

Cinétique de cristallisation et applications frigorifiques

Victorin CHEGNIMONHAN, Christophe JOSSET*, Hassan PEERHOSSANI

Laboratoire de Thermocinétique - CNRS UMR 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, BP 50609, 44306 Nantes, France

* (auteur correspondant : christophe.josset@univ-nantes.fr)

Résumé : Ces travaux s'inscrivent dans le cadre général de l'étude des fluides frigoporteurs diphasiques. La plupart des modèles de cristallisation de ces fluides étant fondés sur des approches de thermodynamique à l'équilibre, nous proposons une cinétique globale de type Nakamura couplée à l'équation de la chaleur. Les phénomènes de transferts relatifs au dispositif expérimental sont d'abord déterminés puis analysés et des corrélations de cinétique de cristallisation sont identifiées pour l'eau pure par méthode inverse basée sur un algorithme génétique.

Nomenclature

A, B	paramètres de cinétique	α	taux de cristallinité,
C	pouvoir calorifique, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	γ	tension superficielle $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
G	énergie libre de Gibbs, kJ	λ	conductivité thermique, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
H	enthalpie de cristallisation, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	ν	fréquence de collision, s^{-1}
I	vitesse de nucléation	ρ	masse volumique, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
K	fonction de cinétique,	σ_x	écart type de la valeur x
T	température, K	<i>Indices</i>	
R	résistance thermique, $\text{W}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$	f	fusion
e	épaisseur cellule de cristallisation, mm	AB	cinétique en fonction de A et B
k	constante de Boltzmann,	P	plaque centrale
n	exposant d'Avrami	t	transfert global dans la paroi
n_s	nombre de molécules critiques	exp	expérimentale
n_0	nombre de molécules voisines		

Symboles grecs

1. Introduction

La production frigorifique indirecte utilisant un composé intermédiaire diphasique solide-liquide présente des avantages environnementaux et énergétiques. Cependant la technologie de production et de distribution de ces frigoporteurs n'est pas encore entièrement maîtrisée. La prise en compte de la cinétique de cristallisation, très fréquente en plasturgie et en métallurgie notamment, permettrait une modélisation plus réaliste des mécanismes de changement d'état, en s'affranchissant de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique. Parmi les approches classiques de modélisations possibles, nous avons choisi celle qui permet explicitement de coupler les phénomènes de cristallisation et de transferts thermiques, avec prise en compte d'un terme source lié à la cristallisation. Dans notre domaine d'investigation, certains auteurs réalisent le couplage de la température et de la cristallinité via la courbe de liquidus. Ces modèles sont donc élaborés avec des approches de thermodynamique à l'équilibre pour déterminer la fraction cristallisée [1]. Dans le cadre de cette étude nous ne faisons pas cette hypothèse de cristallisation à l'équilibre.

Après un rappel des différentes approches cinétiques, nous présentons le modèle adopté, le dispositif expérimental, puis les premiers résultats dans le cas de l'eau pure.

2. Nucléation et croissance des cristaux

La cristallisation est la conjonction de la nucléation et de la croissance des germes de la nouvelle phase. La force motrice de la nucléation est la somme de deux énergies concurrentes : la variation d'énergie libre de Gibbs liée aux molécules en cours de changement d'état (ce terme, favorable à la formation des nucléides, a une valeur négative pour les températures en dessous de la température de fusion) et la variation d'énergie libre liée à la formation d'une interface entre phase liquide et solide. L'énergie libre totale possède un maximum ΔG_{crit} correspondant au rayon critique de croissance. (Pour une explication détaillée, se référer à [2], [3]...).

La croissance, concerne les germes ayant atteint le rayon critique. D'autres molécules périphériques viennent se rajouter par diffusion. Ce mécanisme peut être décomposé en trois étapes : la migration des molécules d'eau vers l'interface par diffusion mettant en jeu une barrière de potentiel ΔG_0 suivie de leur incorporation dans la phase solide et la diffusion de la chaleur latente de cristallisation libérée [4].

La vitesse de nucléation $I(T)$ exprime la vitesse à laquelle les noyaux ayant atteint le rayon critique grossissent. Lorsque la valeur de $I(T)$ est inférieure à l'unité, elle équivaut à la probabilité de cristallisation. En tenant compte de différents paramètres, $I(T)$ se formule :

$$I(T) = v_0 n_s n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \quad (1)$$

L'expression de $I(T)$ ci-dessus met en évidence l'existence de deux termes compétitifs, l'un décrivant la nucléation (terme contenant l'énergie d'activation ΔG_{crit}), et l'autre terme, la diffusion des molécules venant s'agglomérer aux noyaux grossissant. Moyennant quelques transformations, la probabilité de cristallisation peut s'écrire comme suit [5]:

$$I(T) = K_{AB}(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T(T_f - T)^2}\right) \quad (2)$$

A et B étant des paramètres cinétique, T la température et T_f , la température de fusion.

3. Modèles de Cinétique

La littérature propose des théories globales pour décrire l'évolution des cinétiques de cristallisation des polymères semi-cristallins. Ces cinétiques sont qualifiées de globales parce qu'elles prennent simultanément en compte les phénomènes microscopiques de germination et de croissance. Les hypothèses suivantes sont généralement considérées dans ces modèles: équirépartition des germes, constance et homogénéité du volume d'échantillon, simplicité des géométries de cristaux...

Les premiers modèles de cinétique de cristallisation remontent sans doute aux travaux de Kolmogoroff en 1937, qui écrivit une relation entre le taux de cristallinité et le nombre moyen de cristallites formé par unité de temps et de volume dans l'hypothèse de noyaux sphériques [6]. Par la suite, Avrami [7, 8, 9] exprima la croissance cristalline isotherme des polymères sous la forme :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{Av}(T)t^n) \quad (3)$$

L'exposant d'Avrami n dépend de la géométrie de croissance des entités et du type de nucléation ([2]). Le coefficient d'Avrami, K_{Av} , dépend de la température, de la concentration

des germes et du type de nucléation. Ozawa [10] a étendu cette approche aux transformations à flux constant.

Nakamura [11] a généralisé l'approche cinétique à une histoire thermique quelconque. L'évolution du taux de cristallinité s'écrit sous la forme de l'EDO suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nak}(T)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}, \quad K_{Nak} = K_{AB} \quad (4)$$

4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comprend un groupe frigorifique refroidissant un bain d'antigel pur (ici du mono propylène glycol (MPG)) régulé à $-20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Les échantillons à cristalliser sont injectés dans une capsule (ou cellule) en polymère présentant un encombrement brut de : diamètre 50mm, épaisseur 8mm (figure 1). La capsule est instrumentée de thermocouples de type K de diamètre $70\mu\text{m}$ qui permettent d'enregistrer les températures de parois T_p et la température à cœur T_{exp} (plaque centrale). Sa contenance nette est d'environ 2 ml. Elle est reliée au système d'acquisition via une boîte de référence (ou « boîte froide »). Le système d'acquisition de données, de type Agilent 34970A, est raccordé à un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Une expérience de cristallisation consiste à remplir la capsule instrumentée de fluide (environ 2 ml) et à la tremper dans le bain froid de MPG jusqu'à solidification totale de l'échantillon. Chaque échantillon prélevé subit quelques cycles de cristallisations et de dégels puis est finalement jeté et remplacé.

5. Equations du problème pour la thermique

5.1. Description du système d'équations

Le système à résoudre est composé de l'équation de la chaleur 1D instationnaire à paramètres thermodépendants avec un terme source lié à l'enthalpie de cristallisation, couplée avec le modèle cinétique de Nakamura (4). Les paramètres thermophysiques de l'eau sont calculés à partir des corrélations établies par Melinder [13]. Le système est résolu avec un schéma de Crank-Nicholson pour les conditions limites et initiales suivantes :

$$\left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=\frac{e}{2}} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{T_p(t) - T(x,t)|_{x=0}}{Rt} \quad \forall t \geq 0 \quad (C.L.)$$

$$T(x,t)|_{t=0} = T_{ini} \quad ; \quad \left. \frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0 \quad ; \quad \alpha(x,t)|_{t=0} = 0 \quad \forall x \in \left[0, \frac{e}{2} \right] \quad (C.I.) \quad (5)$$

5.2. Méthodes de calcul

Pour chaque fichier de données, on identifie d'abord Rt , la résistance thermique globale caractéristique des transferts de chaleur entre le fluide et la paroi interne de la capsule. Par contre la résistance thermique entre la plaque métallique centrale servant de thermocouple et le fluide n'est pas prise en compte dans une première approche.

On procède ensuite à l'identification des paramètres de cinétique A et B. Ce problème se résume à la détermination du jeu de paramètres (A, B) qui minimise l'erreur moyenne quadratique (e.m.q.) entre la valeur cible mesurée $T_{exp}(t)$ à cœur d'échantillon et la température calculée $T_{cal}(t)$.

Il existe plusieurs méthodes d'identification : les méthodes d'ordre zéro et les méthodes de gradient. Ces dernières requièrent la dérivée de la fonctionnelle à minimiser, source possible de non-convergence si elle n'est pas continue. Une méthode d'ordre zéro de recherche par algorithme génétique a été adoptée dans cette étude. Les algorithmes génétiques sont des méthodes stochastiques de recherche d'optimum basées sur les méthodes de génétique naturelle et sur les théories dites d'évolution. Leur robustesse est due en partie au fait qu'elle requiert peu d'information sur le problème à résoudre, ce qui explique leur application dans beaucoup de domaines d'investigation. Les algorithmes génétiques génèrent et font évoluer une population d'individus jusqu'à convergence vers le(s) 'meilleur(s)' individu(s) en utilisant des opérateurs génétiques comme les sélections, croisements, mutations et élitismes. L'initialisation de ce type d'optimisation se fait à partir d'une population de nombreux individus. Ainsi plusieurs paramètres sont testés à la fois par l'algorithme [12]. Dans notre cas, les paramètres A et B sont recherchés dans le domaine $[10^{-4} - 10^{-1}, 10^{-4} - 1]$, intervalle déterminé après des tests préliminaires sur le comportement de la fonction cinétique K_{AB} . L'algorithme génétique ayant été codé afin de maximiser une fonctionnelle, c'est l'opposé de l'erreur quadratique moyenne (-e.m.q.) qui a été ainsi choisi.

6. Résultats

La figure 2 présente les résistances thermiques optimales déterminées pour des échantillons d'eau cristallisés. Les résultats sont compris entre $2.10^{-3} m^2 K.W^{-1}$ et $3,5.10^{-3} m^2 K.W^{-1}$. Les valeurs de R_t sont sensibles au remplissage de la cellule de cristallisation et leur détermination conditionne celle des paramètres cinétiques. Les figures 3 à 5 représentent la recherche de solution avec un optimum à $A=0,043$ et $B=0,612$. La figure 3 illustre bien la méthode d'optimisation par algorithme génétique, avec une population d'individus convergeant vers l'optimum au fil des générations.

L'analyse plus précise des figures 4 et 5 montre une sensibilité différente de la solution aux deux paramètres : le profil plat de la figure 4 (e.m.q. en fonction de B) indique une influence faible (faible sensibilité du résultat aux valeurs prises par B dans sa plage de variation) alors que le profil plus pointu de la figure 5 (e.m.q. en fonction de A) indique au contraire une forte sensibilité de la solution au paramètre A au voisinage de la solution.

Les figures 6 à 8 montrent respectivement la comparaison des températures calculées et expérimentales, l'évolution du front de cristallisation dans le temps, et la variation de la cristallinité avec la température. Le thermogramme calculé converge bien vers le graphe expérimental (erreur quadratique moyenne de $1,2^\circ C$ pour l'exemple montré). La cinétique de cristallisation de l'eau est très rapide dans chaque section de l'échantillon. La vitesse moyenne de propagation du front de cristallisation de l'échantillon calculée entre $x=0$ et $x=e/2$ avoisine les $6,25$ m/s.

La synthèse des différents échantillons testés conduit aux valeurs moyennes suivantes : $A_{moy}=0,043$ $B_{moy}=0,43$. Les valeurs des écarts types confortent les constatations faites lors de l'étude détaillée d'un échantillon (figures 4 et 5) à savoir une faible dispersion pour le paramètre A ($\sigma_A=0,0018$) caractérisant la forte sensibilité de la fonctionnelle à ce paramètre et un écart type plus important pour le paramètre B ($\sigma_B=0,18$) signe d'une importance moindre de ce paramètre dans la précision du résultat (minimisation de l'erreur de reconstruction).

7. Conclusion

Nous présentons ici une approche cinétique d'un modèle de cristallisation sur un corps pur, l'eau. Bien que la cinétique observée soit très rapide, la démarche semble adaptée pour décrire le phénomène. Dans la suite, ces travaux seront étendus à l'étude des mélanges eau-antigel, où il faudra prendre en compte la variation en continu de la température de fusion, T_f en fonction de la concentration en soluté. On peut s'attendre à des cinétiques plus lentes que celle de l'eau pure.

8. Figures

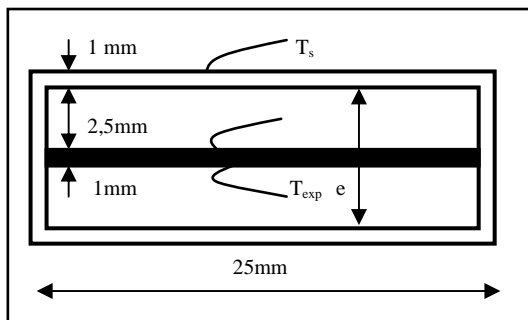


Figure 1 : Cellule de cristallisation

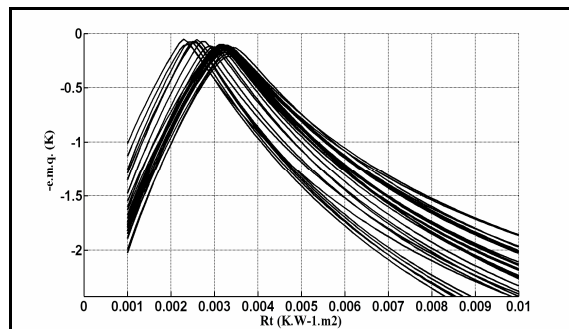


Figure 2 : Résistances thermiques

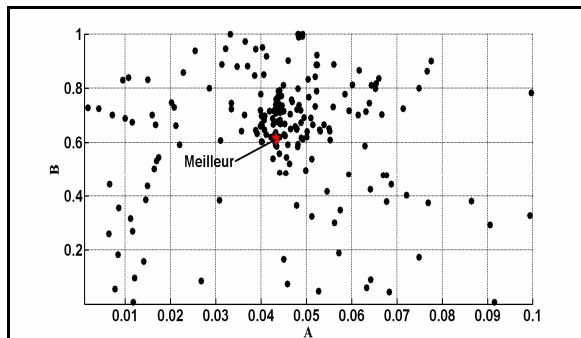


Figure 3 : Ex. d'évolution des individus

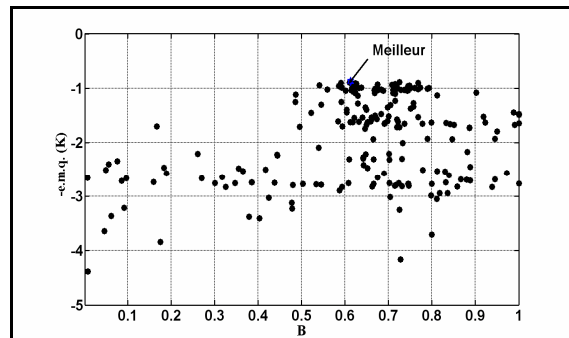


Figure 4: Performance de B pour un échantillon

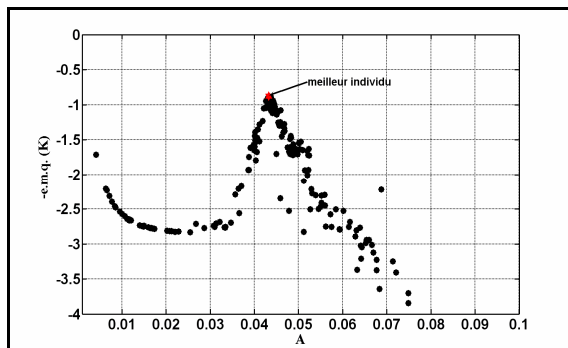


Figure 5: Performance de A pour un échantillon

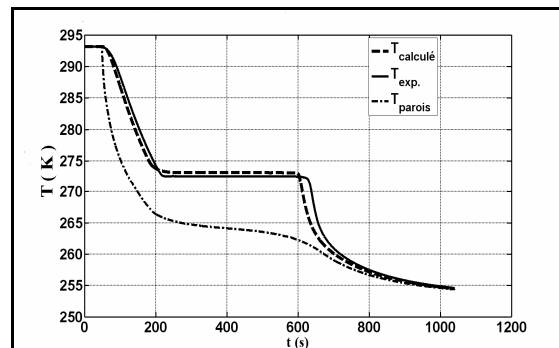


Figure 6 : Comparaison $T_{cal}(t)/T_{exp}(t)$

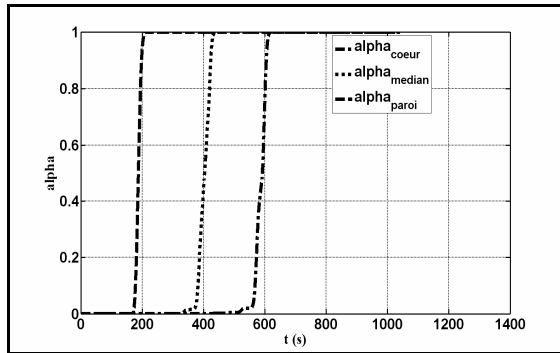


Figure 7 : Evolution du front de cristallisation

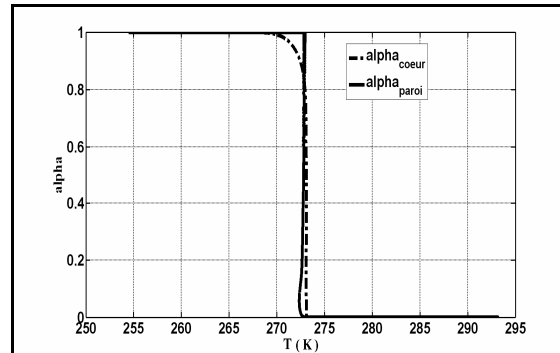


Figure 8 : Variation de la cristallinité

Références bibliographiques :

- [1] V. Ayel, *Caractérisation thermophysique des mélanges binaires aqueux – Analyse des phénomènes de transition de phase dans les frigoporteurs diphasiques*, thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 10 décembre (2003)
- [2] P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, *Physique des transitions de phase*, Presses Universitaires du Plateau (1999).
- [3] C. Le Bot D. Delaunay Rapid solidification of indium: Modelling subcooling. *Mater Charact* 2007, doi:10.1016/j.matchar. (2007.03.010)
- [4] M. Kauffeld, M. Kawaji, P. W. Egolf, *Handbook on Ice slurries-Fundamentals and Engineering-*, IIR, (2005).
- [5] S. Gibout, *Méthodes Inverses de calcul appliquées à l'étude des transferts thermiques lors de la cristallisation de liquides dispersés surfondus*, thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2001).
- [6] R. MENDOZA, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, thèse de doctorat ENSAM, (2005), n° d'ordre 2005-06
- [7] M. Avrami, Kinetics of phase change I., *J Chem Phys* (1939), 7, 1103.
- [8] M. Avrami, Kinetics of phase change II. *J Chem Phys* (1940), 8, 212.
- [9] M. Avrami, Kinetics of phase change III. *J Chem Phys* (1941), 9, 177.
- [10] T. Ozawa, *Polymer* (1971), 12, 150.
- [11] K. Nakamura, T. Watanabe, Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers: I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions, *Journal of applied Polymer*, Vol. 26, pp 1077-1091 (1972).
- [12] P.M. Pardanos and H.E. Romeijn, *Handbook of global Optimization Vol.2*, 1-63, Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [13] A. Melinder.,. *Thermophysical Properties of Liquid Secondary Refrigerants, Tables and Diagrams for the Refrigeration Industry*, IIR (1997).