

pour négliger la courbure de la surface libre, il n'y a pas nécessité de s'intéresser à cette question. Récemment, de nombreux modèles ont été proposés pour simuler les transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon lors du changement de phase [2-6], remonter à des grandeurs non accessibles expérimentalement, comme par exemple le champ de température ou la composition des solutions, et prévoir le comportement global du matériau. L'accès à ces informations n'est possible qu'à la condition de traiter l'échantillon dans son ensemble, i.e. à la condition d'en faire une modélisation bi-dimensionnelle (généralement en géométrie cylindrique). La plupart des modèles ainsi développés ne prennent pas en compte la courbure de la surface libre et font intervenir des paramètres qui sont préalablement ajustés grâce à des expériences de calorimétrie différentielle à balayage.

Nous allons montrer que dans certaines situations la courbure de la surface libre modifie le thermogramme. Ceci implique que le calibrage des modèles ne prenant pas en compte cette courbure peut être sujet à caution et, par conséquent, l'analyse interne de l'échantillon est remise en question.

2. Modèle

Nous considérons ici le cas d'une cellule de calorimètre cylindrique (cf. figure 1), de 5 mm de diamètre et de quelques millimètres de hauteur. Cette cellule est partiellement remplie par l'échantillon (hauteur de l'ordre de 1 mm) subissant un changement de phase. Compte tenu des faibles dimensions, les phénomènes de capillarité peuvent être importants et donc la surface libre peut ne pas être strictement plane mais présenter une courbure (convexe ou concave).

Le modèle décrivant les transferts de chaleur et de masse à l'intérieur de l'échantillon s'appuie donc uniquement sur la conservation de l'énergie. Celle-ci est écrite en se basant sur la méthode enthalpique [7,8] :

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) \quad (1)$$

La formulation (1) est valide dans tout le domaine, pour la phase solide et pour la phase liquide. Contrairement à une formulation classique en température, elle ne nécessite pas de suivre explicitement l'interface et peut être résolue directement grâce à une méthode de type Volumes Finis. Dans ce cas, on a besoin, pour remonter à la température, à la relation entre l'enthalpie et la température :

$$H = \begin{cases} C_s (T - T_{ref}) & \text{si } T < T_F \\ C_s (T_F - T_{ref}) + f \cdot L_F, \quad f \in [0,1] & \text{si } T = T_F \\ C_s (T_F - T_{ref}) + L_F + C_l (T - T_F) & \text{si } T > T_F \end{cases} \quad (2)$$

où f est la fraction cristallisée. Les propriétés thermo-physiques sont ici supposées constantes. On suppose de plus que la transition de phase ne conduit à aucune dilatation ou contraction ($\rho_l = \rho_s$) et que le changement d'état n'est pas accompagné par la mise en place d'un écoulement (i.e. convection).

Comme schématisé sur la figure 2, le contact imparfait entre l'échantillon et la cellule, puis entre la cellule et le plateau du calorimètre (qui est à la température T_p régulée par l'appareil) est modélisé en introduisant des résistances thermiques de contact à prendre en compte pour chacune des conditions limites. Dans notre approche, il faut en plus prendre en compte la courbure de face supérieure.

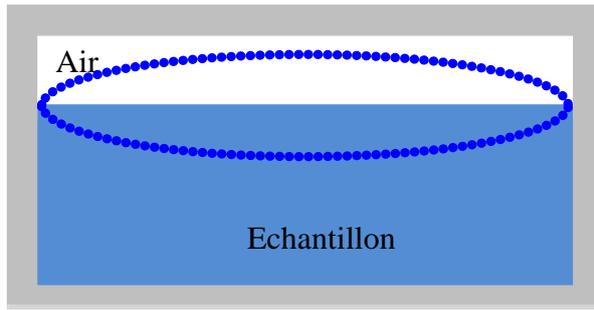


Figure 1 : Cellule du calorimètre avec un échantillon dont la surface libre être courbe

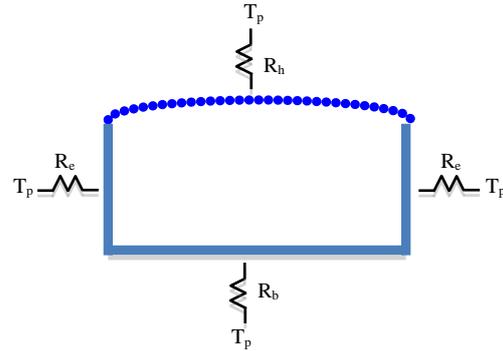


Figure 2 : Conditions aux limites du modèle

3. Expériences

On considère un échantillon solide pur initialement à température homogène (inférieure naturellement à sa température de fusion). On le soumet à un chauffage en imposant une variation linéaire de la température du plateau, qui correspond dans notre cas à la température de paroi :

$$T_p(t) = T_{deb} + \beta \cdot t \quad (3)$$

A partir de la température de paroi et des résistances thermiques aux limites, on peut calculer le flux de chaleur total entrant dans l'échantillon à tout instant. Le thermogramme correspond alors à la variation du flux entrant en fonction du temps ou, ce qui est équivalent compte tenu de (3), en fonction de T_p .

On compare les thermogrammes obtenus lorsque, toutes choses égales par ailleurs, la géométrie de la surface libre de l'échantillon est modifiée. On considère successivement le cas plan puis les cas convexes et concaves.

4. Résultats

Nous ne présentons ici qu'une série de résultats correspondant au cas de l'eau, dont les propriétés sont répertoriées dans le tableau 1.

ρ ($kg.m^{-3}$)	1000	C_s ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)	2000
T_F (K)	273	C_l ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)	4180
L_F ($kJ.kg^{-1}$)	333	λ_s ($W.K.m^{-1}$)	2,5
T_{ref} (K)	0	λ_l ($W.K.m^{-1}$)	0,5
R_h ($K.W^{-1}$)	1.10^{-2}	$R_b = R_e$ ($K.W^{-1}$)	1.10^{-3}

Tableau 1 : Propriétés de l'eau

Initialement, l'échantillon est constitué entièrement de glace (fraction liquide f égale à 0 dans tout le domaine) et la température est fixée à $T_{deb} = 272 K$.

Le premier essai est effectué pour un chauffage allant de 272 K à 284 K , à la vitesse de 1 K/min . Les figures 3 et 4 présentent les profils de température et la position de l'interface glace/liquide à l'intérieur de l'échantillon, au bout de 200 s de chauffe, dans les cas où la surface libre est plane (a), convexe (b) et concave (c), le volume de l'échantillon étant identique dans chacun des cas. Sur la figure 4, les surfaces noires correspondent aux zones où l'échantillon est encore à l'état solide. On observe que cette surface varie avec la forme de la surface libre, la quantité fondue à $t=200\text{ s}$ étant plus importante dans le cas concave (c) que convexe (b).

Sur la figure 3, on peut vérifier que la partie de l'échantillon encore solide est quasi uniformément à une température légèrement inférieure à T_F . En effet, compte tenu des très faibles dimensions de l'échantillon, l'échantillon avant le début de la fusion se comporte comme un corps thermiquement mince et sa température est uniforme.

La figure 5 montre les thermogrammes obtenus pour différentes formes de la surface libre. L'axe des abscisses peut être gradué soit en température (conformément aux habitudes des calorimétristes) soit directement en temps, la température du plateau T_P variant linéairement avec t . L'influence de la courbure est ici encore très nettement visible, avec une fusion d'autant plus rapide que la concavité est prononcée. On observe également que le maximum du pic (flux maximum) est d'autant plus haut que la fusion est rapide et que les aires de chaque thermogramme, qui représentent le produit mL , reste identique.

Le second test est réalisé dans les mêmes conditions opératoires, excepté pour la vitesse de chauffe qui est ici de 5 K/min . La figure 6 représente les thermogrammes obtenus. Les commentaires et les conclusions sont globalement identiques aux cas précédent.

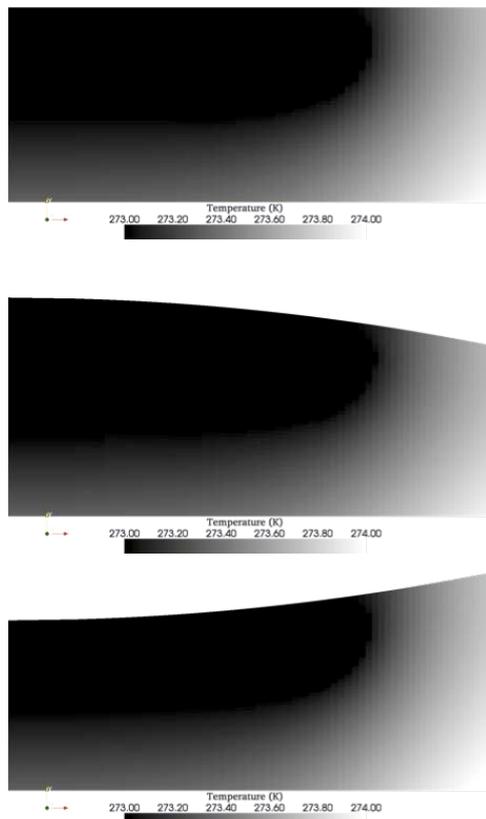


Figure 3 : Profils de température lors de la fusion de la glace (à $t = 200\text{ s}$) pour différentes courbures et une vitesse de chauffe de 1 K/min

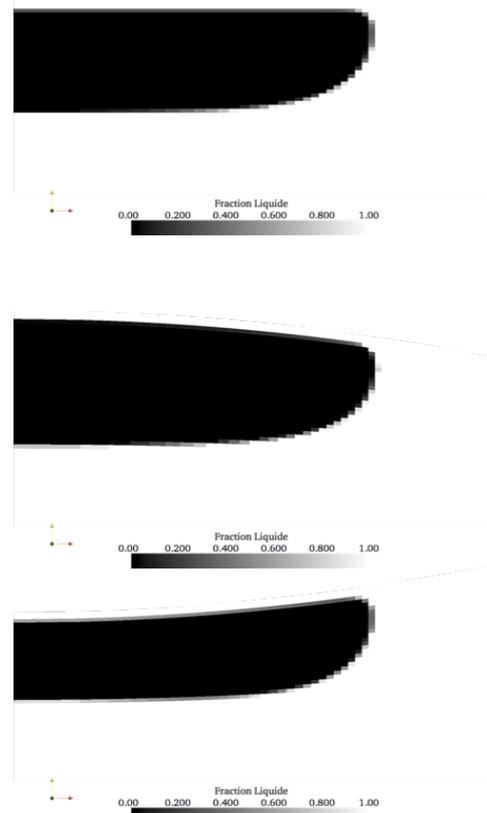


Figure 4 : Position de l'interface lors de la fusion de la glace (à $t = 200\text{ s}$) pour différentes courbures et une vitesse de chauffe de 1 K/min

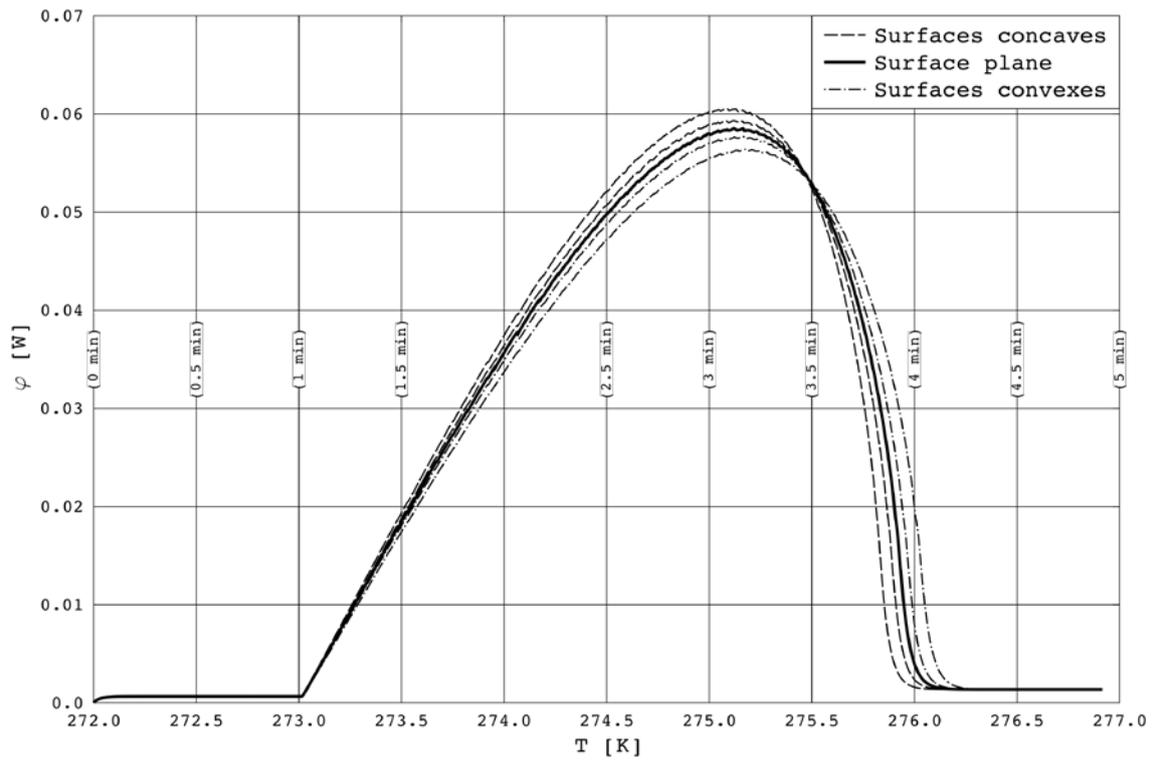


Figure 5 : Thermogrammes obtenus pour une vitesse de +1 K/min et différentes courbures

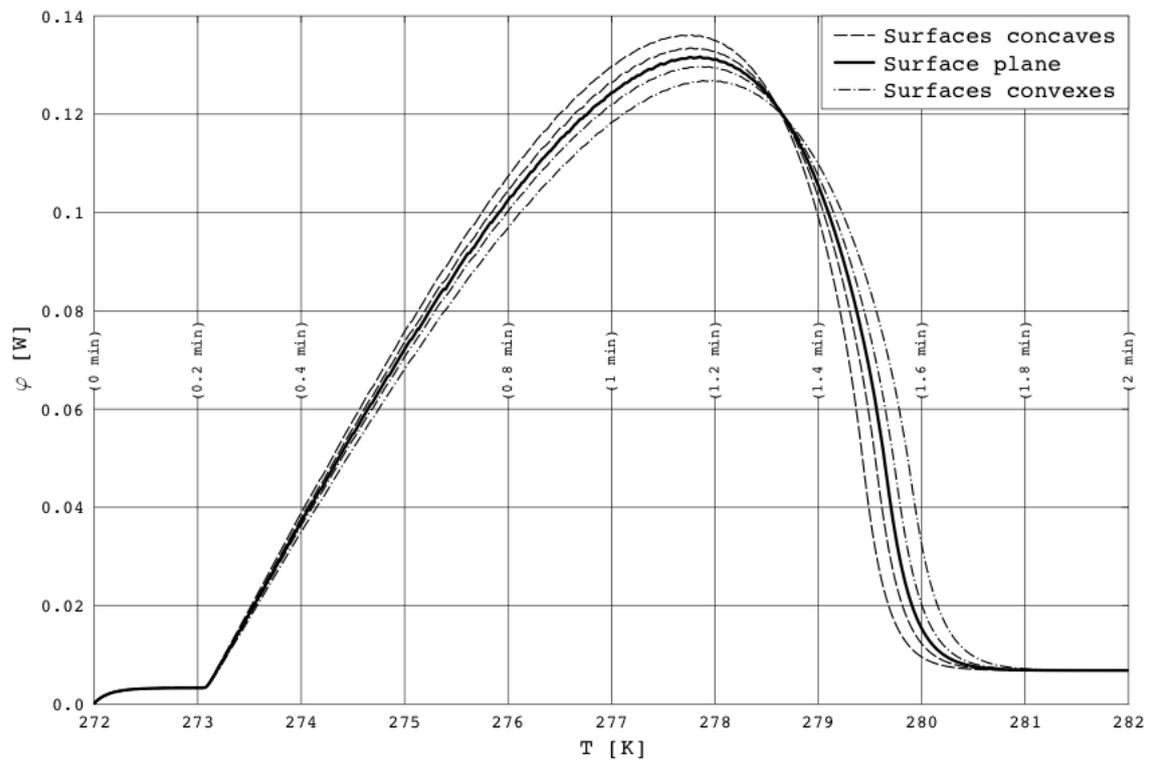


Figure 6 : Thermogrammes obtenus pour une vitesse de +5 K/min et différentes courbures

5. Conclusion

Les résultats présentés montrent que, lors d'une expérience de calorimétrie, la géométrie de l'échantillon a une influence sur la forme du thermogramme.

Cette modification n'a que peu d'effet sur les mesures calorimétriques classiques qui analysent principalement l'énergie mise en jeu lors d'une transformation, donc une intégrale du signal sur un intervalle de température choisi.

Lorsque l'on souhaite exploiter les mesures calorimétriques au travers d'une méthode d'indentification nécessitant la description des transferts au sein de l'échantillon, alors il devient primordial d'estimer l'impact de l'imprécision sur la définition de la géométrie.

Différentes pistes existent pour contourner cette difficulté. Le remplissage compte de la cellule n'est pas réalisable en pratique du fait du changement de volume en cours d'expérience. On pourrait augmenter la taille de l'échantillon mais, outre la nécessité de posséder l'appareil adéquate et l'allongement des temps d'expériences, d'autres phénomènes parasites comme la convection apparaîtront. Le modèle que nous avons développé permet également de choisir les conditions expérimentales (principalement vitesse de refroidissement) permettant de minimiser l'influence de la forme de l'échantillon.

Références

- [1] H. Utschick, B. Gobrecht, C. Fleischhauer, A. Treffurth & H. Müller, On the complex influence of the experimental parameters and the properties of the substances on the representation of solid-liquid transitions studied with a differential scanning calorimeter, *J. Thermal Analysis*, 33 (1988), 297-304.
- [2] V. Voller, C.R. Swaminatha, General source-based method for solidification phase change, *Numerical Heat Transfer*, part B - 19 (1991), 175-189.
- [3] A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zeraouli, S. Gibout & J.P. Dumas, Simulation of the thermal transfer during eutectic melting of a binary solution, *Termochimica Acta*, 441 (2006), 30-34.
- [4] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli & J.P. Dumas, DSC study and computer modeling of the melting process in ice slurry, *Termochimica Acta*, 448 (2006), 123-129.
- [5] A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zeraouli, S. Gibout & J.P. Dumas, Simulation of the thermal transfer during eutectic melting of a binary solution, *Termochimica Acta*, 441 (2006), 30-34.
- [6] A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zeraouli, J.P. Dumas & E. Schall, Isothermal and non-isothermal melting of the binary solution inside an emulsion, *Termochimica Acta*, 460 (2007), 22-27.
- [7] V. Voller, Implicit finite-difference solutions of the enthalpy formulation of Stefan problems, *IMA J. Numer. Anal.*, 5 (1985), 201-214
- [8] V. Alexiades, A.D. Solomon, *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*, Hemisphere Washington, 1st edition (1993)