

Quantification des effets de la convection dans les capsules de calorimètre

Damien DAVID^{1,2*}, Kevyn JOHANNES^{1,2}, Frédéric KUZNIK^{1,3}

¹Laboratoire CETHIL- UMR5008

9 rue de la Physique, 69631 Villeurbannes

²Université Lyon 1

43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne

³INSA de Lyon

22 rue Albert Einstein, 69100 Villeurbanne

* (auteur correspondant : damien.david@insa-lyon.fr)

Résumé - Dans cette publication, on se propose de quantifier les effets de la convection lors de mesures par Differential Scanning Calorimetry, dans le cas particulier de grands échantillons (de l'ordre du milli-litre), et pour des matériaux de type paraffine ou acides gras. Une série de simulation a été effectuée. Il en résulte que la déviation induite par les effets convectifs sur le flux mesuré ne dépasse pas 3%. Ce résultat est particulièrement intéressant car il validerait l'utilisation de méthodes inverses basées sur des modèles de conduction pour la déduction des caractéristiques des matériaux à partir des thermogrammes.

Nomenclature

b_s	tx de croissance température de surface	T	température, K
c_p	capacité calorifique spécifique	<i>Symboles grecs</i>	
$ Fo $	nb de Fourier	α	diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
H	hauteur du cylindre	β	coeff de compressibilité isentropique
H	enthalpie spécifique	φ	densité de flux
k	conductivité thermique	φ_{ref}	densité de flux de référence
l_f	fraction liquide	Γ	facteur de forme
L_f	chaleur latente spécifique	ν	viscosité cinématique
L	longueur caractéristique	ρ	densité
Nu	nb de Nusselt	Δt	pas de temps
Pr	nb de Prandtl	ΔX	pas d'espace
R	rayon du cylindre	ΔT	différence de température de référence
S	surface d'échange, m^2	<i>Indices et exposants</i>	
St	nb de Stefan	CV	convection + conduction
V	volume de l'échantillon	CD	conduction uniquement

1. Introduction

L'utilisation des matériaux à changement de phase (MCP) fait l'objet d'intenses recherches pour la résolution des problèmes de stockage d'énergie. La fusion de ces matériaux permet en effet de stocker une grande quantité de chaleur sur une faible plage de température. Cette quantité de chaleur, appelée chaleur latente, est restituée lors de la solidification.

La simulation des systèmes de stockage de chaleur utilisant des MCP nécessite de connaître parfaitement les propriétés thermiques de ces matériaux, notamment la courbe qui décrit l'évolution de leur enthalpie spécifique en fonction de leur température. Ce type de courbe peut s'obtenir expérimentalement en effectuant une mesure DSC (Differential Scanning Calorimetry). Une rampe de température est imposée à la surface d'un échantillon

de MCP, le flux qui sort de cet échantillon est mesuré. Le résultat de ce type de mesure est un thermogramme : il relie le flux mesuré à la température imposée.

Jusqu'à présent, les mesures DSC s'effectuaient avec des tailles d'échantillon de l'ordre du millième de millilitre. La taille relativement réduite de ces échantillons permettait de formuler l'hypothèse d'un état thermodynamiquement homogène du matériau dans la capsule. Or, il a été montré récemment par Gibout et al. [1] que cette hypothèse était erronée. En réalité, il apparaît un front de fusion qui se déplace au sein du matériau testé. Les mêmes auteurs [2] ont alors mis au point une méthode inverse pour obtenir la caractéristique enthalpie/température du matériau en fonction du thermogramme mesuré. Cette méthode inverse est basée sur un modèle de conduction avec changement de phase.

Etant donné que l'état du matériau n'est pas homogène dans des capsules de très faible volume, il se pose la question de savoir s'il ne serait pas plus avantageux d'utiliser des appareils avec des tailles de capsules plus grandes (de l'ordre du ml). Ces appareils nécessitent une étape de préparation des échantillons moins délicate. Ils permettent de tester des matériaux dont la structure mésoscopique est inhomogène (matériaux poreux imprégnés). Finalement, la méthode inverse sus-mentionnée serait transposable à ce type de matériel, pourvu que les effets de la convection soient négligeables.

Dans cette étude, on se propose de quantifier les effets de la convection sur les thermogrammes obtenus dans des appareils DSC à grandes capsules. On se place dans le cadre de corps purs, de type paraffine ou acides gras. Les thermogrammes sont simulés à l'aide d'un code couplé fluide/conduction. Les caractéristiques thermiques et géométriques du système simulé sont présentées dans une première section. Puis, le code est présenté. Enfin, dans une troisième section, les résultats de simulation sont présentés.

2. Caractéristiques du système étudié

Le système simulé est une représentation idéalisée d'un échantillon de DSC (Figure 1). En effet, le volume de cet échantillon est un cylindre parfait. Il n'y a pas de changement de densité lors du changement de phase. Enfin, la rampe de température est directement imposée à la surface de ce cylindre. On néglige alors l'effet de la tension de surface qui peut déformer la partie haute de l'échantillon. On néglige aussi les transferts thermiques au sein du bloc de matériau qui contient les capsules.

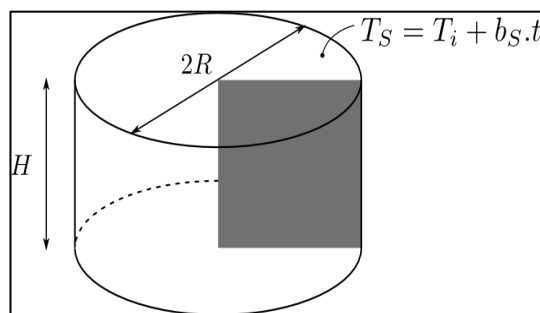


Figure 1 : schéma du système d'étude

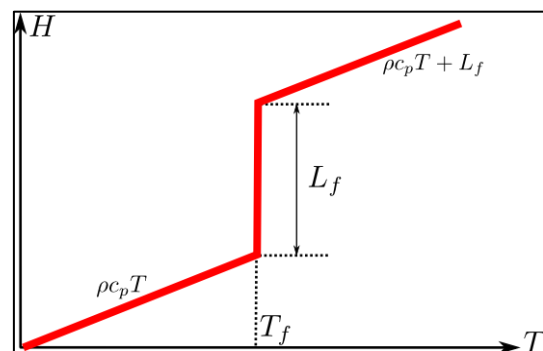


Figure 2 : Caractéristique enthalpie température d'un matériau pur

Soient R le rayon du cylindre et H sa hauteur. On définit $L = RH/[2(R + H)]$ comme étant la dimension caractéristique du système. La densité de flux de référence ϕ_{ref} est la

densité de flux moyenne que l'on obtiendrait en régime permanent si l'échantillon était purement solide :

$$\phi_{ref} = \frac{V \rho c_p b_S}{S} = \frac{(\pi R^2 H) \rho c_p b_S}{2\pi R H + 2\pi R^2} = \frac{RH}{2(R+H)} \rho c_p b_S = L \rho c_p b_S$$

A partir de ce flux de référence, on définit la différence de température de référence $\Delta T = L \phi_{ref} / k = L^2 b_S / \alpha$.

La courbe Enthalpie/Température d'un matériau pur est représentée sur la figure 2. Soient l_f la fraction liquide, L_f la chaleur latente, et T_f la température de fusion, on a :

- $H = \rho c_p T$ dans la phase solide
- $H = \rho c_p T_f + L_f l_f$ lors du changement de phase
- $H = \rho c_p T + L_f$ en phase liquide.

On montre facilement, en adimensionnant les équations de comportement du système, que ce système peut être entièrement caractérisé par les nombres sans dimension suivant :

- Prandtl : $Pr = \frac{\alpha}{\nu}$
- Rayleigh : $Ra = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\alpha \nu}$
- Stefan : $St = \frac{\rho c_p \Delta T}{L_f}$
- Facteur de forme : $\Gamma = \frac{H}{R}$

3. Modèle Numérique

Etant donné la symétrie du système à simuler, le modèle qui a été utilisé ici est un modèle axis-symétrique. On ne simule qu'une demi-section du cylindre (cf. Zone grisée sur la Figure 1) Ce modèle a été élaboré en couplant un modèle de dynamique des fluides basé sur la méthode de Lattice-Boltzmann (LBM), et un modèle explicite de résolution de l'équation de l'énergie.

3.1. Modèle Fluide

Le modèle LBM utilisé ici est basé sur le modèle de Guo [3]. C'est un modèle D2Q9 : 2 dimensions / 9 vitesses particulières. Le maillage est un maillage régulier carré avec une largeur de maille ΔX . Les vitesses particulières relient, lors d'un pas de temps Δt , chaque nœud du maillage avec lui-même et les 8 nœuds adjacents :

$$\begin{aligned} c_0 &= (0; 0) \\ c_{1-4} &= (0; \pm 1) \Delta X / \Delta t, (\pm 1; 0) \Delta X / \Delta t \\ c_{5-8} &= (\pm 1; \pm 1) \Delta X / \Delta t \end{aligned}$$

Une fonction de distribution f_i est attribuée à chacune de ces vitesses particulières. Les fonctions de distributions sont reliées aux variables macroscopiques à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \sum_i f_i &= r \cdot \rho \\ \sum_i \vec{c}_i f_i &= r \cdot \rho \cdot \vec{u} + \frac{\Delta t}{2} r \cdot \vec{F} \end{aligned}$$

Les fonctions de distributions suivent une loi d'évolution discrète régie par l'équation ci-dessous. Cette loi d'évolution est classiquement décomposée en deux étapes : la propagation (termes de gauche), et la collision (termes de droite).

$$f_i(\vec{x} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\vec{x}, t) = \frac{1}{\tau} (f_i - f_i^{eq}) + \Delta t \left(1 - \frac{1}{2\tau}\right) R_i$$

La fonction de distribution à l'équilibre vaut :

$$f_i^{eq} = r\rho\omega_i \left(1 + \frac{\vec{c}_i \cdot \vec{u}}{c_s^2} + \frac{(\vec{c}_i \cdot \vec{u})^2}{2 \cdot c_s^4} - \frac{\vec{u}^2}{2 \cdot c_s^2} \right)$$

Avec $c_s^2 = \Delta X^2 / (3\Delta t^2)$ la vitesse du son. Le taux de relaxation τ est déduit de la viscosité cinématique du fluide avec $\nu = \Delta t \cdot c_s^2 (\tau - 0.5)$. Les termes R_i sont reliés à la force \vec{F} au travers des moments suivants :

$$\begin{aligned} \Sigma_i R_i &= 0 \\ \Sigma_i R_i &= r\vec{F} \end{aligned}$$

La force \vec{F} appliquée aux fonctions de distribution se décompose en deux termes. Le premier terme \vec{F}_0 correspond à la force qui est réellement appliquée au fluide : ici la force de boussinesq $\vec{F}_0 = g\beta(T - T_m)\vec{e}_z$ avec T_m une température de référence. Le deuxième terme \vec{F}' est une force de correction qui permet de retrouver les équations de Navier-Stokes axisymétriques au travers de la procédure de Chapman-Enskog. Ici :

$$\vec{F}' = \left(\rho \frac{c_s^2}{r} - \rho\nu \frac{2 u_r}{r^2} \right) \vec{e}_r$$

Le domaine de simulation LBM se réduit à la portion du domaine de calcul dans laquelle la fraction liquide est supérieure à 1/2. Les conditions aux limites appliquées sur les parois de l'échantillon et à la transition liquide solide, sont des conditions « Half-Way Bounce Back » qui permettent de simuler un contact sans glissement. Les conditions limites au niveau de l'axe de symétrie sont des conditions dites « mirror conditions », qui permettent de simuler un contact avec glissement.

La validité du modèle LBM est assurée lorsque l'on vérifie que le nombre de Mach du système $Ma = U_0/c_s$ est très inférieur à 1. Ici, la vitesse de référence est $U_0 = \sqrt{g\beta\Delta TL}$. En pratique, on se limite à $Ma < 0.1$.

3.2. Modèle de Conservation de l'Énergie

Le modèle de conservation de l'énergie est basé sur la méthode enthalpique. Pour des raisons de simplicité, il utilise le même maillage spatial et temporel que le modèle fluide.

La discrétisation temporelle est de type « Euler explicit ». Les termes de diffusion sont traités avec une discrétisation spatiale de type « Control Volume » (cf. Patankar [4]), les termes de convection sont traités avec un schéma de type différence finie centrée d'ordre 2.

On note φ_{r-} , φ_{r+} , φ_{z-} , et φ_{z+} les estimation des densités de flux sur les quatre facettes des volumes de contrôle. On note $\partial_r T$ et $\partial_z T$ les estimations des gradients de température au sein des nœuds du maillage. L'enthalpie H^+ au pas de temps suivant est obtenue à l'aide de l'équation :

$$H^+ = H + \Delta t \left[-\rho c_p (u_r \cdot \partial_r T + u_z \cdot \partial_z T) + \frac{(\varphi_{r-} + \varphi_{r+} + \varphi_{z-} + \varphi_{z+})}{\Delta X} + \frac{(\varphi_{r+} - \varphi_{r-})}{2r\Delta X} \right]$$

Ensuite, les nouvelles valeurs de température T^+ et de fraction liquide l_f^+ sont déduites de l'enthalpie H^+ en utilisant la caractéristique du matériau représentée sur la figure 2.

La stabilité du schéma numérique est assurée si l'on remplit les critères suivants (cf. Pletcher et al. [5]) :

- Critère de Diffusion : $\alpha\Delta t/\Delta X^2 < 1/2$
- Critère de Courant Friedrich Levy : $U_0\Delta t/\Delta X < 1$
- Critère Mixte Diffusion/Convection : $U_0^2 \Delta t/\alpha \ll 1$

Dans la pratique, on fixe $\Delta X = \Delta t = 1$. Les paramètres α et ΔT sont ajustés afin de remplir les critères de stabilités du système.

4. Résultats de simulation

4.1. Plages de valeurs prises par les paramètres adimensionnels

Le matériau de référence utilisé pour le calcul des nombres adimensionnels est l'octadécane, dont les caractéristiques thermiques sont rassemblées dans le tableau 1. Ces données sont issues de Bertand et al. [6]. Le calorimètre de référence est le modèle μ DSC7evo, de la marque SETARAM.

Les caractéristiques du calorimètre sont rassemblées dans le tableau 2. Il est à noter que la hauteur réelle du volume interne des capsules est de 19mm . Le paramètre H étant ici la hauteur actuellement occupée par le fluide, elle a été réduite à 15mm pour tenir compte d'un remplissage partiel des capsules. La vitesse de scan minimale de l'appareil a été relevée à 1K/h pour rester dans le cadre de l'utilisation de la DSC pour la caractérisation de matériaux utilisés dans le bâtiment. La vitesse de scan maximale correspondrait à une mesure rapide.

Les données des tableaux 1 et 2 ont permis de déterminer des plages de valeurs caractéristiques pour les nombres adimensionnels définis dans la section 1. Ces plages de valeurs sont rassemblées dans le tableau 3. Une seule valeur a été retenue pour la longueur caractéristique du système et pour le facteur de forme, afin de rester strictement dans le cadre de calorimètres à grand volume. Les autres paramètres varient en fonction des propriétés des matériaux et de la vitesse de scan imposée.

	ρ	c_p	α	ν	β	L_f	T_f
	kg/m^3	$\text{J}/(\text{kgK})$	m^2/s	m^2/s	$1/\text{K}$	J/kg	$^\circ\text{C}$
Octadécane	800	1250	2.10^{-7}	1.10^{-5}	2.10^{-3}	$1,5.10^5$	30

Tableau 1 : Propriétés thermiques des matériaux étudiés

	R	H	$(b_s)_{\min}$	$(b_s)_{\max}$
	mm	mm	K/h	K/h
SETARAM μ DSC7evo	3,2	15	1	120

Tableau 2 : Caractéristiques de la cellule de calorimétrie étudiée

L	m	$1,32.10^{-3}$
ΔT	K	[0,005-0,3]
Γ	-	4,7
Pr	-	[30-80]
Ra	-	$[1,6.10^{-1}-6,5]$
St	-	[0,1-2,3]

Tableau 3 : Valeurs prises par les nombres caractéristiques du système

4.2. Description d'un résultat de simulation

La figure 3 montre les thermogrammes obtenus avec le modèle couplé fluide / conservation de l'énergie (Nu_{CV}), et avec le modèle de conservation de l'énergie uniquement (Nu_{CD}). Ces résultats ont été simulés pour le jeu de paramètres : ($Pr = 50; Ra = 10; St = 0,1; \Gamma = 4,7$). Ils sont exprimés en termes de nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{\varphi}{\varphi_{ref}} = \frac{\varphi L}{\Delta T k}$$

avec φ la densité de flux moyenne simulée sur le pourtour de l'échantillon. L'échelle temporelle est représentée par le nombre de Fourier $Fo = t\alpha/L^2$. L'origine $Fo = 0$ a été ajustée pour correspondra au moment où la température à la surface des parois atteint la température de changement de phase du matériau. La courbe du bas représente l'évolution de la fraction liquide globale de l'échantillon.

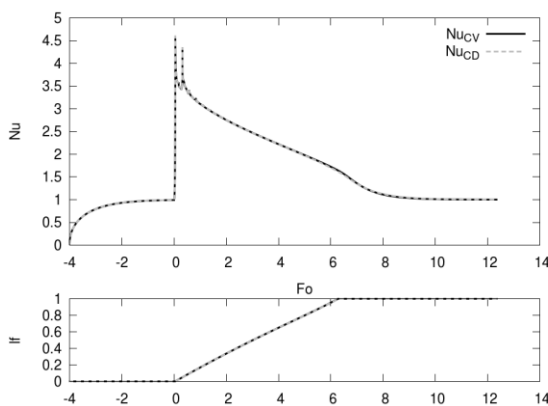


Figure 3 : Thermogrammes obtenus avec le modèle couplé et le modèle de conduction pur

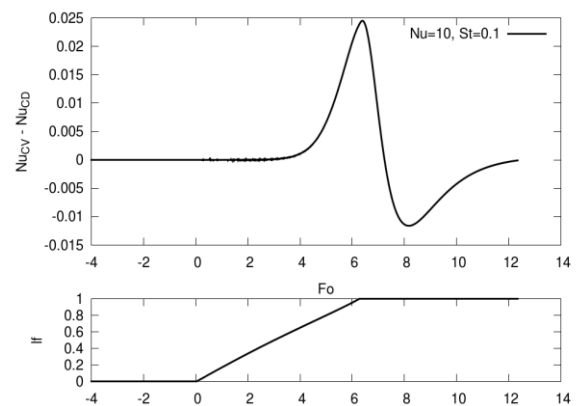


Figure 4 : Différence entre les thermogrammes avec / sans convection

Au début de la simulation, le matériau est entièrement solide. Le flux augmente progressivement pour se stabiliser à $Nu = 1$. Lorsque le changement de phase commence, on observe une brusque augmentation du flux. Ceci est dû au fait que la température soit imposée directement à la surface du matériau (pas de résistance thermique pariétale). On simule alors un contact direct entre une paroi à la température $T_S > T_f$, et le solide à la température de fusion T_f , le gradient de température est infini. Ensuite, le flux redescend quasiment linéairement lors du changement de phase. Lorsque ce changement de phase est terminé, on observe une légère inflexion sur la courbe, pour revenir à la valeur $Nu = 1$.

Etant donné que les courbes obtenues avec les modèles avec ou sans convection sont très proches l'une de l'autre, il a été décidé de tracer la courbe d'évolution de $Nu_{CV} - Nu_{CD}$ afin de quantifier les effets de la convection sur le thermogramme (figure 4). On observe alors une intensification des échanges due à la convection à partir de $Fo = 3$. Cette intensification croît jusqu'à ce que le changement de phase soit entièrement terminé ($Fo \approx 6$) ensuite, elle décroît pour atteindre des valeurs négatives avant de se stabiliser à 0.

On remarque aussi que, pour le jeu de paramètres utilisé lors de cette simulation, la valeur maximale de la perturbation du thermogramme liée à la convection est très faible : de l'ordre de 10^{-3} .

4.3. Etude Paramétrique

Les résultats de simulation affichés sur les figures 5 et 6 ont été obtenues avec $Pr = 50$. Les figures 4 et 5 montrent l'influence du nombre de Rayleigh sur l'intensification de la convection liée à la convection. Plus le Rayleigh est élevé, plus cette intensification est faible. Il semblerait aussi que lorsque le nombre de Rayleigh est divisé par 10, la perturbation maximale due à la convection soit, elle, divisée par 100.

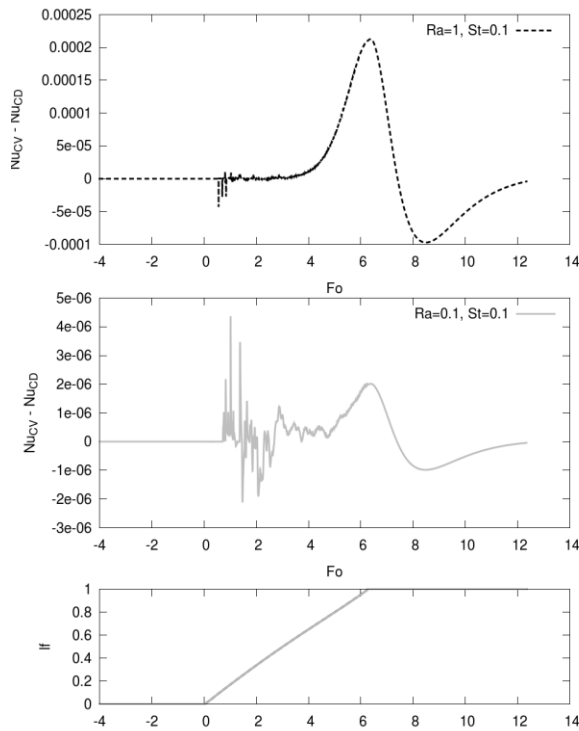


Figure 5 : Influence du nombre de Rayleigh

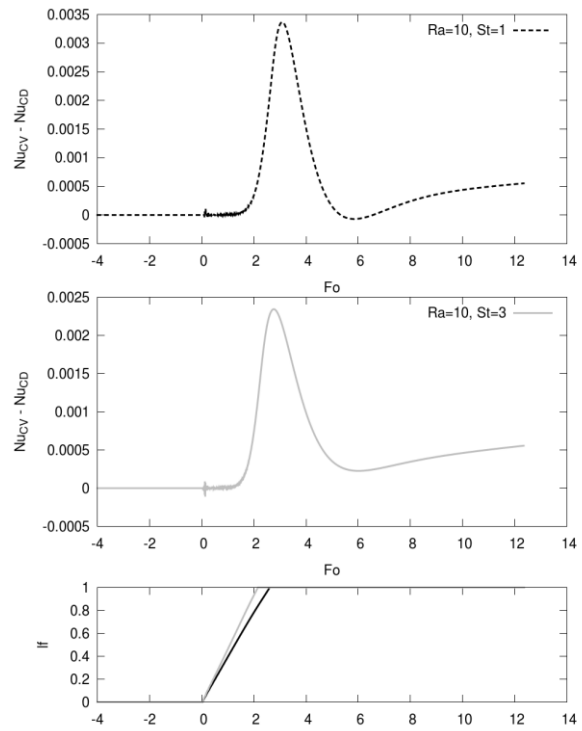


Figure 6 : Influence du nombre de Stefan

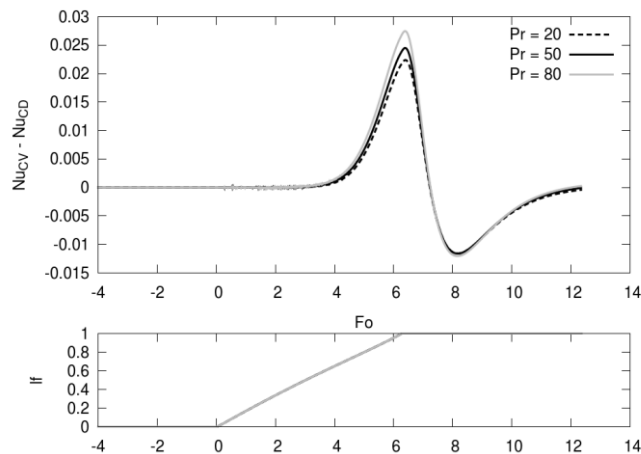


Figure 7 : Influence du nombre de Prandtl

Les figures 4 et 6 montrent l'influence du nombre de Stefan sur l'intensification liée à la convection. Lorsque le nombre de Stefan croît, cette perturbation diminue. En effet, le changement de phase impose une stagnation de la température au niveau du front de fusion. Comme la température à la surface de l'échantillon continue à croître, les gradients de température sont intensifiés par ce changement de phase. Si l'on diminue la chaleur latente du matériau (augmente le Stefan), le changement de phase dure moins longtemps et les gradients

thermiques associés sont plus faibles. La force motrice de la convection naturelle est alors diminuée. Les effets de cette convection sur le thermogramme sont eux aussi diminués.

Enfin, la figure 7 montre l'influence du nombre de Prandtl sur les effets convectifs dans la cellule. Cette fois-ci, plus le nombre de Prandtl est faible, moins ces effets sont intenses.

On notera finalement que, parmi tous les cas qui ont été simulés dans cette section, la déviation du flux de surface liée aux mouvements convectifs ne dépasse pas 3%.

5. Conclusion

La problématique initiale qui a été soulevé dans ce document était de savoir si les mouvements convectifs perturbaient les thermogrammes issus de mesures DSC dans des capsules de calorimètre dont le volume est de l'ordre du milli-litre. Pour cela, une série de simulation a été effectuée, et pour chaque simulation, les thermogrammes « avec convection » ont été comparés aux thermogrammes « sans convection »

Les résultats de cette étude montrent que, pour la caractérisation de matériaux du type paraffine ou acide gras, la déviation du flux mesuré liée à la convection ne dépasse pas 3%. De plus, il semble que des mesures rapides, c'est-à-dire avec une vitesse de scan élevée, ne soient pas forcément plus pénalisantes que des mesures lentes. En effet, une valeur élevée de b_s entraîne forcément une augmentation de la différence de température de référence ΔT , ce qui conduit à une augmentation des nombres de Rayleigh et Stefan. L'augmentation du premier occasionne une intensification des effets convectifs, l'augmentation du second occasionne une diminution de ces effets.

Finalement, les résultats de cette étude pourront faire l'objet d'une étude de sensibilité sur le modèle inverse développé par Gibout et al [2]. Et l'on pourra alors quantifier avec certitude l'erreur commise sur la détermination des propriétés des matériaux lorsque l'on ne prend pas en compte les effets convectifs dans les grandes capsules de calorimètres.

Références

- [1] S. Gibout, E. Franquet, J.P. Bédécarat, J.P. Dumas, Comparison of different modelings of pure substances during melting in a DSC experiment, *Thermochimica Acta*, 528 (2012), 1-8
- [2] E. Franquet, S. Gibout, J.P. Bédécarat,, D. Haillot, J.P. Dumas, Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments, *Thermochimica Acta*, 546 (2012), 61-80
- [3] Z. Guo, H. Han, B. Shi, C. Zheng, Theory of the Lattice Boltzmann equation: Lattice Boltzmann model for axisymmetric flows, *Phys. Rev. E*, Vol. 79, 046708
- [4] Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Pub Corp, (1980)
- [5] R.H. Pletcher, J.C. Tannehill, D.A. Anderson, *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*, Taylor & Francis (2nd edition, 1997)
- [6] O. Bertrand, B. Binet, H. Combeau, S. Couturier, Y. Delannoy, G. Gobin, M. Lacroix, P. Le Quéré, M. Médale, J. Mercinger, H. Sadat, G. Vieira, Melting driven by natural convection, A comparison exercise : first results, *International Journal of Thermal Science*, 38 (1999), 5-26

Remerciements

Ce travail est financé dans le cadre d'un Programme ANR Stock-E : Projet MICMCP 2010.