

Modélisation de la cinétique de cristallisation d'un matériau à changement de phase dopé en conductivité par méthode inverse.

Mariam JADAL^{a,b,c}, Jérôme SOTO^{a,b}, Didier DELAUNAY^a

^aUniversité de Nantes, CNRS, Laboratoire de Thermique et d'Energie de Nantes, UMR 6607, La Chantrerie, rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

^bIcam Ouest, 35 avenue du Champ de Manœuvres, 44470 Carquefou, France

^cLERMA Lab, College of Engineering and Architecture, International University of Rabat, ParcTechnopolis, Rocade de Rabat-Salé, Sala Al Jadida 11100, Morocco

*mariam.jadal@uir.ac.ma

Résumé - Un matériau composite à base d'une structure conductrice de Graphite Naturel Expansé (GNE), et de Matériau à Changement de Phase (MCP) de type paraffine RT70 HC, dédié pour le stockage de la chaleur latente est présenté dans cette communication. La particularité de ce MCP est qu'il possède une surfusion et une cristallisation présentant deux transformations différentes. Et, afin de modéliser le changement de phase, un terme source exprimé avec la forme différentielle de Nakamura, est ajouté à l'équation de l'énergie. Un dispositif expérimental et son modèle numérique couplé à une méthode inverse sont utilisés pour valider le comportement thermique du matériau, en particulier pendant la phase de solidification.

Nomenclature

T	Température, °C	K_{Avrami}	Coefficient d'Avrami, $s^{(-n)}$
α	Fraction solidifiée	$K_{Nakamura}$	Coefficient de Nakamura, $s^{(-n)}$
ΔH	Variation d'enthalpie, kJ.kg^{-1}	n	Exposant d'Avrami

1. Introduction

Le stockage thermique par chaleur latente constitue une solution prometteuse pour améliorer l'efficacité énergétique des procédés industriels. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage sont appelés, MCP. Ces derniers sont très connus 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 ($0,1 - 0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ceci limite les puissances d'échange de chaleur.

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes principalement focalisés sur le stockage de chaleur pour les procédés industriels avec un nombre important de cycles par jour et 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, un matériau composite composé d'un MCP de type paraffine RT70 HC et une structure conductrice de type GNE compressé a été développé [1] [2]. La particularité de ce MCP est qu'il possède une surfusion et une cristallisation présentant deux transformations différentes [3].

L'objectif de cette communication est de modéliser le changement de phase de ce type de MCP en particulier pendant la phase de solidification. Pour ce faire, les fonctions de cinétiques pour chaque transformation ont été identifiées à l'aide du modèle de Nakamura. Ce dernier permet de prédire la cinétique de cristallisation, prendre en compte les retards à la nucléation, et aussi de déterminer le taux de transformation en faisant l'hypothèse que la cristallisation a lieu à une vitesse de refroidissement quelconque. Pour la première transformation,

l'identification des paramètres de ce modèle a été obtenue à l'aide de la DSC. Pour la deuxième transformation, seule une plage de températures restreinte et incomplète a pu être étudiée par DSC. En dehors de cet intervalle de température, la transformation était observée hors isotherme empêchant la détermination des paramètres de cinétique. Pour contourner cet écueil, ces paramètres sont identifiés à l'aide d'une méthode inverse basée sur des résultats expérimentaux. Pour cela, un dispositif expérimental qui permet de chauffer et refroidir un échangeur-stockeur de type lit fixe a été développé. Le lit fixe est composé de cylindres de GNE-MCP, encapsulés d'aluminium dont deux cylindres ont été instrumentés. Un modèle numérique du changement de phase d'un cylindre développé sous Comsol Multiphysics est utilisé pour la simulation du transfert thermique, et une méthode inverse est développée sous Matlab pour l'identification des inconnues du système. Enfin, ce dispositif et son modèle numérique sont utilisés pour valider le comportement thermique du matériau, en particulier pendant la phase de solidification.

2. Etude des propriétés cinétiques du matériau à changement de phase

Les propriétés cinétiques du MCP ont été identifiées à l'aide de la DSC de type TA. Pour cela, un cycle de température a été imposé sur un échantillon de quelques milligrammes de paraffine RT70 HC. L'échantillon est chauffé d'une température de 30°C à une température 90°C supérieure à la température de fusion (environ 70°C pour la RT70 HC), avec une vitesse de chauffage constante. Ensuite, cette température est maintenue pendant 5 minutes de façon à effacer l'histoire thermique du MCP. Puis, l'échantillon est ensuite refroidi à vitesse de refroidissement constante jusqu'à la température de cristallisation (Figure 1).

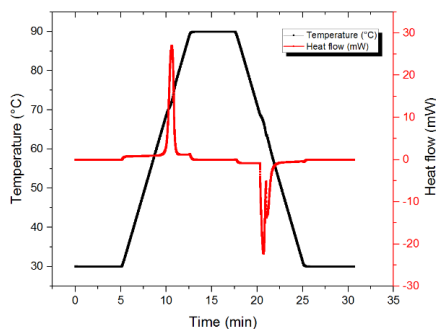


Figure 1 : Flux de chaleur et température de la RT70 HC en fonction du temps

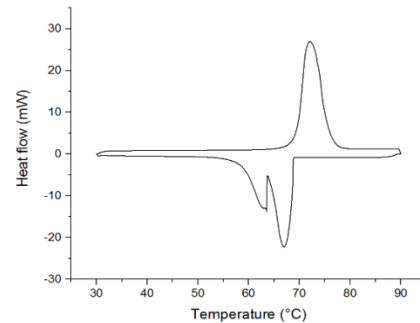


Figure 2 : Flux de chaleur de la RT70 HC en fonction de la température

L'intégration du flux de chaleur obtenu à l'aide de la DSC, permet d'obtenir la variation d'enthalpie totale du MCP. Par différence d'enthalpie entre le début et la fin du changement de phase, on détermine la valeur de chaleur latente, égale à 258 KJ.kg⁻¹ en phase de solidification.

Pendant la phase de solidification, deux pics exothermiques sont apparus (Figure 2). Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène. Soit, une solidification de deux populations différentes. Soit, la présence de deux transitions (transition liquide/solide, et transition solide/solide) [4]. Et, afin de trancher entre ces deux hypothèses, une étude de chaque transformation a été établie. Pour cela, une séparation des deux pics a été réalisée. Dans ce cadre, un cycle thermique isotherme a été appliqué sur un la paraffine RT70 HC. Cette dernière a 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 (Figure 3). 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 (Figure 4).

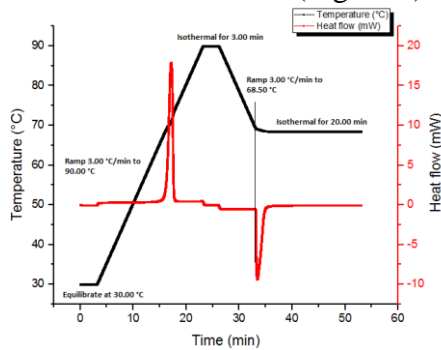


Figure 3 : Flux de chaleur et température en fonction du temps (premier pic).

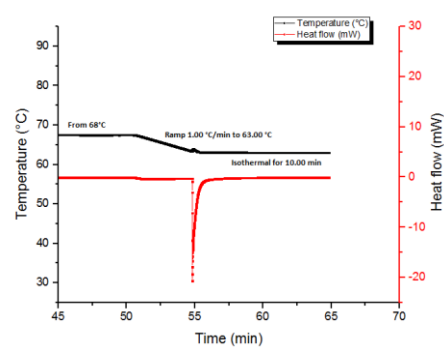


Figure 4 : Flux de chaleur et température en fonction du temps (deuxième pic).

On remarque une séparation des deux transformations (premier et deuxième pic) et leurs apparitions pendant les isothermes. Le premier pic représente une enthalpie de 180 KJ.kg^{-1} , et le deuxième pic montre une enthalpie de 74 KJ.kg^{-1} . La somme d'enthalpie des deux pics, 254 kJ.kg^{-1} . Cette valeur est proche de celle obtenue précédemment, dans le cas anisotherme (258 kJ.kg^{-1}), avec une différence de 2%. On estime que cet écart est faible, et que les deux transformations sont bien prises en comptes.

De nombreux essais ont été réalisés. Le premier pic est apparu lors des paliers de température sur une plage variant entre 67.5°C et 69.3°C . Les températures étudiées sont : 67.5°C , 67.8°C , 68°C , $68,3$, $68,5^\circ\text{C}$, $68,8$, 69 et $69,3^\circ\text{C}$. Le deuxième pic est apparu sur une plage de paliers de température variant entre 62.5°C et 63.5°C . Les températures étudiées sont : $62,5^\circ\text{C}$, 63°C , $63,3$ et $63,5^\circ\text{C}$. Au-delà de cette plage de température, les pics de cristallisation apparaissent au cours du refroidissement (pendant la rampe de température), et n'ont pas été exploités.

2.1 Modèle d'Avrami

La fraction solidifiée pour chaque transformation, et pour chaque température, a été calculée dans l'objectif de déterminer l'évolution des coefficients d'Avrami en fonction de la température [5]. Celle-ci a été calculée par l'intégration partielle du flux de chaleur pour chaque température, pour le premier pic (Figure 5), et pour le deuxième pic (Figure 6).

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

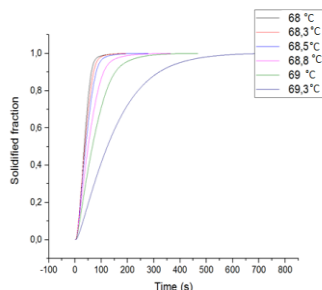


Figure 5 : Fraction solidifiée du premier pic en fonction du temps

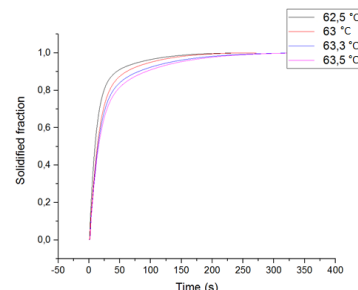


Figure 6 : Fraction solidifiée en fonction du temps pour le deuxième pic

L'identification des paramètres de ce modèle est obtenue en traçant $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln(t)$ [5]. La droite ainsi formée donne n , sa pente, et $\ln(K_{AVrami})$ son ordonnée à

l'origine. La Figure 7 et Figure 8 montrent respectivement un exemple des droites de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln(t)$ pour le premier pic et pour le deuxième pic.

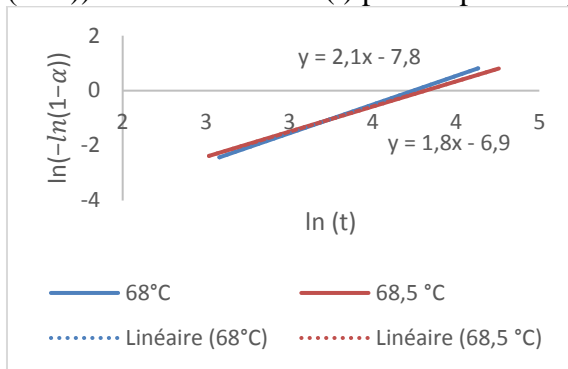


Figure 7 : Evolution de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln(t)$ pour le premier pic.

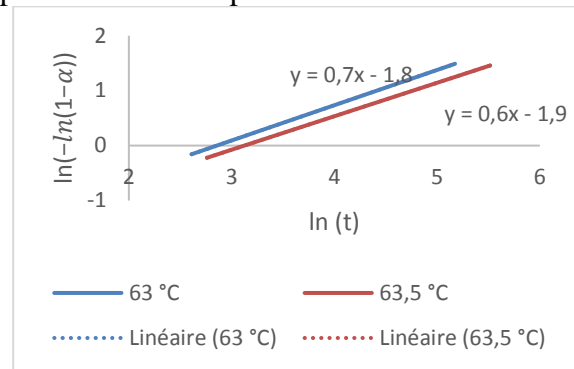


Figure 8 : Evolution de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln(t)$ pour le deuxième pic.

Une valeur moyenne de n proche de 2 a été obtenue pour le premier pic et une valeur moyenne de n proche de 1 a été trouvée pour le second pic. Et, en se basant sur les données de la littérature scientifique [6], une valeur de n proche de 2 peut signifier soit une germination sporadique avec des entités sous forme de bâtonnets, soit une germination instantanée avec des entités sous forme de disques. Et, une valeur de n proche de 1 signifie que la structure des entités est sous forme de bâtonnets, mais avec une germination instantanée, indiquant que tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation.

Dans le cadre de déterminer la géométrie et le type de germination pour la première transformation, une étude sous microscope a été réalisée [1]. Cette étude a confirmé la présence des entités sous forme de bâtonnets avec une germination instantanée pour la première transformation et une germination sporadique sous forme de bâtonnets pour la seconde transformation. Ceci nous permet de confirmer qu'on est dans le cas de deux populations différentes ayant une température de début de cristallisation différentes, signant le processus de cristallisation successif. L'évolution du coefficient de K_{Avrami} en fonction de la température pour le premier pic est montrée sur la Figure 9, et pour le deuxième pic est montrée sur la Figure 10.

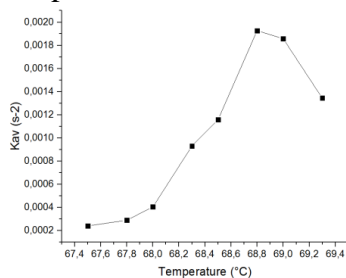


Figure 9 : Coefficient de K_{Avrami} en fonction de la température pour le premier pic.

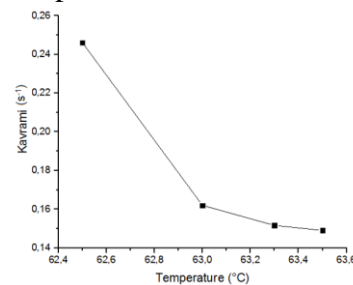


Figure 10 : Coefficient de K_{Avrami} en fonction de la température pour le deuxième pic.

L'évolution du coefficient K_{Avrami} en fonction de la température pour le premier pic, prend la forme d'une cloche avec un maximum situé à 68.8°C. Pour le deuxième pic, l'évolution du coefficient K_{Avrami} en fonction de la température se limite à la fin de la cloche. En effet, ces températures sont en dehors de la plage atteignable expérimentalement à l'aide de notre méthode ; le pic apparaissant pendant la rampe de refroidissement. Pour contourner cet écueil, nous avons pensé à identifier ces températures à l'aide d'une méthode inverse (paragraphe 3.2).

2.2 Modèle de Nakamura

Les résultats trouvés à partir du modèle de cinétique de cristallisation d'Avrami permettent aussi d'identifier l'évolution du coefficient de Nakamura en fonction de la température qui permet de prédire la cinétique de cristallisation dans le cas où la vitesse de refroidissement est quelconque [7].

$$K_{Nakamura} = K_{Avrami}^{1/n} \quad \text{Équation 2}$$

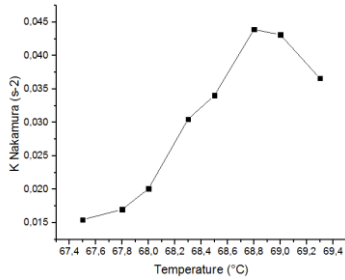


Figure 11 : Coefficient de $K_{Nakamura}$ en fonction de la température pour le premier pic.

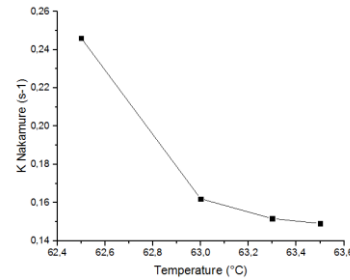


Figure 12 : Coefficient de $K_{Nakamura}$ en fonction de la température pour le deuxième pic.

3. Modélisation du changement de phase pendant la phase de solidification

Un dispositif expérimental équipé d'un module permettant une génération de froid au moyen d'un thermostat, de chaud à l'aide d'une résistance chauffante de 10 kW et d'un échangeur-stockeur composés de 600 cylindres de matériau composite, de diamètre 18mm, de hauteur de 22mm et encapsulés de 0.5mm d'aluminium a été développé. Une instrumentation au moyen de micro-thermocouples a été réalisée dans les cylindres. Deux cylindres ont été instrumentés à la surface de la capsule d'aluminium (T_1), et à cœur (T_2) dans du matériau composite (Figure 13). Ces derniers ont été positionnés au milieu de l'échangeur stockeur, afin d'analyser le transfert de chaleur dans les cylindres, et seront utilisés pour valider le modèle numérique.

Lors de la charge, le matériau est initialement à une température de 25°C. Une température de 90°C est ensuite imposée à l'entrée du stock. Lors de la décharge, le matériau est initialement à une température de 88°C et une température de 20°C a été imposée (Figure 14).



Figure 13 : Photos des cylindres instrumentés dans le stockeur

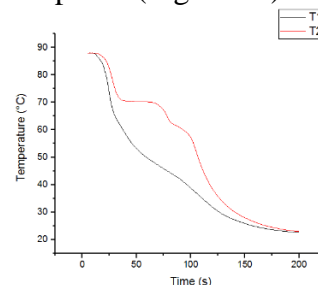


Figure 14 : Températures T_1 et T_2 obtenues expérimentalement, en phase de solidification

3.1 Modélisation numérique

Un modèle numérique 2D axisymétrique de changement de phase de la capsule a été réalisé sous Comsol Multiphysics. Les propriétés thermiques du matériau composite, telles que, la conductivité thermique plane et transverse, la capacité thermique massique, la masse volumique et la variation d'enthalpie ont été introduits dans le modèle numérique. La température T_1 est la condition à la limite à la surface de la capsule en aluminium, associée à une résistance thermique entre la capsule en aluminium et le matériau composite. Cette dernière a été estimée avec une épaisseur de pate thermique, de conductivité de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre la capsule en aluminium et le composite de 0.4mm . Une valeur de $1.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ a été obtenue [1].

Afin de modéliser la solidification du MCP, la méthode de cinétique de cristallisation a été utilisée, qui consiste à ajouter un terme source à l'équation de l'énergie.

$$\rho(T, \alpha). C_p(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha). \Delta H_T \left(\omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad \text{Équation 3}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{Équation 4}$$

$$\omega_2 = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 6}$$

$$\omega_1 = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 5}$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = n_1 \times K_{Avrami}(T)^{\frac{1}{n_1}} \times (1 - \alpha_1) \times \left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_1}\right) \right]^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad \text{Équation 7}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = n_2 \times K_{Avrami}(T)^{\frac{1}{n_2}} \times (1 - \alpha_2) \times \left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_2}\right) \right]^{\frac{n_2-1}{n_2}} \quad \text{Équation 8}$$

Avec m la masse de l'échantillon, ΔH_T l'enthalpie globale, ΔH_1 l'enthalpie du premier pic, ΔH_2 l'enthalpie du deuxième pic, ω_1 le rapport d'enthalpie du premier pic par rapport à l'enthalpie totale, ω_2 le rapport d'enthalpie du deuxième pic par rapport à l'enthalpie totale, α_1 et α_2 sont respectivement la fraction transformée correspondant au premier pic et au deuxième pic, $K_{Nakamura}$ le coefficient de cinétique de cristallisation obtenu à l'aide de la théorie de Nakamura et n_1 et n_2 sont respectivement les exposants d'Avrami du premier pic et du deuxième pic.

3.2 Méthode inverse

Dans le cadre d'identifier l'évolution de $K_{Nakamura}$ en fonction de la température pour la seconde transformation, une méthode inverse est utilisée. Nous avons fait le choix d'utiliser l'algorithme de Levenberg-Marquardt [8] en minimisant un critère quadratique représentatif de l'écart entre les valeurs de températures mesurées numériquement et expérimentalement à cœur dans le cylindre de matériau composite.

$$J(K_{Nakamura}(T), j) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} [T_{\text{expérimentale}}(t_i) - T_{\text{numérique}}(t_i, K_{nak}^j(T))]^2 \quad \text{Équation 9}$$

Avec : j l'indice d'itération, $K_{Nakamura}(T)$ défini par 10 températures entre 30 et 70°C , et N nombre de pas de temps. La fonction $K_{Nakamura}$ est imposée nulle à 70°C correspondant à la température de fusion. C'est aussi le cas à 30°C correspondant à une température à laquelle la

crystallisation est complète. Les valeurs de $K_{Nakamura}(T)$ est définie sur tout l'intervalle par interpolation linéaire.

L'algorithme Levenberg-Marquardt implémentée sous Matlab, utilise le modèle 2D développé sous Comsol Mutilphysics pour la résolution du modèle direct. Il permet de déterminer les valeurs de $K_{Nakamura}$ par itération sur les 8 valeurs restant à déterminer. A la première itération, les 8 valeurs de $K_{Nakamura}$ sont prises égales à 0,08. Le calcul converge en moins de 10 itérations (15 minutes sur ordinateur de bureau) avec un écart quadratique moyen de $10^{-2} K^2$. La Figure 15 montre l'évolution des coefficients de $K_{Nakamura}$ obtenues par méthode inverse et à l'aide de la DSC.

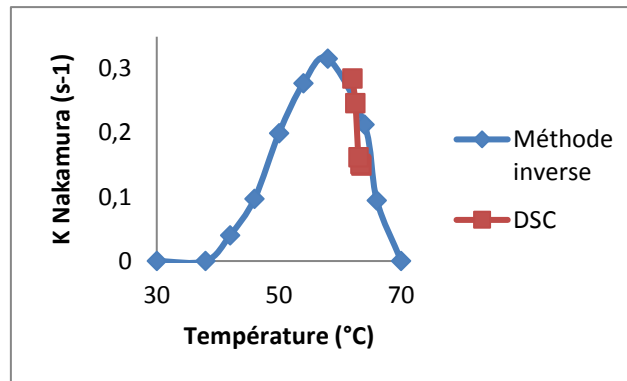


Figure 15 : Evolution de $K_{Nakamura}$ en fonction de la température pour la seconde transformation

La courbe obtenue par méthode inverse permet d'avoir la valeur de $K_{Nakamura}$ sur tout le domaine. Sur le domaine examiné par DSC, les valeurs sont assez proches. Compte tenu de la méthodologie de mesure de la DSC avec un recouvrement des deux cinétiques dans une plage réduite de température, et le passage d'un plateau de température à l'autre (voir Figure 4), on peut estimer que les deux méthodes sont cohérentes compte tenu des importantes incertitudes en DSC.

3.3 Comparaison expérimentale et numérique

Les résultats obtenus des fonctions de cinétiques de cristallisation pour chaque transformation ont été implémentées dans le modèle numérique. Une comparaison entre les courbes obtenues expérimentalement et les courbes obtenues numériquement est illustrée sur la Figure 16.

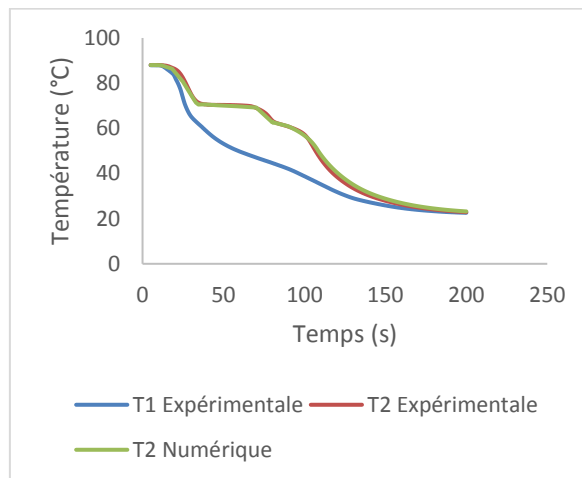


Figure 16: Comparaison de la température à cœur en fonction du temps

Les résultats montrent un très bon accord en comparant entre les courbes expérimentales et numériques pour ces paramètres. Ceci confirme la validité du modèle numérique et des propriétés identifiées en phase de solidification, et affirme que la présence du GNE n'a aucune influence sur la nucléation du MCP.

4. Conclusion

Dans cette étude, la caractérisation des propriétés cinétique d'un matériau à changement de phase de type RT70 HC a été effectuée. Ce dernier présente deux transformations exothermiques différentes et successives. Et, afin de modéliser le changement de phase du matériau, une étude du comportement thermique de chaque transformation a été réalisée en se basant sur la théorie de Nakamura. Pour cela, un terme source comportant sa forme différentielle a été ajoutée dans l'équation de l'énergie. Cette étude a permis aussi de fixer la forme des entités cristallines et le type de germination pour chaque transformation. L'évolution des coefficients de Nakamura pour la première transformation a été identifiée à l'aide de la DSC. Et, pour la seconde transformation, celle-ci a été identifiée à l'aide d'une méthode inverse basée sur des résultats expérimentaux. Le dispositif expérimental est équipé d'un échangeur-stockeur rempli de plusieurs cylindres de matériau composite encapsulé d'aluminium. Les résultats numériques ont été confrontés aux résultats expérimentaux. La comparaison a montré un très bon accord, confirmant que la présence du GNE ne change pas la nucléation du MCP et aussi la validité du modèle numérique.

Références

- [1] M. JADAL, Caractérisation thermique d'un échangeur-stockeur composé d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2020.
- [2] K. Merlin, D. Delaunay, J. Soto, L. Traonvouez, Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage systems : Comparative study of different solutions and thermal contact investigation between the exchanger and the PCM, *Appl. Energy*. 166 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.012>.
- [3] M. JADAL; J. SOTO; D. DELAUNAY;, Validation expérimentale d'un modèle cinétique de solidification d'une plaque MCP/GNE, in: Congrès Français Therm. Belfort, 2021.
- [4] C. Vélez, M. Khayet, J.M.O. De Zárate, Temperature-dependent thermal properties of solid / liquid phase change even-numbered n- alkanes : n- Hexadecane , n- octadecane and n- eicosane, 143 (2015) 383–394.
- [5] M. AVRAMI, Kinetics of phase change. III : Granulation, phase change, and microstructure., *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177–184.
- [6] B. PIGNON, Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2015.
- [7] K. NAKAMURA; T. AMANO, Some aspects of nonisothermal crystallization of polymer II: consideration of the isokinetic condition., *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 1031–1041.
- [8] D. Mailet; M Sablier, Principe Problèmes inverses diffusion thermique - Formulation et résolution du et appareillage problème des moindres carrés Par : Problèmes inverses en diffusion thermique Formulation et résolution du problème des moindres carrés., (2015).