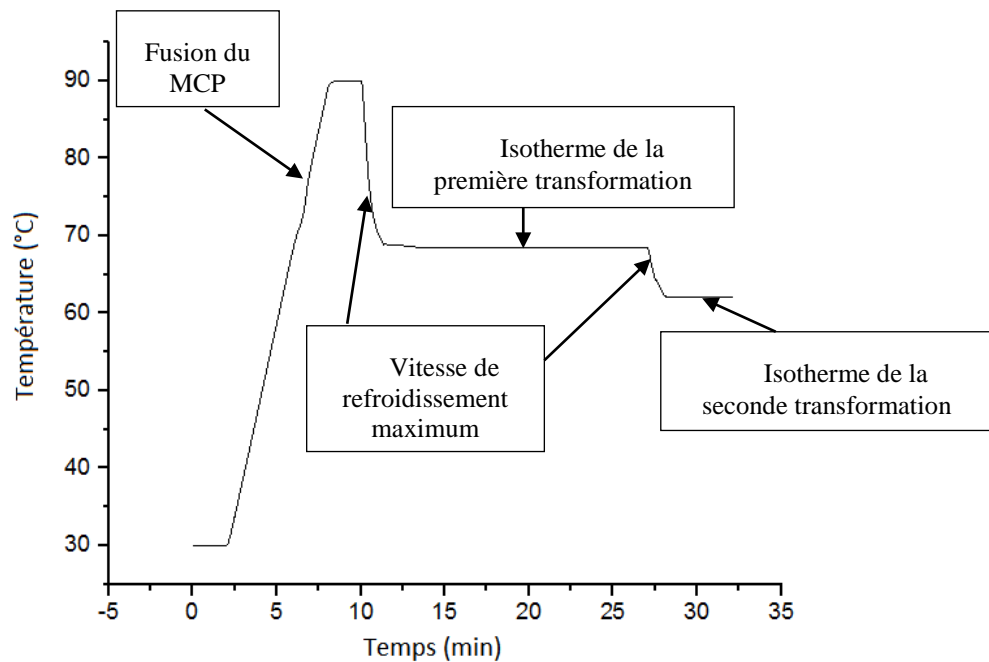


Figure 3 : Cycle thermique imposé à l'échantillon en isotherme.

Il est illustré par un exemple sur la figure 3 qui représente la consigne appliquée à l'échantillon. Comme nous nous intéressons à la solidification, une montée à vitesse constante est appliquée pendant la fusion. La paraffine RT70HC a ainsi été chauffée d'une température initiale de 30°C à 90°C. Cette température a été maintenue pendant cinq minutes. Ensuite, le MCP à l'état liquide, a été refroidi jusqu'à la température de début de cristallisation du premier pic (68°C), et est maintenu pendant 30 minutes à cette température. L'apparition du premier pic de cristallisation doit être observée au cours de l'isotherme. Ensuite un deuxième refroidissement a été imposé jusqu'à la température de début de cristallisation du deuxième pic (63.5°C). Encore une fois, la température est maintenue pendant 30 minutes pour pouvoir observer l'apparition du deuxième pic au cours de l'isotherme. Le refroidissement se fait à jusqu'à atteindre l'isotherme avant le début de la cristallisation.

De nombreux essais ont été réalisés en imposant un refroidissement le plus rapide possible, jusqu'à différentes températures de début de cristallisation du premier pic et du deuxième pic.

Les figures 4 et 5 montrent la séparation des deux transformations (premier et deuxième pic) et leurs apparitions pendant les isothermes dont les valeurs sont portées sur les figures. Le premier pic représente une enthalpie de $\Delta H_1 = 180 \text{ KJ.kg}^{-1}$, et le deuxième pic une enthalpie

$\Delta H_2 = 74 \text{ KJ.kg}^{-1}$. La somme d'enthalpie des deux pics, $\Delta H = 254 \text{ kJ.kg}^{-1}$, correspond à celle obtenue dans le cas anisotherme, avec une enthalpie globale de cristallisation incluant les deux pics de 258 kJ.kg^{-1} .

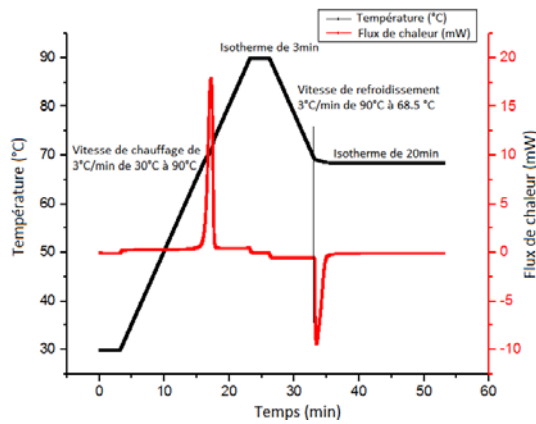


Figure 4 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps (premier pic).

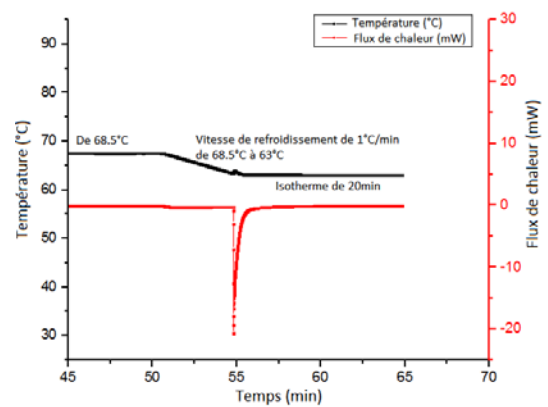


Figure 5 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps (deuxième pic).

Le premier pic a pu être observé lors des paliers de température sur une plage variant entre 68°C et 69.3°C . Le deuxième pic est apparu sur une plage de paliers de température variant entre 62.5°C et 63.5°C . Au-delà de cette plage de température, les pics de cristallisation apparaissent au cours du refroidissement (pendant la rampe de température). La théorie d'Avrami [4] permet de calculer le taux de transformation en faisant l'hypothèse que la cristallisation a lieu à température constante. La fraction solidifiée donnée par :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{AV}t^n) \quad (2)$$

avec $K_{AV}(T)$ le coefficient d'Avrami, caractérisant l'aptitude du polymère à cristalliser. Et n l'exposant d'Avrami qui caractérise la géométrie des structures cristallines et le type de germination. Les figures 6 et 7 présentent les coefficients d'Avrami pour les deux pics. Les exposants d'Avrami sont respectivement de 2 pour la première transformation et de 1 pour la seconde. Ces valeurs, liées à la forme des entités cristallines et au type de germination (sporadique ou instantanée) ont été vérifiées par visualisation sous microscope. La reconstruction des pics de DSC en utilisant ces valeurs s'est avérée très précise, comme le lecteur pourra le constater dans [5]. On remarque néanmoins sur la figure 7 que le domaine dans lequel on obtient des mesures pour K_{av} est très limité pour la seconde transformation, ce qui a nécessité une extrapolation en température et une identification sur un autre dispositif et une autre géométrie que celle décrite dans cet article (voir [5]). La dépendance en température des coefficients d'Avrami K_{av} est prise en compte par une forme en cloche, les points hors du domaine atteignable en DSC étant obtenus par interpolation entre le maximum de K_{av} déterminé sur un autre dispositif et les températures où K_{av} est nul : la température de fusion et la température de transition vitreuse. On reconstitue ainsi la courbe en cloche qui est utilisée dans la simulation.

3.2. Modélisation numérique de la solidification.

Le terme source s'exprime à l'aide de la fonction de cinétique de cristallisation de chaque transformation sous la forme :

$$S(T, \alpha) = \rho(T, \alpha) \cdot \Delta H_T \left(\omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad (3)$$

Avec : $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2$, $\omega_1 = \Delta H_1 / \Delta H_T$, $\omega_2 = \Delta H_2 / \Delta H_T$

La forme différentielle de Nakamura [6] est alors appliquée pour prédire la cinétique de chaque transformation lors d'un refroidissement quelconque, et ainsi calculer $d\alpha_i/dt$ en fonction de α_i et de la température T selon l'équation 4.

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = n_i \times K_{Av}(T)^{\frac{1}{n_i}} \times (1 - \alpha_i) \times \left[\ln \left(\frac{1}{1 - \alpha_i} \right) \right]^{\frac{n_i - 1}{n_i}} \quad (4)$$

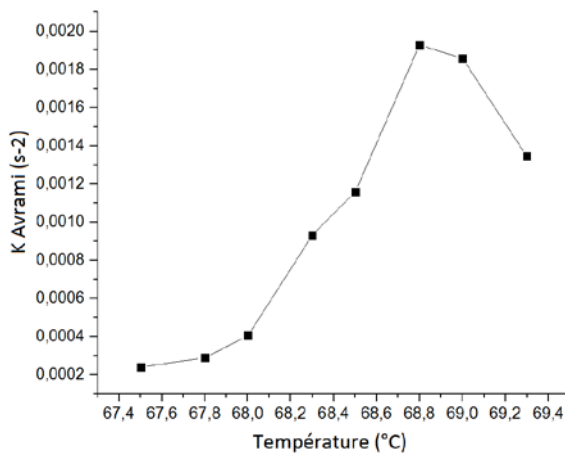


Figure 6 : Coefficient K_{Av} en fonction de la température pour le premier pic.

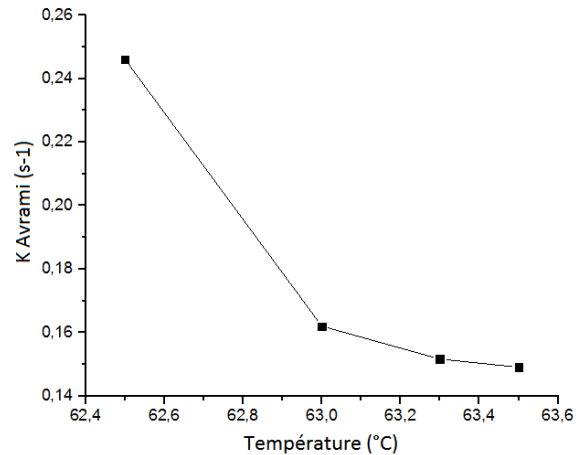


Figure 7 : Coefficient K_{Av} en fonction de la température pour le second pic

La fraction transformée α_i désigne dans la relation (4) α_1 ou α_2 , avec les valeurs de $K(T)$ et n correspondant à chacune des deux transformations. Le modèle de Nakamura a été implémenté en 2D sous Comsol, à l'aide d'une formulation éléments finis développée par A. Levy [7]. Le système résolu est constitué de l'équation (5) de la conduction anisotrope en 3D comportant le terme source donné par l'équation (3), couplée avec les équations cinétiques (4).

$$\rho(T, \alpha) \cdot C_p(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k(T, \alpha) \cdot \text{grad}T) + \rho(T, \alpha) \cdot \Delta H_T \left(\omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad (5)$$

La figure 8 précise les différents paramètres imposés dans le modèle numérique sous Comsol©

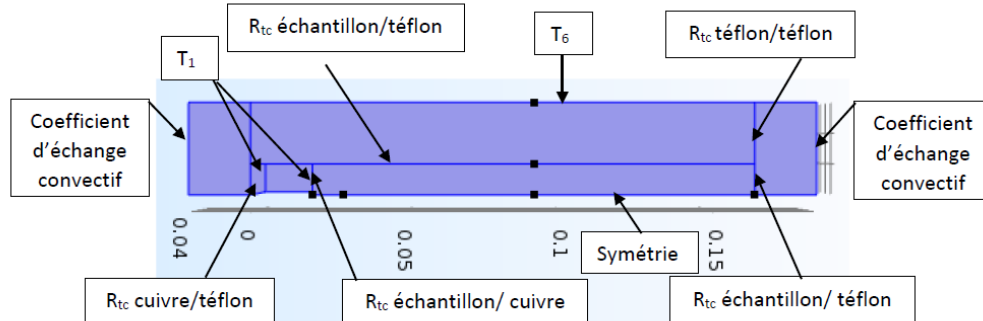


Figure 8 : conditions aux limites imposées dans le modèle numérique.

La figure 9 présente la comparaison entre les mesures et le calcul, aux coordonnées des thermocouples, lors d'un échelon de refroidissement imposé à la pièce de cuivre par le fluide caloporteur (température T_1).

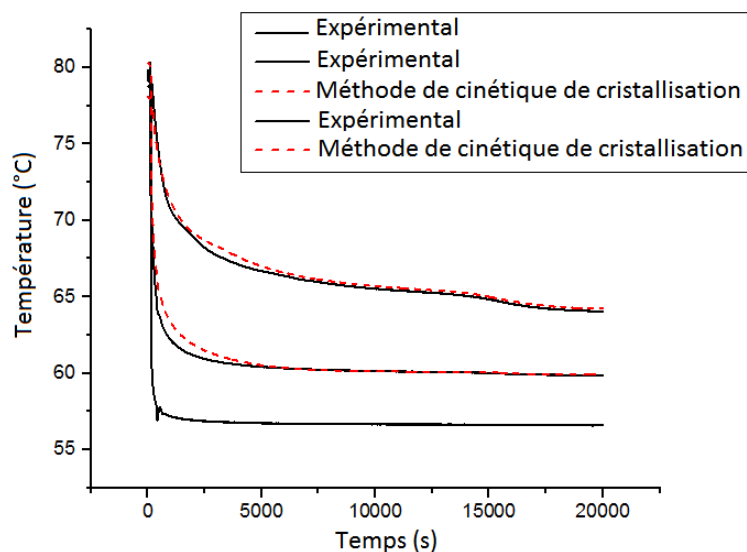


Figure 9 : températures mesurées et calculées aux thermocouples à cœur de la plaque de composite.

Les propriétés thermiques du matériau ont été mesurés par différentes techniques classiques (plaque chaude gardée, DSC, dilatomètre, ...) mais aussi par méthode inverse en dehors du domaine de changement de phase, en liquide et en solide. Il en est de même pour les différentes résistances thermiques aux interfaces [5]. Les variations des propriétés en fonction de la température et de la fraction transformée sont prises en compte. On constate que l'accord obtenu est très satisfaisant, avec un écart quadratique moyen de l'ordre de 0.03K.

4. Conclusion

L'utilisation d'une cinétique de solidification incluant deux transformations donne d'excellents résultats. Il faut noter que les paramètres cinétiques, obtenus en DSC et appliqués à la plaque composite semblent pertinents, ce qui indiquerait un effet nucléant du graphite peu influent sur la paraffine RT70HC. Une extrapolation de la fonction de cinétique de cristallisation du second pic a été nécessaire du fait du faible intervalle dans lequel elle a été obtenue. Les résultats ont alors montré un très bon accord [5]. Une première perspective concerne l'utilisation des mesures pour identifier la fonction de cinétique de cristallisation par méthode inverse qui constitue une méthode incontournable pour identifier la cinétique. En effet, les méthodes utilisant l'enthalpie apparente sont non fondées sur le plan théorique. Une seconde perspective est l'utilisation de ces résultats pour modéliser le fonctionnement d'un stockage par chaleur latente à dynamique rapide, prenant en compte la surfusion ainsi que des cycles complexes avec solidification incomplète qui peuvent être traité sans problème ni restriction théorique par l'introduction du champ de distribution de fraction transformée.

Références

- [1] K. Merlin, Caractérisation thermique d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice, thèse de l'Université de Nantes, 2016.
- [2] K. Merlin, J. Soto, D. Delaunay, and L. Traonvouez, "Industrial waste heat recovery using an enhanced conductivity latent heat thermal energy storage", *Appl. Energy*, vol. 183, pp. 491–503, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.007
- [3] B. Pignon, Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême, Thèse de l'Université de Nantes, 2015.
- [4] M. Avrami, Kinetics of phase change. I: General theory, *J. Chem. Physics*, vol. 7, pp. 1103–1112, 1939.
- [5] M. Jadal, caractérisation thermique d'un échangeur-stockeur constitué d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice, Thèse de l'Université de Nantes, 2020
- [6] T. Nakamura, K. Wantanabe, K., Katayama, K., and Amano, Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers I: relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [7] A. Levy, A Novel Physics Node for Nakamura Crystallization Kinetics, *Int. J. Theor. Appl. Math.*, 2017.