

# Etude thermique et dynamique de la cristallisation de l'eau à la rupture de surfusion

João-Paulo RIBEIRO\*, Michel STRUB, Jean-Pierre BEDECARRATS, Françoise STRUB, Jean-Pierre DUMAS

Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP)  
Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau cedex, France  
\*(auteur correspondant : [j.ribeiro@etud.univ-pau.fr](mailto:j.ribeiro@etud.univ-pau.fr))

**Résumé** - Depuis la confirmation de la contribution des fluides frigorigènes aux problèmes environnementaux, des techniques se développent pour réduire leur impact, notamment par l'emploi d'un fluide secondaire dans les installations frigorifiques tel que le coulis de glace. Parmi les méthodes de production d'un tel fluide, il y a celle fondée sur la cristallisation d'eau surfondue. Afin d'en contrôler les performances, des informations sur les aspects dynamiques et thermiques de la cristallisation au moment de la rupture de surfusion sont nécessaires. Dans ce contexte, l'article présente les résultats d'une étude expérimentale de la cristallisation d'une masse d'eau soumise à différents degrés de surfusion dans un canal capillaire. L'aspect thermique du phénomène est observé et l'évolution dynamique de l'interface est étudiée à travers des relevés de température et comparée à un modèle tenant compte de la croissance cristalline à la rupture de surfusion.

## Nomenclature

$\Delta T$	degré de surfusion, $K$	$C_l$	chaleur massique du liquide, $J/kg.K$
$T_f$	température de fusion, $K$	$L_f$	chaleur latente de fusion, $J/kg$
$T_c$	température de cristallisation, $K$	$v$	vitesse de croissance dendritique, $m/s$
$\Phi_s$	fraction massique de solide		

## 1. Introduction

Dans le contexte de la réduction de l'impact sur l'environnement des fluides utilisés industriellement pour la production frigorifique, la technologie alternative (production de froid indirecte) utilisant un fluide frigoporteur permet de dissocier la fonction production de la fonction distribution. Les installations de production sont alors plus compactes, la masse de fluide est minimisée et son confinement amélioré. Parmi les fluides secondaires envisageables, les fluides frigoporteurs diphasiques (appelés coulis de glace) constituent une solution prometteuse [1]. Ils se présentent sous la forme d'un mélange diphasique dans lequel la phase solide est de l'eau sous forme de fines particules de glace tandis que la phase liquide porteuse est le plus souvent une solution aqueuse binaire. Le principal avantage est donc de transporter l'énergie frigorifique sous forme de chaleur latente.

Actuellement, l'utilisation grandissante des coulis de glace est liée au développement de machines susceptibles de les produire de façon continue, fiable et efficace d'un point de vue énergétique. Parmi les générateurs industriels, les échangeurs à surface raclée ou broyée sont les plus utilisés. Cependant, leur puissance est limitée, leur utilisation avec de l'eau pure est impossible et leur coût de maintenance est élevé. Plusieurs méthodes de production sont à l'étude, parmi lesquelles l'élaboration de coulis de glace à partir de la cristallisation d'eau (ou de solution) liquide surfondue. Le laboratoire travaille actuellement à la mise au point d'un générateur de ce type et les premiers résultats sont encourageants [2]. Néanmoins, afin de

contrôler la performance de production du coulis de glace au sein du procédé, d'améliorer le transport de l'énergie frigorifique et d'optimiser la conservation de la glace, des informations et des connaissances, concernant la vitesse de croissance de la glace à la rupture de surfusion, mais aussi la thermique du phénomène, sont nécessaires.

L'étude présentée ci-après se situe dans ce contexte et expose les résultats d'une expérience sur la dynamique de la cristallisation de l'eau à la rupture de surfusion dans un tube capillaire par des relevés de température.

### 1.1. La surfusion

La surfusion est l'état d'un corps qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que celle de la fusion du solide. C'est un état dit métastable, c'est-à-dire qu'il ne peut évoluer vers un état d'équilibre stable qu'après une perturbation d'intensité suffisante. Dans le cas de la surfusion, une perturbation, comme un ensemencement par exemple, déclenche brusquement la transition vers l'état solide et la métastabilité cesse ; on dit alors qu'il y a rupture de surfusion.

On définit le degré de surfusion  $\Delta T$  comme étant la différence entre la température de fusion  $T_f$  et la température de rupture de surfusion  $T_c$  :

$$\Delta T = T_f - T_c$$

L'importance du degré de surfusion dépend de différents paramètres et en particulier du volume de l'échantillon [3].

### 1.2. La rupture de surfusion

Aussitôt la transition initiée, la cristallisation fait l'objet de phénomènes physiques rapides. La croissance cristalline à la rupture de surfusion s'accompagne d'un dégagement de chaleur caractéristique du changement de phase (la chaleur latente). Un échantillon en surfusion passe, en un bref instant  $[t_1, t_2]$ , d'une température de cristallisation  $T_c$  à la température de fusion  $T_f$  ( $T_c < T_f$ ) lors de l'initiation de la transformation de phase, comme le montre la figure 1.

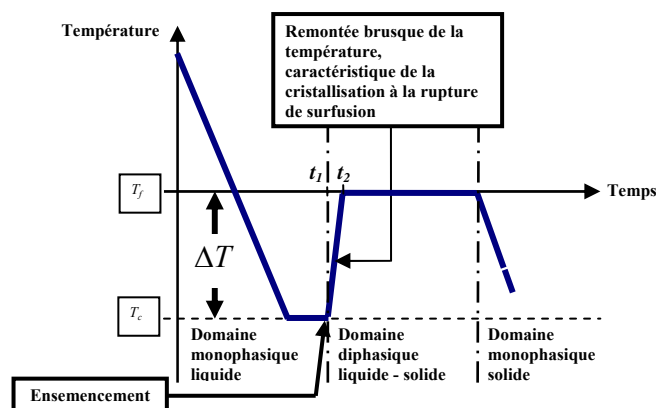


Figure 1 : Evolution de la température d'un échantillon liquide lors de son refroidissement jusqu'à un palier de température  $T_c$  suivi de sa solidification après perturbation du système

Cette remontée très brève de la température correspond à la formation adiabatique d'une fraction seulement de phase solide  $\Phi_s$  dont la valeur dépend du degré de surfusion :

$$\Phi_s = (C_l \Delta T) / L_f$$

Dans le cas de l'eau, cette fraction massique vaut 1,3 % par degré de surfusion.

Pendant cette durée  $t_2-t_1$ , la phase solide croît au sein du liquide surfondu sous la forme de dendrites jusqu'à occuper la fraction  $\Phi_s$ , comme le montre la figure suivante (figure 2). Au-delà de  $t_2$ , la cristallisation totale se fait plus lentement grâce au refroidissement extérieur (domaine diphasique liquide – solide de la figure 1) :

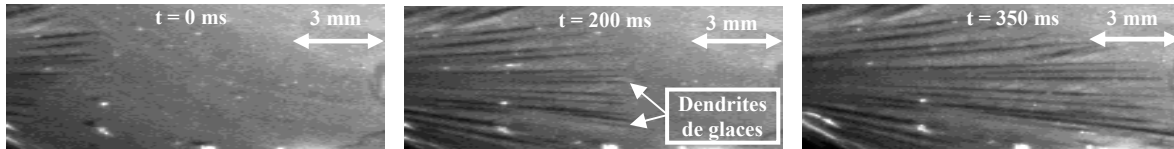


Figure 2 : Visualisation de dendrites de glace progressant dans une eau surfondue ( $\Delta T = 6$  K).

La dendrite de glace progresse avec une vitesse  $v$  dépendant du degré de surfusion, c'est-à-dire  $v = f(\Delta T)$ . La détermination de cette relation est nécessaire dans le cadre de notre étude sur les performances de production de coulis de glace à partir d'eau surfondue. Des auteurs [4-6] ont essayé d'évaluer cette vitesse de progression. Or les méthodes utilisées sont souvent des méthodes visuelles, qui évaluent soit une vitesse relative à un ensemble de dendrites, soit une vitesse relative à une dendrite. La particularité de la technique expérimentale utilisée réside dans la mesure de plusieurs températures qui permet le suivi de la progression d'une dendrite sur des distances relativement importantes.

## 2. Technique expérimentale

Nous avons choisi d'étudier la progression de l'interface solide – liquide dans un tube capillaire, ce qui permet d'en contrôler la direction. La cellule instrumentée est un canal capillaire en cuivre de 25 cm de longueur, possédant un diamètre interne de 2,4 mm (voir figure 3). Sur le bord interne du cuivre, 19 thermocouples (notés  $T_i$  sur la figure 3) de type K, de 0,2 mm de diamètre ont été disposés et répartis de façon d'autant plus dense qu'ils sont proches de la zone d'amorce. La position des thermocouples a été choisie pour éviter un contact direct des thermocouples avec le front de glace qui progresse au centre du tube. Ils présentent des temps de réponse déterminés expérimentalement d'environ 50 ms et des incertitudes sur les mesures de l'ordre de 0,1°C. Ils sont fixés à l'aide d'une colle thermofusible (polymère EVA) de faible conductivité (environ 0,2 W/m.K).

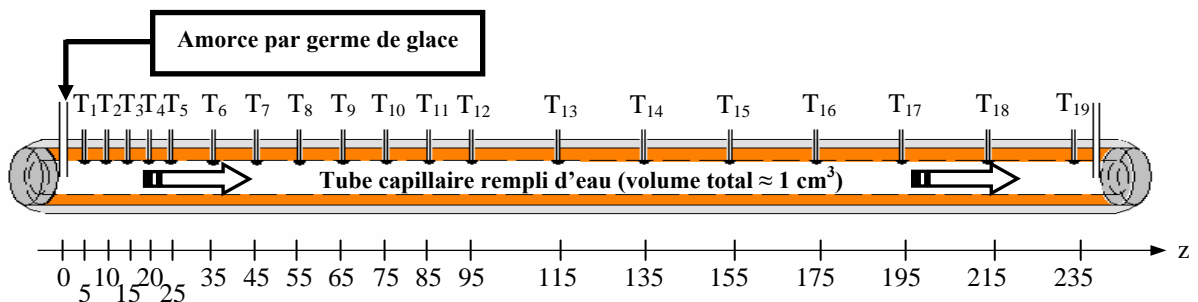


Figure 3 : Position des thermocouples dans la cellule d'essai (les cotes sont exprimées en mm). Les flèches indiquent le sens de croissance de la glace

Cette cellule instrumentée est alors plongée dans un fluide (mélange d'eau et d'éthanol), refroidi par un échangeur alimenté par une machine frigorifique (voir figure 4).

L'unité d'acquisition des températures dispose d'une carte d'acquisition rapide sur laquelle vingt thermocouples peuvent être connectés. Puisque le temps de réponse des thermocouples est de 50 ms, nous avons choisi une période d'acquisition de 75 ms.

On refroidit le tube jusqu'à ce que le liquide intérieur (eau) atteigne le degré de surfusion voulu. Quand la température est stabilisée et uniforme, on provoque la rupture de surfusion par ensemencement à l'aide d'un germe de glace à une extrémité du tube. Ce point de germination situé sur l'axe du tube constitue la position initiale du front solide ( $z = 0$  mm, voir figure 3). De cette manière, on contrôle à la fois l'intensité de la surfusion, le moment de sa rupture, ainsi que sa localisation.

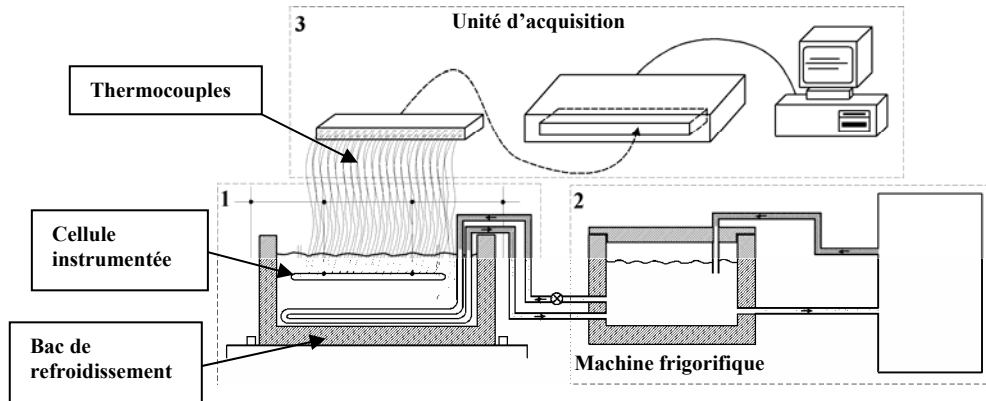


Figure 4 : Dispositif expérimental

### 3. Résultats

Les essais sont réalisés à différents degrés de surfusion. Les résultats présentés montrent les températures des thermocouples en fonction du temps pour différents abscisses précisés en figure 3 : le premier à  $\Delta T = 1,6 K$ , le deuxième à  $\Delta T = 5,1 K$  (voir figure 5 et 6).

De manière générale, on note que les courbes de température présentent une variation faible de la température, suivie d'une augmentation brusque traduisant le passage du front de cristallisation et suivie d'une augmentation plus lente avant d'atteindre  $0^\circ C$ . Il faut remarquer que les variations lentes de température avant et après le passage du front de cristallisation traduisent en fait la température locale du tube parce que les thermocouples sont sur le bord interne du tube et sont aussi tributaires d'un transfert thermique à l'intérieur du tube en cuivre très conducteur. Une étude thermique plus approfondie [7] montre qu'en réalité la température de l'eau sur l'axe est à  $T_c$  avant le passage du front et à  $T_f$  ensuite. Des essais complémentaires [7], non représentés ici, ont validé cette affirmation.

Puisque pour un degré de surfusion donné, chaque thermocouple permet de déterminer l'instant de passage du front et connaissant la position des thermocouples, nous pouvons alors mesurer la distance parcourue par le front de rupture de surfusion en fonction du temps. La linéarité des courbes (voir figure 7 et 8) permet de constater que la vitesse de progression du front dans le tube capillaire est constante. Soit  $v$  cette vitesse. La figure 9 présente les résultats obtenus grâce à nos essais expérimentaux et montre que la vitesse augmente avec le degré de surfusion. Comme d'autres auteurs [5], on peut représenter cette évolution avec une fonction du type :

$$v = a.\Delta T^b \text{ où } a = 5,4.10^{-4} \text{ et } b = 2,5 \text{ dans notre cas (en m/s)}$$

Etant donnés les faibles degrés de surfusion observés et la nature du corps étudié, on peut admettre que la diffusion de la chaleur latente au sein du liquide conditionne en grande partie la dynamique du phénomène [8]. Le déplacement de l'interface résulte d'un équilibre entre la production de chaleur et le transport de cette chaleur vers les zones plus froides. Ce transfert

de chaleur est proportionnel au gradient local de température dont la valeur est directement liée au degré de surfusion.

La forme de cette loi d'évolution de la vitesse de la croissance de la glace à la rupture de surfusion peut être comparée à un modèle de la croissance dendritique : la théorie de Nash - Glicksman (NG) [8-10]. Il s'agit d'une méthode analytique qui permet la détermination à la fois de la taille et de la vitesse de croissance des dendrites en fonction de la surfusion. Cette théorie exprime la vitesse de croissance d'une dendrite isolée en présentant la variation de celle-ci en fonction du degré de surfusion [10]. La figure 10 indique l'évolution de cette vitesse dans le cas de l'eau et celle issue de nos expériences. Notons que la représentation est faite sur une échelle logarithmique. La représentation de nos résultats dans ce diagramme démontre un comportement dynamique de la glace proche de celui déterminé par la théorie de NG. En effet, comparé au modèle, nos résultats expérimentaux démontrent un accroissement similaire de la vitesse avec le degré de surfusion par l'intermédiaire du coefficient  $b$ . En revanche, nous pouvons remarquer un décalage des valeurs expérimentales dû à une différence de la valeur du coefficient  $a$ . La comparaison est basée sur l'existence d'une dendrite unique progressant dans le tube, similaire à la dendrite isolée de l'étude de NG. Il est évident que la forme de la glace formée expérimentalement dans le tube ne peut être assimilée strictement à une dendrite unique ayant l'axe du tube comme axe de symétrie. Néanmoins, la comparaison permet de valider notre méthode expérimentale qui pourra être étendue à l'étude de la cristallisation de systèmes aqueux binaires surfondus. Actuellement, la méthode exposée ici a servi de base pour la mise au point d'un banc d'essai destinée à l'étude de la cristallisation de l'eau surfondue en écoulement. Cette seconde étude permettra de s'approcher des conditions de fabrication industrielle des coulis de glace à partir d'eau surfondue. En outre, les informations tirées de cette étude constituent des renseignements en vue d'une simulation numérique des effets thermique et dynamique de la cristallisation de l'eau à la rupture de surfusion, en cours de développement au laboratoire [7].

## 4. Conclusion

Cet article a permis de présenter des descriptions phénoménologiques du déroulement de la cristallisation à la rupture de surfusion. En second lieu, une méthode expérimentale dont la particularité est d'évaluer la vitesse de croissance dendritique par relevés des températures a été proposée et validée. Les résultats obtenus ont permis d'établir une loi de la vitesse du front de cristallisation conforme à une théorie et applicable à la fabrication de coulis de glace à partir d'eau surfondue. Enfin, cette étude permet d'établir des informations pour une simulation numérique du phénomène, en cours d'élaboration [7].

## Références

- [1] P.W. Egolf, Ice slurry : a promising technology, technical note on refrigerating technologies, *International Institute of Refrigeration*, July 2004.
- [2] Castaing-Lasvignottes J., David T., Bédécarrats J.-P., Strub F. Dynamic modelling and experimental study of an ice generator heat exchanger using supercooled water, *Energy Conversion & Management* (2006).
- [3] J-P. Dumas, Etude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme des corps organiques. *Thèse de Doctorat d'Etat*, (1976), Pau.
- [4] Braslavsky I., Lipson S.G. Interferometric measurement of the temperature field in the vicinity of ice crystals growing from supercooled water, *Physica A*, vol. 249, p.190-195 (1998).
- [5] Teraoka Y., Saito A., Okawa S. Ice crystal growth in supercooled solution, *Int. Journal of Refrigeration*, vol. 25, p.218-225 (2002)

- [6] Ayel V., Lottin O., Fauchaux O., Sallier D., Peerhossaini H., Crystallisation of undercooled aqueous solutions: Experimental study of free dendritic growth in cylindrical geometry, *Int. Journal of Heat and Mass transfer*, vol. 49, p.1876-1884 (2006)
- [7] Ribeiro J-P., Etude thermique et dynamique de la cristallisation de l'eau à la rupture de surfusion. *Thèse de Doctorat, en préparation* (2007), Pau.
- [8] Y. Pomeau, M. Ben Amar, C. Godrèche (Ed.), *Solids far from equilibrium*, chap. 4, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [9] Nash G.E., Glicksman M.E., Capillarity-limited steady-state dendritic growth – 1. Theoretical Development, *Acta Metallurgica*, vol. 22, p. 1283-1290 (1974).
- [10] Nash G.E., Glicksman M.E., Capillarity-limited steady-state dendritic growth – 2. Numerical Results, *Acta Metallurgica*, vol. 22, p. 1291-1299 (1974).

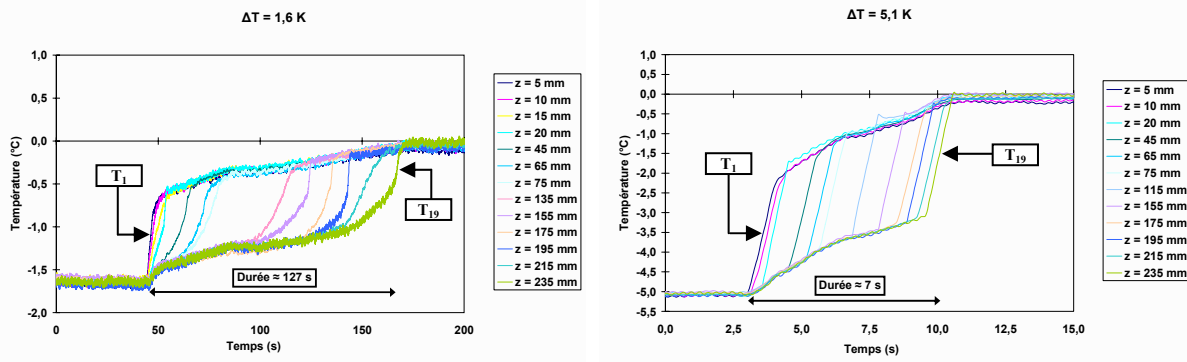


Figure 5 et 6 : Visualisation thermique de la rupture de surfusion dans le tube capillaire (respectivement à  $\Delta T = 1,6 \text{ K}$  et  $\Delta T = 5,1 \text{ K}$ )

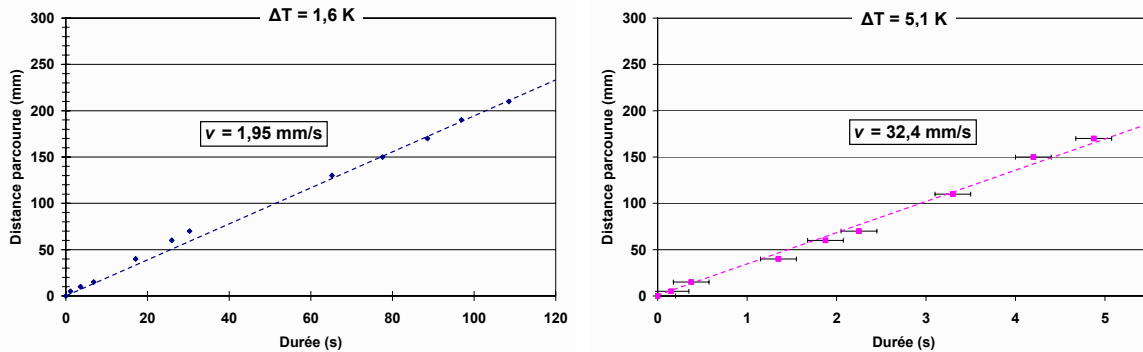


Figure 7 et 8 : Représentation de la distance parcourue par le front en fonction du temps quand  $\Delta T = 1,6 \text{ K}$  et  $\Delta T = 5,1 \text{ K}$

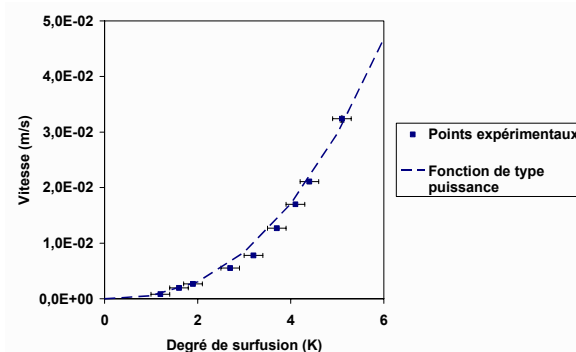


Figure 9 : Vitesse expérimentale du front solide en fonction du degré de surfusion (cas de l'eau)

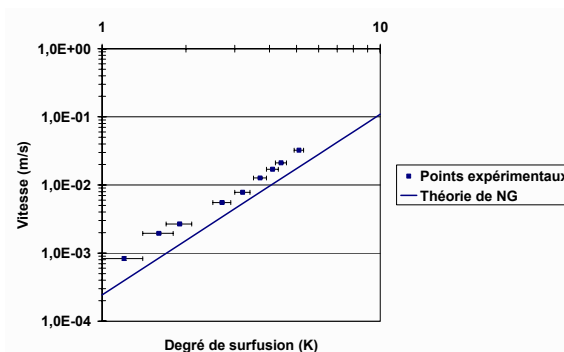


Figure 10 : Comparaison de notre vitesse à celle issue de la théorie de NG