



HAL
open science

PILOTAGE DE LA LIBÉRATION DE CHALEUR ET ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DE MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE

Noé Beaupere

► **To cite this version:**

Noé Beaupere. PILOTAGE DE LA LIBÉRATION DE CHALEUR ET ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DE MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université d'Artois, 2019. Français. NNT: . tel-03160528

HAL Id: tel-03160528

<https://theses.hal.science/tel-03160528>

Submitted on 5 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ARTOIS :
FACULTÉ DES
SCIENCES APPLIQUÉES
ÉCOLE DOCTORALE N°72



THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE :

DOCTEUR



UNIVERSITÉ D'ARTOIS

DANS LA SPÉCIALITÉ

“SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR”

PAR

Noé BEAUPERE

**PILOTAGE DE LA LIBÉRATION DE CHALEUR ET ÉTUDE DU
VIEILLISSEMENT DE MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE**

Thèse dirigée par Laurent ZALEWSKI

Soutenue le **7 novembre 2019** devant le jury composé de :

MME. FABIENNE ESPITALIER	Professeur	IMT Mines Albi	Présidente
M. JEAN-PIERRE BEDECARRATS	Professeur	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M. DOMINIC GROULX	Professeur	Dalhousie University	Rapporteur
MME. MARIE DUQUESNE	Maître de Conférences	Bordeaux INP	Examinatrice
M. FABRICE BENTIVOGLIO	Ingénieur de recherche	CEA Grenoble	Examinateur
M. ULRICH SOUPREMANIEN	Ingénieur de recherche	CEA Grenoble	Encadrant
M. LAURENT ZALEWSKI	Professeur	Université d'Artois	Directeur de thèse

LABORATOIRE DE GÉNIE CIVIL ET GÉO-ENVIRONNEMENT (LGCGE)

UNIVERSITÉ D'ARTOIS : FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES

62400 BÉTHUNE, FRANCE

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au **Laboratoire de Récupération des Micro-Énergies** (LRME) puis au **Laboratoire des Matériaux et Composants Magnétiques** (LMCM) du CEA Liten. Je tiens tout d'abord à remercier les responsables de ces laboratoires, **Emmanuel Ollier** (LRME) et **Céline Delafosse** (LMCM) pour m'avoir accueilli au CEA pendant ces trois années.

J'exprime toute ma gratitude à **Ulrich Soupremanien**, qui m'a encadré quotidiennement au CEA Grenoble. Ses qualités scientifiques et humaines, ses critiques constructives ainsi que son soutien sans faille ont largement contribué au succès de ce doctorat et à la valorisation qui en résulte.

Ce doctorat a été préparé en collaboration avec le **Laboratoire de Génie Civil et de géo-Environnement** (LGCgE) de l'université d'Artois. Je suis très reconnaissant envers **Laurent Zalewski** pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour les conseils qu'il a su me prodiguer tout au long de ces trois années. J'ai pu apprécier sa disponibilité et son encadrement qui ont permis la réussite de ces travaux. Je tiens aussi à le remercier d'avoir rendu possible la réalisation d'essais sur le banc fluxmétrique du LGCgE.

Je souhaiterais aussi témoigner ma reconnaissance à **Fabienne Espitalier** pour avoir accepté de présider la soutenance de cette thèse et ses nombreux apports sur le manuscrit. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à **Jean-Pierre Bedecarrats** et **Dominic Groulx** pour m'avoir fait l'honneur de relire mon travail. Les nombreux conseils qu'ils ont su me prodiguer ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit. Je voudrais aussi remercier **Marie Duquesne** et **Fabrice Bentivoglio** pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, que leurs remarques ont permis d'enrichir.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres des différents laboratoires pour leur accueil et les moments passés avec eux, particulièrement les doctorants, stagiaires et CDD, alternants avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau et pour les moments passés ensemble. Plus spécifiquement, je tiens à remercier les techniciens :

Nicolas Dunoyer pour son aide dans l'installation du refroidisseur à eau, **Géraldine Lorin** pour m'avoir permis de réaliser des essais au spectrophotomètre et ses apports concernant les lasers et **Fabrice Emieux** pour m'avoir permis d'utiliser de l'air comprimé. Je remercie aussi la secrétaire, **Anne Pouchot**, pour m'avoir aidé à réaliser les nombreuses démarches administratives.

Je pense aussi aux différents chercheurs, à l'extérieur de mon laboratoire, qui se sont rendus disponibles pour une discussion sur ces travaux. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude.

Je voudrais aussi remercier **l'association des jeunes chercheurs du CEA Grenoble (AITAP)**, dont j'ai eu le plaisir d'être président, pour m'avoir amené à rencontrer des doctorants travaillant sur des thématiques diverses. J'ai apprécié leur accueil, qui m'a permis de m'intégrer, ainsi que les visites de laboratoire extérieurs qui ont favorisé les rencontres des doctorants avec le monde de la recherche.

J'ai également une pensée pour toutes les personnes qui essaient de vulgariser les sciences afin de les rendre accessibles au plus grande monde. Plus spécifiquement, je remercie des émissions comme "**C'est pas sorcier**" pour m'avoir ouvert l'esprit dès mon plus jeune âge. Ils m'ont ainsi donné l'envie de moi-même vulgariser des sujets scientifiques lors des différents travaux pratiques que j'ai pu donner à Polytech Grenoble et les fêtes de la science auxquelles j'ai pu participer au cours de ces trois années de thèse.

Je n'oublie pas non plus de remercier **Suzon**, mon premier collègue doctorant au LRME, grâce à qui j'ai pu rencontrer **Sandra** et **Manuel**, et avec qui j'ai passé de très bons moments à Grenoble entre les sorties ski, les randonnées, ... Merci aussi aux anciens de Polytech, **Ina, Thomas, Selvain, Flo, Xav, Raph, Yorick**, c'est toujours un plaisir de se retrouver !

Je voudrais enfin témoigner toute mon affection à ma famille pour m'avoir soutenu pendant ces trois ans de thèse et pour m'avoir aidé à relire mon manuscrit.

À vous tous, merci.



À mes parents

Sommaire

Liste des tableaux	viii
Liste des figures	xiii
Liste des abréviations	
1 Introduction et contexte	2
1.1 Le stockage de la chaleur	2
1.1.1 Le besoin d'un stockage de la chaleur	2
1.1.2 Les différentes méthodes de stockage de la chaleur	3
1.2 Choix d'une méthode de stockage par chaleur latente	5
1.2.1 La surfusion, une propriété sous exploitée	5
1.2.2 Applications utilisant la rupture de la surfusion	6
1.3 Plan de la thèse	8
2 Cristallisation d'un matériau à changement de phase surfondu	10
2.1 La surfusion	11
2.1.1 Origine du phénomène de surfusion	11
2.1.2 Les paramètres pouvant influencer ce phénomène	12
2.2 Les matériaux à changement de phase (MCP)	17
2.2.1 Les différentes classes de MCP capables d'être en surfusion	17
2.2.2 Motivations du choix de l'acétate de sodium trihydraté	21
2.3 Déclenchement de la cristallisation	27
2.3.1 Théorie de la germination	27
2.3.2 Solidification par contact d'une surface avec le liquide surfondu	33
2.3.3 Déclenchement électrique	39
2.3.4 Déclenchement grâce à un moyen mécanique (choc, ultrasons)	44
2.3.5 Méthodes de suivi du changement de phase	53
2.4 Vieillessement de l'acétate de sodium trihydraté	59

2.4.1	Les différents modes de vieillissement	59
2.4.2	Vieillissement par cycles thermiques	61
2.4.3	Vieillissement en surfusion	63
2.5	Problématique de la thèse	67
3	Analyse calorimétrique de l'acétate de sodium trihydraté	68
3.1	L'étude calorimétrique à différentes échelles	69
3.1.1	De la dizaine de milligrammes	69
3.1.2	Vers un volume intermédiaire (10 g)	71
3.1.3	Jusqu'à un volume plus important (300 g)	72
3.2	Comparaison avec les mesures de l'état de l'art	73
3.2.1	Mesure de la chaleur spécifique	75
3.2.2	Mesure de la chaleur latente de fusion	78
3.3	Le maintien en surfusion jusqu'à la solidification	81
3.3.1	La plage de surfusion du matériau	81
3.3.2	Le cas particulier de la cristallisation froide	84
3.4	Influence d'une concentration plus forte en eau	85
3.4.1	Détermination de la concentration en eau du matériau brut	86
3.4.2	Impact d'une concentration en eau différente	88
3.5	Conclusion sur la mesure des propriétés du matériau	93
4	Mise au point d'un banc expérimental	94
4.1	Choix de la méthode de déclenchement	95
4.2	Choix des tubes pour l'analyse de l'effet d'échelle	97
4.3	Calibration des ultrasons à différentes échelles	100
4.4	Une alternative au thermocouple : l'opacification	105
4.5	Mesure de la vitesse de croissance par caméra	109
4.6	Présentation générale du montage	110
4.7	Conclusion sur le montage du banc expérimental	112
5	Durée de solidification déclenchée par ensemencement	114
5.1	Définition de la démarche expérimentale	115
5.1.1	Remplissage du tube d'AST et ajout d'un surplus d'eau	115
5.1.2	Déclenchement de la solidification	116
5.1.3	Mesure de la concentration <i>a posteriori</i>	117
5.2	Durée de solidification mesurée par thermocouple	119
5.2.1	Calcul de la durée de solidification théorique	119

5.2.2	Propriétés thermophysiques du matériau	122
5.2.3	Durée expérimentale du plateau de solidification	123
5.2.4	Confrontation entre mesures et prédictions théoriques	128
5.3	Corrélation avec la mesure externe faite par laser	131
5.4	Conclusion sur la mesure de durée de solidification	134
6	Libération par ultrasons de la chaleur latente stockée	136
6.1	Description de la démarche expérimentale	137
6.1.1	Premiers essais dédiés au choix de la température de chauffe . .	137
6.1.2	Étude du déclenchement avec un plan d'expérience	140
6.1.3	Compensation de l'élévation de température due aux US	143
6.1.4	Possible limitation d'une ségrégation par ultrasons	144
6.2	Analyse des résultats du plan d'expérience	146
6.2.1	Nombre d'impulsions nécessaires à la cristallisation	146
6.2.2	Origine de la cristallisation : positions d'apparition du cristal . .	152
6.2.3	Mesure du temps d'induction	155
6.2.4	Détermination de l'énergie nécessaire à la cristallisation	160
6.2.5	Mesure de la vitesse de croissance du front solide	162
6.2.6	Synthèse de l'impact des différents facteurs	169
6.3	Conclusion sur le déclenchement de la cristallisation	171
7	Étude du vieillissement par cycles thermiques	172
7.1	Méthode d'étude du vieillissement	173
7.1.1	Préparation des échantillons macroencapsulés	173
7.1.2	Aspect visuel préalable aux essais de vieillissement	176
7.1.3	Choix d'une méthode de vieillissement par cycles thermiques .	177
7.2	Vieillissement d'échantillons de deux compositions	179
7.2.1	Vieillissement d'échantillons bruts (AST60%)	179
7.2.2	Effet d'un ajout d'eau sur le vieillissement	188
7.2.3	Discussion sur l'origine du vieillissement : Aspect visuel final . .	191
7.3	Conclusion sur le vieillissement de l'AST	193
8	Conclusion générale et Perspectives	194
8.1	Conclusion	194
8.2	Perspectives	196
A	Masse des échantillons utilisés	220

B Calibration de la sonde à ultrasons sur des matériaux autres que l'eau	224
C Taille des défauts dans les tubes	228
D Liens entre les facteurs sur la cristallisation par ultrasons	230
E Durée de solidification sous d'ultrasons	238
Résumés (Français/English)	241

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des applications, m_{MCP} : Masse de MCP. Le matériau utilisé était l'acétate de sodium trihydraté ($T_F=58$ °C). NC : Non communiqué	7
2.1	Liste des sels hydratés pouvant présenter de la surfusion, adapté de [21]. NC : Non Communiqué. R : vitesse de refroidissement (°C.min ⁻¹)	20
2.2	Liste des alcools de sucre pouvant présenter de la surfusion, adapté de [21]. NC : Non Communiqué. R : vitesse de refroidissement (°C.min ⁻¹)	21
2.3	Liste des agents nucléants adaptés à différents matériaux ainsi que la taille de leur maille élémentaire selon Telkes [125]	37
2.4	Efficacité des électrodes. AST : Acétate de Sodium Trihydraté	42
2.5	Expériences réalisées avec un dispositif électrique comme moyen de déclenchement. Cette synthèse se restreint à l'étude de l'eau et de l'AST ayant une réduction de surfusion supérieure à 50 % NC : Non Communiqué. U_{max} : Tension maximale (V)	44
2.6	Présentation chronologique des expériences réalisées avec un dispositif à ultrasons comme moyen de déclenchement. Cette synthèse se restreint à l'étude de l'eau et de l'acétate de sodium ayant une réduction de surfusion supérieure à 50 % P_{US} : Puissance des ultrasons (W) f_{US} : fréquence de l'onde ultrasonore. NC : Non Communiqué	49
2.7	Synthèse chronologique des études du vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté par cycles thermiques. NC : Non Communiqué. CMC : Carboxyméthylcellulose (CH ₂ CO ₂ H). C_{ste} : constante	63
3.1	Valeurs de chaleur spécifique du matériau	77
3.2	Valeurs de chaleur latente de fusion L du matériau.	80
3.3	Moyennes (respectivement médianes) des températures de cristallisation (T_C) pour les différentes combinaisons de volumes et de vitesse de refroidissement.	83

3.4	Valeurs de chaleur latente de fusion L de l'AST contenant un surplus d'eau	92
4.1	Dimensions mesurées des tubes.	98
4.2	Propriétés des différents candidats comme constituant des tubes. La transmission lumineuse est celle d'un échantillon de 1 mm d'épaisseur (longueur d'onde de 633 nm). La transmission acoustique correspond à l'équation 4.1 pour $L = 1,5$ mm. PC : poly-carbonate. PET : poly-téréphtalate d'éthylène. PMMA : poly-méthacrylate de méthyle. PS : poly-styrène.	99
4.3	Moyennes des températures et incertitudes associée ($\pm 3\sigma$) mesurées par les différents thermocouples. T_R : Température affichée sur le refroidisseur.	101
5.1	Principaux paramètres de l'évolution des signaux laser et thermocouple.	126
5.2	Paramètres de calcul de la durée théorique de solidification et comparaison avec les résultats expérimentaux.	129
6.1	Conditions du plan d'expérience. $P_{US, fournie}$: Puissance ultrasonore fournie par les ultrasons (% de la puissance nominale)	142
6.2	Comparaison entre solidification spontanée et provoquée pour les différents configurations d'essai du plan d'expérience. T_{MCP} : Température du MCP. V : Volume du tube. Zone hachurée : Absence de mesure. Pas de crist. : Absence de cristallisation après 180 min	154
6.3	Impact des paramètres du plan d'expérience sur différents résultats. Impact fort : variation monotone du résultat avec augmentation du facteur. Impact modéré : variation du résultat. Impact faible : pas de variation du résultat	169
A.1	Masse des échantillons préparés pour la calorimétrie (chapter 3)	220
A.2	Échantillons préparés pour la calibration de la sonde ultrasons (chapter 4)	221
A.3	Description des échantillons utilisés pour les essais de déclenchement par ultrasons (chapter 6)	222
A.4	Description des masses (m) et volume (V) utilisés pour les essais de vieillissement (chapter 7)	223

E.1 Valeur de durée de recalescence et de solidification avec et sans ultrasons. T_C : Température de cristallisation (°C), ΔT : Degré de surfusion, Δt_{rec} : durée de la recalescence (remontée de température au liquidus), Δt_{exp} : durée de la solidification 238

Liste des figures

1.1	Les différents types de stockage thermique : (a) sensible, (b) latent et (c) thermochimique (les lettres A, B, C désignent les 3 espèces chimiques différentes), adapté de [17].	3
1.2	Deux modes de déclenchement de la cristallisation : (a) lorsque la température devient inférieure au point de fusion ("passive") et (b) lorsque la libération de chaleur est souhaitée ("active"). Adapté de [24]	5
1.3	Différentes applications de contrôle de la cristallisation d'un matériau surfondu (a) Progression d'une solidification dans une "chaufferette réutilisable" à différents instants, déclenchée depuis une pièce en métal [28], (b) Système de Desgrosseilliers [29] utilisant des ressorts pour déclencher la cristallisation (zone bleue) (c) Dispositif de Dannemand <i>et al.</i> [25] et (d) Installation de HM Radiateurs [30]	7
2.1	Images au microscope électronique à balayage d'un mélange [$w_{AS} = 0,54$, $T_F \approx 56$ °C] sous différentes conditions : (a) Cristallisé à 20 °C ; (b) Surfondue à 20 °C ; (c) Surfondue à 0 °C ; (d) Surfondue à -10 °C. Adapté de [37]	12
2.2	Temps de maintien de la surfusion de solutions d'acétate de sodium en fonction de la rugosité Ra à 15 °C. L'expérience a été répétée deux fois [46].	14
2.3	Température de cristallisation d'un polyamide 11 en fonction de la vitesse de refroidissement [53]	16
2.4	Classification des matériaux utilisés en stockage thermique [57]	17
2.5	Propriétés des classes de matériaux capables de présenter une surfusion [21]	18
2.6	Diagramme de phase H ₂ O-AS (Acétate de sodium), adapté de Wada <i>et al.</i> [94]	23
2.7	Chaleur spécifique ($w_{AS} = 0,543$) [98]	25
2.8	Chaleur spécifique ($w_{AS} = 0,603$) [98]	25

2.9	Compétition des effets surfaciques et volumiques, adapté de [107] . . .	28
2.10	(a) Calcul de l'angle de contact pour la formation d'un germe entre 3 phases (SL : substrat-liquide ; SC : substrat-cristal ; CL : cristal-liquide), adapté de [109] et (b) Variation du rapport d'enthalpie libre hétérogène critique sur l'enthalpie libre homogène critique de formation d'un cristal en fonction de l'angle de contact [21]	30
2.11	(a) Effet de la sursaturation (ou de la surfusion) sur l'angle de contact [108] et (b) Évolution de la viscosité de l'AST avec la température, adapté de [65]	31
2.12	Diagramme de pression-température indiquant les intervalles où la nucléation est considérée comme négligeable et instantanée pour une solution d'acétate de sodium [113]	32
2.13	Déclenchement de la solidification par ensemencement [64]	34
2.14	Température de fusion de cristaux solides à différentes pressions. Les symboles en forme de carré, cercle ou étoile sont issus des travaux de Barrett <i>et al.</i> [120–122]. Ceux en forme de triangle sont issus des résultats de Günther <i>et al.</i> [123]	35
2.15	Essais de déclenchement réalisés par Sandnes (a) Étude de la pièce de métal de la chaufferette réutilisable (b) Dispositifs alternatifs de déclenchement [33]	36
2.16	Mesure de la variation de (a) température et (b) enthalpie lors de la surfusion et la solidification d'un MCP. Les flèches repèrent l'ensemencement, démarré après 3 h, adapté de [117]. Amb : température ambiante, SAT : Acétate de sodium trihydraté, DSP : hydrogénophosphate de sodium et STL-47 : produit commercial (Mitsubishi Chemical Engineering Corp.).	36
2.17	Évolution de la réduction de surfusion pour différents MCP, additifs et quantités (a) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; (b) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; (c) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [21] .	38
2.18	Effet d'agents nucléants isostructuraux ou non sur la surfusion [21] . .	39
2.19	Déclenchement de la solidification de l'AST par décharge électrique, avec différentes distances entre deux électrodes de cuivre. Chaque image est prise à 0,05 s d'intervalle [145]	43
2.20	Évolution de la surfusion avec une augmentation de l'énergie d'impact [147].	45

2.21 (a) Cristaux de glace générés par une bulle à 0,55 bar, -3,26 °C à différents instants ($t=0.030$ s ; $t= 0.055$ s ; $t=0.255$ s) (b) Différents cristaux générés par une seule bulle se déplaçant vers le ventre de pression à -3,2 °C et 1,2 bar à différents instants ($t=0$ s ; $t= 0.022$ s ; $t=0.053$ s) [158]	48
2.22 (a) Apparition de cristaux de glace aux ventres de pression, causée par ultrasons [167] et (b) courbes iso-fréquence permettant de dimensionner au mieux une cellule en fonction d'une fréquence (Hz) précise [168] . .	49
2.23 (a) dendrites de glace (sans ultrasons) ; (b) même dendrites, après 5 secondes ; (c) fragmentation des dendrites par cavitation pendant l'application d'ultrasons ; (d) fragments de cristaux de glace restant après 4 secondes d'ultrasons [170]	50
2.24 (a) Conditions d'essais testées par Hozumi <i>et al.</i> [177] et (b) réduction de la surfusion pour chaque configuration	51
2.25 Surfusion nécessaire au déclenchement de la solidification d'une solution (30 % massique saccharose - 70 % massique eau) pour différents niveaux d'ultrasons [170]	52
2.26 Évolution de la température lors de la solidification d'un matériau surfondu, pour une température de fusion T_F de 58 °C	54
2.27 Évolution de la vitesse de croissance du front solide après un déclenchement électrique [143] avec différentes températures de cristallisation .	56
2.28 (a) Image de la progression du front de solidification. La ligne pointillée rouge indique la zone de relevé de la position. La photo a été prise après que le front solide ait parcouru toute la longueur ($t = 9$ s) (b) Régression linéaire de la position du front en fonction du temps, tout au long de la solidification [29]	58
2.29 (a) Les différentes étapes de solidification par laser (essai à 0 W) (b) Étude de l'influence des ultrasons sur l'opacification du laser [180]	59
2.30 Projection selon l'axe z de la structure de l'acétate de sodium trihydraté ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [195]	60
2.31 Évolution de la chaleur latente libérée par une solution brute ($w_{AS} = 0,603$) au cours des cycles [196]	62
2.32 (a) Positions des capteurs de température autour du récipient de MCP (b) Chaleur latente libérée par des solutions de 40, 42, 45 et 46 % massique d'eau après plusieurs durées de surfusion. Les essais ont été répétés à trois reprises pour une courte durée (14 jours) [66]	64

2.33 Solutions de 8 cm de hauteur surfondues pendant 131 jours, avec une concentration X en eau et (1-X) en acétate de sodium, avec X = 46 ; 45 ; 42 et 40 % [206].	65
2.34 Mesure de la concentration en eau pour différentes positions d'échantillons (bas, milieu, haut) dans des récipients de différentes hauteurs (4 ; 5 ; 8 cm), surfondues pendant 131 jours. Adapté de [206]	66
3.1 Schéma de principe de la DSC	70
3.2 (a) Présentation extérieure du calorimètre et (b) Vue en détail de la zone de mesure, adapté de [209]	71
3.3 (a) Représentation globale du banc d'étude du vieillissement, adapté de [210] et (b) Vue détaillée de l'échantillon	72
3.4 Écart entre la consigne de température et la valeur mesurée en paroi pour des vitesses de chauffe et de refroidissement de 25 °C.h ⁻¹	73
3.5 Les différents changements de phase de l'AST entre -50 et 75 °C	74
3.6 Évolution de la chaleur spécifique pour différents essais menés avec un calorimètre et le BF	76
3.7 Exemple du calcul de la chaleur latente de fusion à partir d'une ligne de base tracée entre deux valeurs de température avec la DSC. L'axe de température a été borné à la zone d'intérêt, entre 0 et 80 °C	79
3.8 Analyse d'un cycle des différentes phases du processus et de fusion et de solidification, obtenu sur le BF à partir d'une chauffe et d'un refroidissement (2,5 °C.h ⁻¹). Les températures (courbes rouges, superposées à faible vitesse) dépendent de l'axe des ordonnées de gauche, celui du flux (courbes bleue et verte) de l'axe de droite. Les points d'intégration du flux ont également été repérés.	80
3.9 Schéma détaillé sous forme horizontale d'une boîte à moustache selon la méthode de Tuckey [212]	82
3.10 (a) Détermination de la température de cristallisation à partir de l'onset (croisement des tangentes du pic exothermique) et (b) Évolution de la température de cristallisation en fonction de deux conditions de volume et de vitesses de refroidissement	82
3.11 (a) Méthode de détermination de la température de cristallisation et (b) Évolution de cette température avec la vitesse de refroidissement	83
3.12 Évolution des pics de cristallisation en fonction des 4 combinaisons de conditions. Les pics en noirs se produisent au refroidissement et ceux en rouge à la chauffe ("cristallisation froide")	85

3.13 Cycle de température pour la mesure d'ATG, avec des vues en détail des plateaux isothermes	86
3.14 Perte de masse mesurée pour une température maximale de (a) 250 °C et (b) 80 °C	87
3.15 Mesures de concentrations en acétate de sodium réalisées sur des échantillons de matériau brut	88
3.16 Mesures de concentrations en acétate de sodium réalisées sur des échantillons après un ajout d'eau (objectif $w_{AS} = 0,54$), et rappel des concentrations mesurées sur le matériau brut ($w_{SAvisée} = 0,603$, zone hachurée)	89
3.17 Solidification par ensemencement avec une baguette de soudure. (a) Schéma de la briquette en PMMA sortie du banc pour permettre une visualisation du phénomène. Vue détaillée à (b) l'état initial avant son insertion ; (c) l'insertion ; (d) le démarrage de la cristallisation et (e) la croissance du cristal dans le volume.	90
3.18 Les différents cycles de température appliqués à un nouvel échantillon ($w_{AS} = 0,577$) sur le BF	91
4.1 (a), (b), (c) Dessin de la cuve en PMMA intégrant la sonotrode et (d) Photo de la cuve en PMMA intégrant le tube de MCP	96
4.2 Dimensions du (a) petit tube ; (b) moyen tube ; (c) grand tube et (d) représentation schématique du support	97
4.3 Schéma de principe de la transmission d'une onde sonore à travers une paroi	99
4.4 (a) Variation de la température mesurée par quatre thermocouples pour un grand tube avec ultrasons (puissance de 100 %) ou sans ultrasons et (b) répartition des différents thermocouples.	102
4.5 Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l'intérieur de 3 tubes de grands volumes (26 mL d'eau) en fonction de la puissance ultrasonore émise	104
4.6 Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l'intérieur de 3 tubes de volumes différents (3,5 ; 10,5 et 26 mL d'eau) .	104
4.7 (a) Aspect de la cellule et (b) Valeurs de transmission spéculaire dans le matériau solide et liquide, ainsi que la cellule vide qui sert de référence. Les différentes évolutions sont détaillées pour un intervalle entre 600 et 650 nm.	106
4.8 (a) Schéma électronique du convertisseur courant → tension (Newport 1830-C) et (b) Photo du récepteur laser et du convertisseur	107

4.9	Puissance laser reçue et valeur en tension après conversion, pour différentes densités optiques	108
4.10	(a) Image de la progression du solide (2 s après la solidification) et (b) Calcul de la position du front de solidification selon la ligne pointillée rouge, et régression linéaire (Matlab, Curve Fitting Toolbox)	109
4.11	Photos du banc expérimental avec (de haut en bas, de gauche à droite) un zoom sur la face avant, la vue arrière et une vue plus globale des différents organes.	110
4.12	Représentation schématique du banc du point de vue de la caméra	111
5.1	(a) Photo du dispositif utilisé pour faire fondre l'AST contenu dans les tubes et (b) Sa représentation en 3 dimensions (épaisseur de la paroi du dispositif: 1 mm)	115
5.2	Fraction massique résiduelle d'acétate de sodium après une chauffe d'un échantillon de 50 mg jusqu'à 200 °C	117
5.3	Présentation de la méthode de calcul de la vitesse de refroidissement, dont une approximation linéaire est symbolisée par les lignes pointillées noires (équation 5.1). Les tirets gris représentent l'intervalle de température du plateau de solidification résiduelle. Les flèches indiquent la cristallisation des échantillons surfondus.	120
5.4	Encadrement du comportement théorique de notre matériau entre celui d'un matériau complètement liquide et complètement solide	121
5.5	Apparition de la solidification pour différentes surfusions : (a) $\Delta T = 37\text{ °C}$; (b) $\Delta T = 24\text{ °C}$; (c) $\Delta T = 15\text{ °C}$; (d) : $\Delta T = 8\text{ °C}$. Les images ont été prises à l'instant où une augmentation de la température (recalescence) a été détectée par le thermocouple pour le tube de volume intermédiaire (12,9 g de matériau).	124
5.6	Température et puissance laser reçue au cours du temps pour différentes surfusions : (a) $\Delta T = 37\text{ °C}$; (b) $\Delta T = 24\text{ °C}$; (c) $\Delta T = 15\text{ °C}$; (d) : $\Delta T = 8\text{ °C}$. L'instant initial (Temps = 0 secondes) correspond au moment où la recalescence a été détectée par le thermocouple.	125

5.7	Exemple d'un cas particulier déclenché à 50 °C (a) Représentation des dérivées pour différentes moyennes glissantes. La durée de solidification pour chacune d'elles (5 s, 10 s et 15 s) est indiquée par les lignes pointillées, et la fin de la recalescence par la ligne pointillée grise ; (b) Zoom sur l'intervalle de temps entre [214 s ; 218 s] ; (c) Évolution de la durée de solidification calculée en fonction de la taille de l'intervalle. La durée de recalescence était soustraite du temps total pour obtenir la durée de solidification résiduelle.	128
5.8	Durées de solidification expérimentales et théoriques en fonction de la température de cristallisation.	130
5.9	Opacification du matériau mesurée et approximée pendant la solidification pour un échantillon surfondu de (a) 34 °C et (b) 8 °C. Les échelles de signal laser sont différentes pour une meilleure visibilité de sa variation, plus faible à grande surfusion. Les tirets bruns représentent la valeur du critère (entre 25 et 40 mV). Le rectangle rouge pointillé symbolise le trajet du faisceau laser.	132
5.10	Durée estimée par laser en fonction (a) des mesures du thermocouples et (b) du degré de surfusion, pour un critère de 0,25	133
6.1	Images de la solidification par ultrasons à différents instants pour une température de 10 °C ($\Delta T = 48$ °C) : (a) photo du tube d'arrivée d'eau (issue de la figure 4.11) (b) $t = 0$ s ; (c) $t = 2$ s ; (d) $t = 9$ s ; (e) $t = 15$ s. . . .	138
6.2	Détermination du nombre de cycles nécessaires à la cristallisation . . .	139
6.3	Probabilité en fonction du nombre d'impulsions pour deux températures de chauffe : (a) 75 °C et (b) 90 °C	139
6.4	Évolution de la température dans le tube (courbe noire) et dans la cuve (courbe rouge) en fonction des impulsions ultrasonores pour 1 heure d'essai	144
6.5	Images du décrochement d'un précipité d'AST sous l'action des ultrasons à différents instants : (a) avant l'impulsion ; (b) 2 s après l'impulsion ; (c) 8 s après l'impulsion ; (d) 25 s après l'impulsion.	145
6.6	Probabilités de solidification, calculées par l'équation 6.1, pour les différentes configurations d'essai du plan d'expérience. Config : configuration, V : Volume, P_{us} : Puissance fournie par ultrasons (% puissance nominale). En vert : tube 1 ; en rouge : tube 2 ; en bleu : tube 3. Une vue détaillée des 10 premiers cycles apparaît aussi pour l'ensemble des configurations d'essais	147

6.7	Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différents volumes	148
6.8	Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différentes durées d’ultrasons, sans distinction des autres paramètres	149
6.9	Évolution transitoire de la puissance fournie pour une courte impulsion ultrasonore à 100 % de la puissance nominale du générateur	150
6.10	Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différentes puissances fournies	150
6.11	Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différents degrés de surfusion	151
6.12	Exemple d’une cristallisation, et répartition des positions d’apparition de l’ensemble des cristallisations (croix rouges) pour des tubes de (a) 5 mL ; (b) 20 mL et (c) 50 mL. Seules sont représentées les cristallisations qui ont été observées (nombre de cycles < 100). Certaines croix peuvent aussi se chevaucher, notamment pour un diamètre réduit.	153
6.13	Détermination du temps d’induction au cours de l’impulsion ultrasonore responsable de la cristallisation	155
6.14	Temps d’induction en fonction du volume, en considérant d’éventuels liens avec les autres facteurs	156
6.15	Temps d’induction en fonction de la durée d’une impulsion ultrasonore, en considérant d’éventuels liens avec les autres facteurs	157
6.16	Temps d’induction en fonction de la puissance, en considérant d’éventuels liens avec les autres facteurs	158
6.17	Temps d’induction en fonction de la surfusion, en considérant d’éventuels liens avec les autres facteurs	159
6.18	Mesure de l’énergie volumique nécessaire à la cristallisation, pour 3 volumes de tube. Un certain nombre d’essais (12 pour un volume de 20 mL et 3 pour 50 mL) n’ont pas cristallisé après 100 impulsions et n’ont pas été considérés	161
6.19	Schéma de la méthode de mesure de la vitesse de croissance, pour les 3 cas	163
6.20	Progression du front solide sous ultrasons et images associées (tube de grand volume)	163
6.21	Vitesse de croissance en fonction de la durée des ultrasons en cas (a) d’absence ou (b) de présence totale ou partielle d’ultrasons	164

6.22	Vitesse de croissance en fonction du volume pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons	165
6.23	Vitesse de croissance en fonction de la puissance pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons .	166
6.24	Vitesse de croissance en fonction du degré de surfusion pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons	167
6.25	Comparaison de vitesses de croissance mesurées avec ou sans ultrasons avec les valeurs adaptées de Munakata <i>et al.</i> [191] et Ohachi <i>et al.</i> [143].	168
7.1	Schéma de principe du vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté au cours des cycles de fusion - solidification	174
7.2	Évolution de la chaleur latente entre la première fusion d'un échantillon brut d'acétate de sodium trihydraté et les fusions suivantes, mesurée en DSC (36 mg, 5 °C.min ⁻¹ à la chauffe)	175
7.3	(a) Présence de cristaux en suspension lors du premier refroidissement. (b) Nouvelle fusion et surfusion stable de l'échantillon. (c) Solidification de l'échantillon après l'avoir secoué jusqu'à arriver à (d) un échantillon solide, mis en place dans (e) le BF. Les dimensions extérieures de la briquette étaient 21 × 14 × 1,8 cm ³ (Hauteur×largeur×profondeur) avec une épaisseur de 0,4 cm.	176
7.4	Formation d'un agrégat de sel anhydre dans l'échantillon (a) d'AST60% après sa première fusion (les couleurs ont été modifiées pour accentuer le contraste), (b) d'AST54% après les essais préliminaires et (c) ce même AST54% après remplissage, avant sa remise en place dans le BF pour les essais de vieillissement	177
7.5	Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour le premier échantillon d'AST60%	180
7.6	Cristallisation particulière à 20 °C au 34 ^e cycle de la série. Crist : Cristallisation	180
7.7	Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 35 cycles d'un échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$). Les valeurs des cycles 5 et 6, d'histoire thermique différente, sont représentées par des étoiles et n'ont pas été utilisées pour la loi de décroissance exponentielle et l'analyse de vieillissement	182

7.8	Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour le deuxième échantillon d'AST60%. Les 15 cycles préliminaires, ainsi que le premier cycle de la série, n'ont pas été considérés	183
7.9	Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 45 cycles d'un deuxième échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) .	184
7.10	Comparaison de l'évolution de la chaleur latente au cours des cycles entre deux échantillons de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$)	185
7.11	Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour la suite des cycles sur le deuxième échantillon d'AST60%	186
7.12	Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion entre les deux séries de cycles thermiques du second échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$)	187
7.13	Évolution de la température imposée par les cycles de vieillissement (les essais préliminaires étaient en partie présentés sur la figure 3.18) . . .	188
7.14	Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour l'échantillon contenant un ajout d'eau (AST54%)	189
7.15	Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 53 cycles de l'échantillon contenant un surplus d'eau (AST54%)	190
7.16	Aspect visuel à la fin des cycles de (a) le premier échantillon d'AST60% après 35 cycles jusqu'à 70 °C, (b) ce même AST60% après 46 cycles supplémentaires jusqu'à 80 °C et (c) l'échantillon AST54% après 53 cycles jusqu'à 70 °C et 10 cycles jusqu'à 80 °C.	191
7.17	Évolution de la cristallisation dans le premier échantillon d'AST60% surfondu, après les 35 cycles jusqu'à 70 °C : (a) Au début de la cristallisation ; (b) après 3 secondes de croissance ; (c) après 13 secondes de croissance ; (d) à la fin de la croissance (après 25 secondes)	192
B.1	(a) Variation de la température mesurée dans la cuve et dans un grand tube d'éthylène glycol sans ultrasons, comparaison avec l'eau ; (b) variation de la température mesurée par 4 thermocouples avec ultrasons (100 % de la puissance nominale) pour de l'éthylène glycol et (c) répartition des différents thermocouples.	225

B.2	Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l'intérieur d'un tube de grand volume (26 mL d'éthylène glycol) en fonction de la puissance ultrasonore émise	226
C.1	(a) Image brute du tube de grand diamètre (50 mL), échelle x 2,5 et (b) Image binarisée par la méthode "MaxEntropy"	228
C.2	Taille des défauts pour les différents tubes	229
D.1	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 volumes, en considérant un lien avec la durée des ultrasons	230
D.2	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 volumes, en considérant un lien avec la puissance	231
D.3	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 volumes, en considérant un lien avec le degré de surfusion	231
D.4	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d'ultrasons, en considérant un lien avec le volume	232
D.5	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d'ultrasons, en considérant un lien avec la puissance	233
D.6	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d'ultrasons, en considérant un lien avec le degré de surfusion	233
D.7	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec le volume	234
D.8	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec la durée des ultrasons	234
D.9	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec le degré de surfusion	235
D.10	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien avec le volume	236
D.11	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien avec la puissance	236
D.12	Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien la durée des ultrasons	237
E.1	Évolution de la température après une cristallisation du MCP contenu dans le tube avec et sans ultrasons (au centre ou en parois)	239

1 Introduction et contexte

1.1 Le stockage de la chaleur

1.1.1 Le besoin d'un stockage de la chaleur

La consommation mondiale d'énergie primaire pourrait augmenter de 30 % entre 2017 et 2040, selon une étude de l'Agence Internationale de l'Énergie [1]. En parallèle, la diminution des ressources des énergies fossiles associées à leurs conséquences sur le réchauffement climatique entraîne un déploiement massif des énergies renouvelables. En France, l'objectif est d'atteindre une part de 23 % d'énergie finale consommée d'origine renouvelable en 2020, contre 16 % en 2016 et 16,3 % en 2017 [2,3]. Cependant, l'un des freins majeurs au déploiement de ces nouvelles énergies est, d'une part, leurs disponibilités intermittentes qui complique leur intégration dans le réseau énergétique global. D'autre part, la consommation d'énergie n'est pas constante mais sujette à des variations à l'échelle de la journée, de la semaine ou entre les saisons. Pour permettre le développement de ces énergies renouvelables, il devient nécessaire de gérer l'écart temporel entre leurs disponibilités et leurs consommations.

Le stockage de l'énergie thermique permettrait de réduire cet écart, par son accumulation lorsqu'elle est disponible. Elle pourrait ensuite être libérée, par exemple pour satisfaire à un pic de demande énergétique. Il s'adapterait ainsi au besoin de chaleur, de ventilation, ou d'air conditionné (*HVAC* en anglais), qui représentait plus de 31 % [4] de l'énergie finale consommée en France en 2014. Par ailleurs, les parois des bâtiments qui intégreraient un stockage des apports solaires permettraient la stabilisation de la température dans une zone de confort [5–7], et de fait la réduction de l'usage du chauffage ou de la climatisation. La production d'eau chaude sanitaire (5 % de l'énergie finale consommée [4]) serait aussi facilitée par le développement du solaire thermique domestique, rendu possible par le déploiement des systèmes de stockage. D'autre part, des applications sont développées dans l'industrie pour

récupérer la chaleur fatale qui se chiffre en France à 109,5 TWh [8] (6 % de l'énergie finale, soit un quart de la consommation du secteur). On trouve de nombreux exemples comme le développement du stockage de chaleur dans les fours d'élaboration de l'acier [9], de matériaux pour le génie civil [10] (*etc.*), où une large gamme de matériaux peuvent être utilisés [11]. Dans le domaine des transports, cette technologie aiderait à maintenir le fonctionnement des véhicules dans leurs régimes optimaux de température [12]. Dans le domaine de l'électronique, la température maximale pourrait être limitée à l'aide de l'intégration de tampons thermique, permettant d'éviter l'endommagement des composants [13–16]. Le stockage thermique peut ainsi se présenter sous différentes formes, en fonction de l'objectif visé.

1.1.2 Les différentes méthodes de stockage de la chaleur

Il est généralement admis qu'il existe trois différents moyens de conserver l'énergie thermique : stockage par chaleur sensible, latente ou thermochimique ; ceux-ci sont résumés dans la figure 1.1.

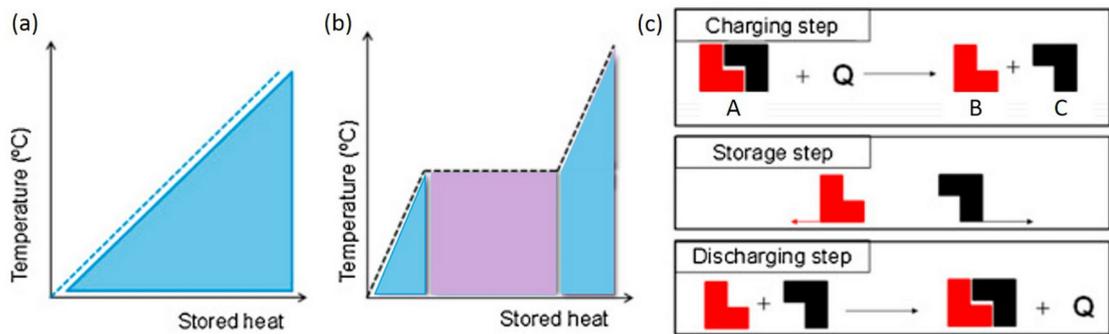


Figure 1.1 – Les différents types de stockage thermique : (a) sensible, (b) latent et (c) thermochimique (les lettres A, B, C désignent les 3 espèces chimiques différentes), adapté de [17].

Lorsqu'un matériau liquide ou solide stocke de l'énergie ($Q_{sensible}$), sa température augmente. L'énergie stockée peut être évaluée à partir de l'équation 1.1

$$Q_{sensible} = m \times C_P(T) \times (T_{finale} - T_{initiale}) \quad (1.1)$$

Avec m la masse (kg), T la différence de température entre l'état initial et final (°C) et C_P la chaleur spécifique du matériau ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$). On a généralement tendance à utiliser de l'eau liquide en raison, entre autres, de sa chaleur spécifique élevée ($4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). Ce mode de stockage reste le plus simple à développer pour un coût d'investissement relativement faible [18]. Cependant, le volume nécessaire est souvent contraignant et peut constituer un obstacle à son développement.

Ce volume peut être réduit grâce au stockage de chaleur latente, qui utilise l'enthalpie de changement d'état du matériau, généralement la fusion \leftrightarrow solidification, comme un surplus d'énergie. Pour ce type de stockage, il est nécessaire que les températures initiales et finales soient de part et d'autre de la température de fusion. Ce surplus s'exprime par l'ajout d'un terme de chaleur latente dans l'énergie que le matériau peut emmagasiner (équation 1.2)

$$Q_{\text{latent}} = m \times C_{P,S}(T) \times (T_F - T_{\text{initiale}}) + m \times L + m \times C_{P,L}(T) \times (T_{\text{finale}} - T_F) \quad (1.2)$$

avec T_F la température de fusion ($^{\circ}\text{C}$), L sa chaleur latente de fusion ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$) et $C_{P,S}$ et $C_{P,L}$ représentent respectivement la chaleur spécifique du matériau solide et liquide ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Il s'adapte bien à une faible variation autour de la température de changement de phase du matériau, où l'impact de la chaleur latente est maximal, comme pour le refroidissement passif des bâtiments [19]. On utilise pour cela des matériaux à changement de phase (MCP) qui peuvent être divisés en plusieurs catégories [20] en fonction des propriétés recherchées, notamment la température de fusion. Certains de ces MCP peuvent aussi présenter de la surfusion [21], c'est-à-dire une solidification à une température inférieure au point de fusion, qui empêcherait la libération spontanée de la chaleur latente. Cette propriété constitue généralement un obstacle à l'utilisation de ce type de MCP.

Un troisième type de stockage, plus récent, permet de conserver la chaleur dans des volumes encore plus faibles. Il s'agit du stockage thermochimique, qui consiste en une réaction chimique réversible (désorption, déshydratation, ...). Lors de la phase de stockage, un apport de chaleur à une espèce A permet sa séparation en deux espèces B et C [17]. Cela peut être exprimé par l'équation 1.3

$$Q_{\text{thermochimique}} = n_A \Delta H_r \quad (1.3)$$

avec n_A la quantité de matière du réactif A (mol) et ΔH_r l'enthalpie de réaction. Ces deux espèces peuvent ensuite être conservées séparément pendant une longue durée, jusqu'à leur remise en contact, dans des conditions de pression et de température favorables, pour libérer la chaleur. Ce procédé regroupe plusieurs couples de matériaux notamment les zéolithes, les sels ou le gel de silice qui peuvent facilement être hydratés [22]. Malgré ses nombreux avantages, le stockage thermochimique fait encore face à de nombreux défis technologiques comme l'atténuation de la corrosion, l'amélioration des transferts de masse et de chaleur ou la recherche de matériaux encore plus performants [17].

L'un des atouts du stockage par chaleur sensible est la conservation de l'énergie pendant de longues durées, mais cela nécessite l'utilisation de grands volumes et dépend de l'isolation thermique du système. À l'inverse, le stockage par chaleur latente est rarement exploité sur le long terme bien qu'il permettrait de limiter la taille du système de stockage. La possibilité d'un stockage à plus long terme qui utiliserait la chaleur latente est l'un des objectifs des travaux présentés dans ce document.

1.2 Choix d'une méthode de stockage par chaleur latente

1.2.1 La surfusion, une propriété sous exploitée

La surfusion désigne la capacité d'un matériau à rester à l'état liquide en dessous de sa température de fusion. Elle est généralement perçue comme un inconvénient au développement d'une application puisqu'elle demande un refroidissement à plus basse température pour permettre la libération de la chaleur latente. Une solution envisagée [23] pour atténuer cet inconvénient est de favoriser la solidification du matériau dès que sa température devient inférieure au liquidus (figure 1.2 (a)). Nous avons qualifié ce premier mode de déclenchement de "passif", car la solidification ne dépend que de la température (certes avec un degré de surfusion réduit) mais la chaleur ne peut pas être libérée à la demande. Cependant, cette surfusion pourrait devenir un avantage si un moyen efficace de déclenchement de la cristallisation était développé. La chaleur pourrait alors être libérée à la demande, comme illustré dans la figure 1.2 (b).

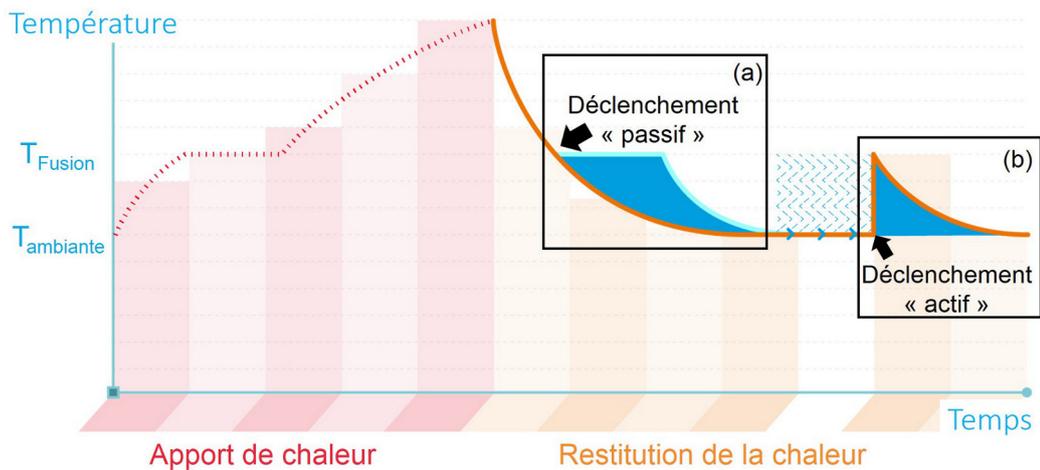


Figure 1.2 – Deux modes de déclenchement de la cristallisation : (a) lorsque la température devient inférieure au point de fusion ("passive") et (b) lorsque la libération de chaleur est souhaitée ("active"). Adapté de [24]

Ce second mode de déclenchement permettrait un stockage de chaleur latente de plus longue durée, notamment inter-saisonnier, dans un matériau surfondu [25]. En effet, celui-ci pourrait être laissé à refroidir en surfusion jusqu'à la température ambiante. Une partie de l'énergie serait alors dissipée sous forme de chaleur sensible avec une diminution de la température entre le point de fusion et la température ambiante. La chaleur latente restante pourrait ensuite être conservée pendant une longue durée à température ambiante sans besoin d'isolation. La libération de cette chaleur latente à la demande par un déclenchement de la cristallisation a récemment gagné en intérêt, avec le développement de nombreuses applications. Une partie d'entre elles sont présentées dans la section suivante.

1.2.2 Applications utilisant la rupture de la surfusion

Plusieurs applications intègrent des micro-capsules de MCP dans du mortier, du ciment ou du plâtre, ce qui génère un degré de surfusion important [5, 26]. La surfusion de ces micro-capsules, comme celle de plus grands volumes (Sunamp Ltd [27]) peut être réduite par l'utilisation d'une large gamme d'agents nucléants plus ou moins efficaces [21]. Cette approche n'a toutefois pas été considérée ici, car elle produit une solidification "passive" (figure 1.2 (a)). Nous nous sommes focalisés sur un déclenchement contrôlé de la solidification (figure 1.2 (b)) dont différentes applications sont présentées dans la figure 1.3.

Une première application bien connue est la "chaufferette réutilisable", dans laquelle un disque métallique permet de déclencher l'ensemencement (figure 1.3 (a)). Plus récemment, une autre application (figure 1.3 (b)) avec un plus gros volume a été développée par Desgrosseilliers (Neothermal Energy Storage) [29,31] pour un stockage de chaleur journalier. Des cristaux qui pouvaient être piégés dans des ressorts, étaient libérés par la mise en mouvement de ceux-ci dans le liquide surfondu (zone bleue). Cela provoquait l'ensemencement et la libération de la chaleur latente. D'autres auteurs ont recherché la conservation à plus long terme de la chaleur issue de panneaux solaires. Dannemand *et al.* [25] ont conçu un prototype composé de 24 modules de 250 L, qui disposaient d'une chambre d'expansion (visible sur la face avant de la figure 1.3 (c)) pour permettre la dilatation du matériau liquide. HM Radiateurs (H.M. Heizkörper GmbH, figure 1.3 (d)) ont également mis au point un équipement pour la production d'eau chaude sanitaire. Le matériau peut alors rester surfondu jusqu'à ce que sa température devienne inférieure à une valeur fixée, ce qui provoque le déclenchement de la cristallisation. Différentes caractéristiques de ces applications sont résumées dans le tableau 1.1.

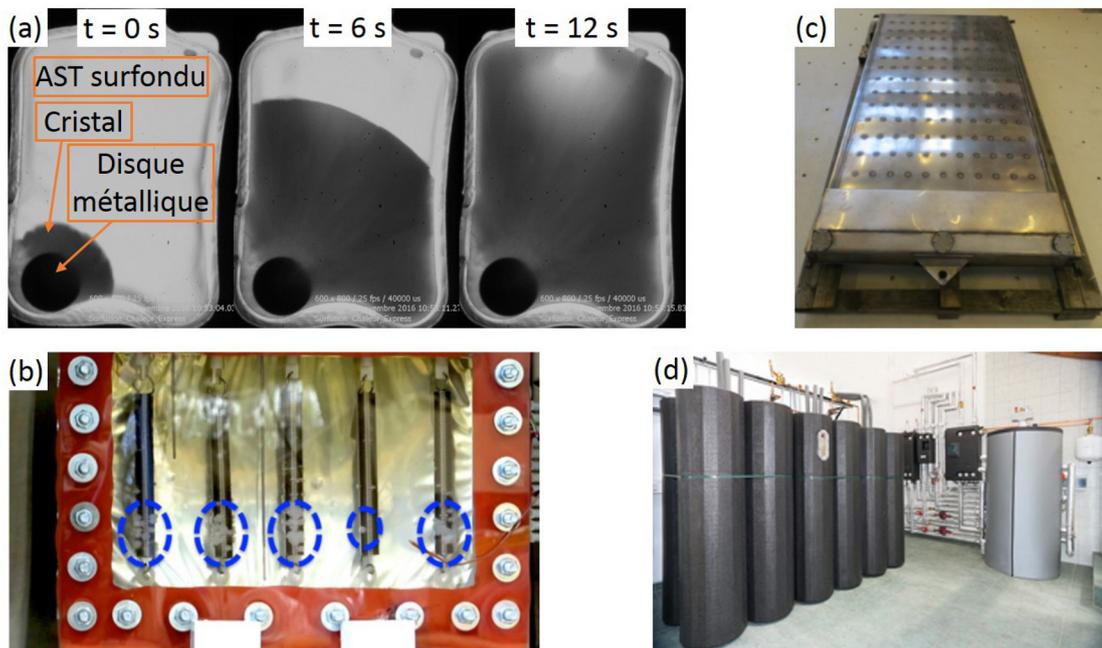


Figure 1.3 – Différentes applications de contrôle de la cristallisation d'un matériau surfondu (a) Progression d'une solidification dans une "chaufferette réutilisable" à différents instants, déclenchée depuis une pièce en métal [28], (b) Système de Desgrossiers [29] utilisant des ressorts pour déclencher la cristallisation (zone bleue) (c) Dispositif de Dannemand *et al.* [25] et (d) Installation de HM Radiateurs [30]

Tableau 1.1 – Caractéristiques des applications, m_{MCP} : Masse de MCP. Le matériau utilisé était l'acétate de sodium trihydraté ($T_F=58\text{ °C}$). **NC** : Non communiqué

Fabricant	m_{MCP} (kg)	Capacité (kWh)	Moyen de déclenchement
(a) Chauffelettes [32]	0,1 à 0,6	0,006	Ensemencement [33]
(b) Desgrossiers [29]	2.4	0,3	Ensemencement
(c) Dannemand <i>et al.</i> [25]	199,5	10	Refroidissement local (évaporation de CO ₂)
(d) HM Radiateurs ¹	35	2	Dispositif (nature : NC) [30]

¹Documentation technique HM Radiateurs

Dans ces applications, l'acétate de sodium trihydraté (AST) a été sélectionné, car il répondait à une grande partie des critères. Ceux-ci peuvent être séparés en 6 catégories [21], dont voici une liste non-exhaustive :

- une stabilité (compatibilité chimique avec son environnement, non inflammable, non toxique, non explosif, faible variation volumique) ;
- une attractivité (disponibilité, faible coût, recyclable) ;
- un grand degré de surfusion ;
- une bonne capacité de stockage (température de fusion adaptée, chaleur latente élevée, haute densité) ;
- une résistance au vieillissement (pas de décomposition, ni de ségrégation ²) ;
- une aptitude à libérer la chaleur (conductivité thermique élevée) ;

1.3 Plan de la thèse

Basé sur ces critères, nous avons, dans le chapitre 2, procédé à la sélection d'un matériau adapté. Cela nous a mené au choix de l'acétate de sodium trihydraté. Une revue bibliographique de l'aptitude de différentes méthodes à réduire le degré de surfusion de cet AST a alors été réalisée. Les travaux qui traitent de son comportement en vieillissement sont également présentés.

Les propriétés de l'AST (températures de fusion et de cristallisation probable, chaleur latente et sensible associées) ont été mesurées et détaillées dans le chapitre 3.

À partir de la revue des différentes méthodes de déclenchement, un banc expérimental original a été développé. Sa présentation fait l'objet du chapitre 4. Ce banc a d'abord permis de quantifier la durée de solidification de l'AST à différents degrés de surfusion (chapitre 5). Le temps de libération de la chaleur a alors été comparé à la théorie, ainsi qu'à un moyen de mesure externe par opacification. La cristallisation a été initiée pour ces essais par ensemencement. Puis, nous nous sommes focalisés dans le chapitre 6 sur le déclenchement de la cristallisation par une méthode moins utilisée dans les applications : les ultrasons.

Le développement d'un moyen de libération de la chaleur latente "à la demande" nécessite aussi une étude préliminaire du comportement en vieillissement de l'AST, dont les résultats sont présentés dans le chapitre 7.

Enfin, une conclusion générale des résultats sera présentée, ainsi qu'une présentation des perspectives pour de futurs travaux.

²Ce que nous appelons décomposition dans ce manuscrit est la séparation de deux espèces (*i.e.* décomposition d'un sel hydraté en sel anhydre et eau). La ségrégation caractérise ici la formation d'un agrégat, par exemple le sel anhydre au fond du récipient.

2 Cristallisation d'un matériau à changement de phase surfondu

2.1 La surfusion	11
2.1.1 Origine du phénomène de surfusion	11
2.1.2 Les paramètres pouvant influencer ce phénomène	12
2.2 Les matériaux à changement de phase (MCP)	17
2.2.1 Les différentes classes de MCP capables d'être en surfusion	17
2.2.2 Motivations du choix de l'acétate de sodium trihydraté	21
2.3 Déclenchement de la cristallisation	27
2.3.1 Théorie de la germination	27
2.3.2 Solidification par contact d'une surface avec le liquide surfondu	33
2.3.3 Déclenchement électrique	39
2.3.4 Déclenchement grâce à un moyen mécanique (choc, ultrasons)	44
2.3.5 Méthodes de suivi du changement de phase	53
2.4 Vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté	59
2.4.1 Les différents modes de vieillissement	59
2.4.2 Vieillissement par cycles thermiques	61
2.4.3 Vieillissement en surfusion	63
2.5 Problématique de la thèse	67

Dans un premier temps, nous expliquerons le phénomène de surfusion. Nous détaillerons ensuite les différentes solutions permettant sa rupture par cristallisation. Il résulte de cette cristallisation une plus grande stabilité thermodynamique du système, qui relâche de l'énergie sous forme de chaleur latente. Une majeure partie des résultats qui sont présentés dans ce chapitre sont issus d'un article de revue

bibliographique réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse [21]. Nous présenterons également l'évolution des propriétés des Matériaux à Changement de Phase (MCP) dans le temps, pouvant induire une dégradation de leur capacité de stockage.

2.1 La surfusion

2.1.1 Origine du phénomène de surfusion

Le phénomène de surfusion définit un état métastable dans lequel le matériau peut rester liquide en dessous de son point de fusion. Il s'agit d'un processus stochastique, puisqu'un même échantillon ne cristallise pas toujours à la même température [34]. La répétition d'essais de solidification spontanée au refroidissement permet cependant de modéliser une loi de probabilité de ce phénomène. Nous obtenons alors une température probable de cristallisation T_C . Cette surfusion se quantifie grâce au degré de surfusion ΔT qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés sous certaines conditions. Cette valeur se calcule grâce à l'équation 2.1

$$\Delta T = T_F - T_C \quad (2.1)$$

avec T_F et T_C respectivement les températures de fusion et de cristallisation (°C).

Dans la littérature, plusieurs méthodes existent pour déterminer les températures de fusion et de cristallisation. Dans notre étude réalisée avec différents équipements de calorimétrie, nous avons choisi de considérer pour les corps purs, la température marquant le début du processus (*onset* en anglais) de fusion ou cristallisation. Pour les espèces en solution, la température de fusion est mesurée par une autre méthode basée sur les travaux de Clause *et al.* [35]. En effet, ces matériaux ont souvent un pic endothermique plus évasé, qui rend plus difficile la détermination de l'*onset*. Il convient alors de calculer la température de fusion grâce à plusieurs essais menés à des vitesses de chauffe différentes [36].

La surfusion, ou sursaturation, s'explique souvent par un arrangement cristallin non périodique qui limite sa propagation à longue distance et empêche la cristallisation du matériau à l'échelle macroscopique. Un exemple est donné dans la figure 2.1 pour une solution d'acétate de sodium trihydraté (AST), observée au Microscope Électronique à Balayage (MEB) par Machida *et al.* [37].

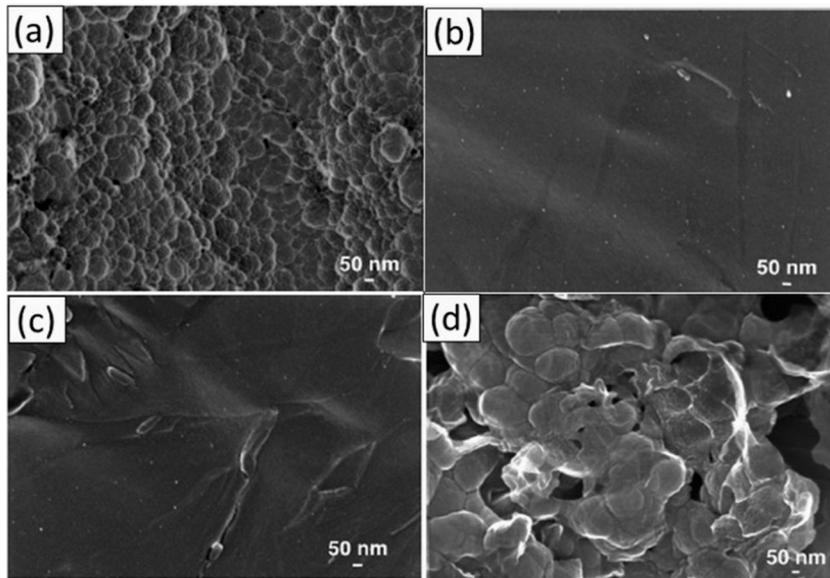


Figure 2.1 – Images au microscope électronique à balayage d’un mélange [$w_{AS} = 0,54$, $T_F \approx 56$ °C] sous différentes conditions : (a) Cristallisé à 20 °C ; (b) Surfondue à 20 °C ; (c) Surfondue à 0 °C ; (d) Surfondue à -10 °C. Adapté de [37]

La figure 2.1 (a) présente un échantillon cristallisé d’AST composé de groupes de cristaux ordonnés de faible taille (10-20 nm de diamètre) à l’intérieur d’agrégats plus gros, jusqu’à 100-200 nm. Les figures 2.1 (b) à (d) correspondent aux répliques, sur des substrats de carbone, d’échantillons vitrifiés après avoir été maintenus en état de surfusion à différentes températures (20 ; 0 et -10 °C). Lorsque les échantillons sont restés en surfusion à une température de 20 °C ($\Delta T = 38$ °C, figure 2.1 (b)) ou même de 0 °C ($\Delta T = 58$ °C, figure 2.1 (c)), ils ne présentent pas d’agrégats. Il faut attendre un refroidissement jusqu’à -10 °C ($\Delta T = 68$ °C, figure 2.1 (d)) pour que la matière commence à s’organiser en agrégats (100-200 nm). Dans un matériau surfondu, les auteurs déduisent alors que ces agrégats ne sont pas capables de se réorganiser, ou que leur réorganisation est extrêmement lente. La lenteur de cette réorganisation dépend souvent de plusieurs facteurs.

2.1.2 Les paramètres pouvant influencer ce phénomène

2.1.2.1 Influence du volume de matériau à changement de phase

La taille de l’échantillon a un impact non négligeable sur la surfusion du matériau. Ainsi, Adachi *et al.* [38] observent une augmentation du degré de surfusion de l’érythritol de 48 à 78 °C lorsque le volume de l’échantillon est réduit de 16 cm³ à 0,025 cm³. Le type de cristallisation évolue aussi suite à cette réduction. La cristallisation se produit spontanément de manière hétérogène à grande échelle, avec l’apparition de la nucléation

d'un solide à partir de surfaces (impuretés, parois du récipient). Lorsque la dimension de l'échantillon est plus faible, la nucléation apparaît de manière homogène dans le volume. Cette cristallisation spontanée homogène sera moins probable, et demandera une température plus faible pour apparaître. La réduction du volume limite, de ce fait, le nombre d'impuretés présentes, donc le nombre de sites de germination éventuels, ce qui est défavorable à l'apparition du solide. Un phénomène identique est observé pour les métaux, où le degré de surfusion augmente d'un facteur 3 lorsque le volume diminue de l'échelle du mm^3 au μm^3 [39]. Dumas [40] a évalué la surfusion de nombreux polymères, et constate par exemple pour le benzène un changement de surfusion de $19,5\text{ }^\circ\text{C}$ à $71,5\text{ }^\circ\text{C}$ lorsqu'il diminue le volume de 1 cm^3 à quelques μm^3 .

Le phénomène inverse est aussi vérifié, puisque la solidification est facilitée lorsque les dimensions du récipient sont augmentées. Dannemand *et al.* [41] ont ainsi mesuré la probabilité de solidification spontanée d'un volume de 250 L d'acétate de sodium trihydraté répartis entre 10 réservoirs en acier. Après une chauffe et une fusion du MCP à $87\text{ }^\circ\text{C}$, chaque réservoir est refroidi jusqu'à la température souhaitée et laissé en surfusion pendant 3 jours puis solidifié. Les auteurs répètent alors ce cycle entre cinq et sept fois pour chaque récipient. Ils constatent alors qu'un grand volume présente un risque de cristallisation spontanée au cours des 3 jours. Ainsi, 58% des essais présentent une solidification spontanée après 3 jours passés à une température de $13\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 45\text{ }^\circ\text{C}$). Par ailleurs, lorsque la température est augmentée jusqu'à $35\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 23\text{ }^\circ\text{C}$), 73 % des récipients restent surfondus.

L'utilisation d'un volume unique de plusieurs dizaines de litres doit ainsi être évitée dans le développement d'applications qui recherchent un stockage à plus long terme. En effet, un tel volume présente de nombreux sites de germination, ce qui facilite la cristallisation et risque de libérer la totalité de l'énergie stockée dès que celle-ci est amorcée. Il devient alors nécessaire de compartimenter ce stockage. Les meilleures solutions dans ce domaine restent les procédés d'encapsulation ou d'émulsions. Le matériau est divisé en portions microscopiques, où la surface est augmentée et les échanges améliorés, comme étudié par Günther *et al.* [42]. Chaque capsule dispose alors d'un nombre réduit d'impuretés, ce qui limite la solidification et accentue le degré de surfusion.

Lorsque la masse de matériau est suffisamment faible, un nouveau phénomène peut apparaître, notamment lors de cycles thermiques imposés. En raison du faible nombre d'impuretés, la cristallisation n'est pas possible à moins d'une grande surfusion, donc une diminution de la température. Cependant, cette température plus basse de l'échantillon augmente aussi sa viscosité, jusqu'à générer un solide amorphe.

Il faut alors attendre que le matériau soit à nouveau chauffé pour permettre la libération de l'énergie stockée, un phénomène que l'on retrouve sous le nom de cristallisation froide. Nakano *et al.* [43] montrent ainsi qu'une masse de 4,5 g d'érythritol peut cristalliser lors du refroidissement ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), à environ $24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une masse de 3,5 g, quant à elle, demeure surfondue lors du refroidissement jusqu'à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et ne cristallise qu'à la remontée en température qui suit, autour de $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.2.2 Influence de l'état de surface des parois

L'état des surfaces qui entourent le MCP joue également un rôle sur son degré de surfusion. Schüllli *et al.* [44] ont ainsi montré que la structure cristalline du conteneur avait une influence directe sur la surfusion du liquide à proximité des parois. La rugosité est également importante, comme le constatent Faucheux *et al.* [45] où une surface d'aluminium finement travaillée permet d'augmenter la surfusion de l'eau. Sakurai *et al.* [46] vérifient aussi de tels résultats pour une plaque d'argent plongée dans une solution d'acétate de sodium trihydraté. Une plus faible rugosité augmentait en effet le temps pendant lequel le matériau pouvait demeurer surfondu, comme illustré par la figure 2.2.

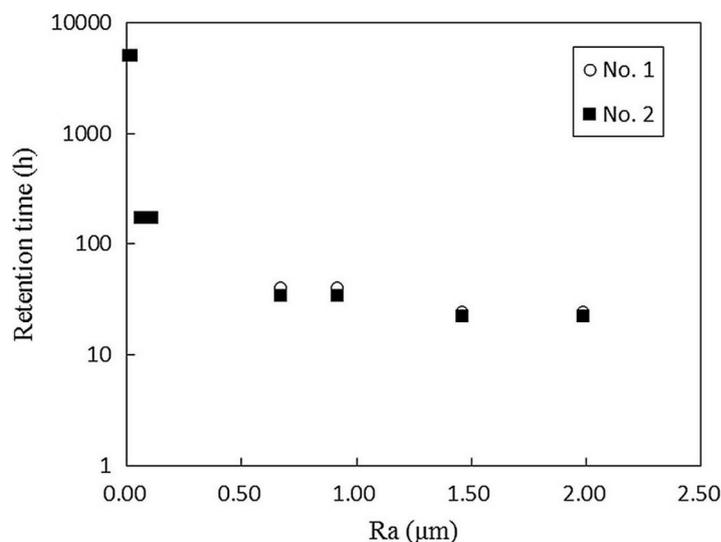


Figure 2.2 – Temps de maintien de la surfusion de solutions d'acétate de sodium en fonction de la rugosité Ra à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'expérience a été répétée deux fois [46].

Le matériau pouvait ainsi rester surfondu 170 h pour une rugosité d'environ $0,06\text{ }\mu\text{m}$, alors qu'il cristallisait après 20h lorsque la rugosité atteignait $2\text{ }\mu\text{m}$. De fait, ces résultats montrent qu'il est possible d'augmenter la surfusion par la diminution de la taille des rugosités présentes sur d'éventuelles parois. Une cavité de grande taille

pourrait piéger des cristaux lors de la fusion du matériau, qui pourraient ensuite être relâchés dans le liquide surfondu pour initier la cristallisation [33].

2.1.2.3 Influence de l'histoire thermique

L'historique thermique d'un matériau peut avoir un impact sur la surfusion. Ainsi, Wada *et al.* [47, 48] ont étudié l'impact de la température, de la concentration en sel et du temps de maintien sur la probabilité de solidification de l'acétate de sodium trihydraté (AST). Ils constatent qu'une température de chauffe plus élevée réduirait la probabilité de cristalliser le matériau par la suite et faciliterait sa surfusion. Ainsi, sa probabilité de solidification devient nulle (maintien de la surfusion) après qu'il ait été chauffé à une température supérieure à 80 °C.

Le temps passé à une température élevée favorise aussi la surfusion, dès lors que la solidification spontanée n'apparaissait plus après un maintien pendant une dizaine d'heures à 83 °C. Cela pourrait être dû à une diminution du nombre d'agrégats d'AST capable de favoriser la cristallisation au refroidissement (passivation), une hypothèse soutenue par Johansen *et al.* [49]. Un phénomène similaire a été observé sur les acides gras par Noël *et al.* [50] avec le réarrangement moléculaire du matériau dans une forme différente à partir d'une certaine température de chauffe, ce qui le rend moins favorable à l'apparition d'une solidification par la suite.

L'influence d'un temps préliminaire passé sous forme solide à 20 °C a aussi été analysée par Wada [48]. Il est ainsi possible d'assurer la surfusion d'un échantillon d'AST laissé 0,5 heures à 20 °C, en le chauffant à 80 °C. Si le temps passé à 20 °C est augmenté jusqu'à 96 heures, il faut alors le chauffer jusqu'à 93 °C pour garantir sa surfusion, puis cette température reste constante même si le temps est allongé jusqu'à 500 heures. De plus, lorsqu'on diminue la température du matériau solide jusqu'à -20 °C et qu'on la maintient pendant 96 heures, il suffit de le réchauffer jusqu'à 83 °C pour le mettre dans un état de surfusion stable. Un temps de maintien ou une température plus basse nécessitera de moins chauffer le matériau pour le garder surfondu ensuite. Nous pourrions alors supposer qu'un temps plus long passé sous forme solide et à surfusion plus faible augmenterait le nombre de sites de germination. Il pourrait alors être plus facile de déclencher la solidification d'un échantillon resté au moins 96 heures à 20 °C.

2.1.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement

Un autre paramètre déterminant est la vitesse de refroidissement. En effet, la surfusion peut être considérée comme un retard à la cristallisation [51] donc un

refroidissement plus lent laisse plus de temps au matériau pour se réorganiser. Cette vitesse au cours du refroidissement est exprimée par l'équation 2.2 :

$$R = \frac{T_{finale} - T_{initiale}}{t_{final} - t_{initial}} \quad (2.2)$$

avec $T_{initiale}$ et T_{finale} les températures respectivement à l'instant initial et final du refroidissement. Certaines études comme celle de Zhang *et al.* [52] sur un octadécane ($C_{18}H_{38}$) montrent une diminution de la surfusion lorsque le matériau est refroidi plus lentement. Mollova *et al.* [53] ont mené d'autres essais sur le polyamide 11. Les auteurs observent que sa surfusion est multipliée par un facteur 6 (de 15 °C à 90 °C) lorsque la vitesse de refroidissement est augmentée de 0.01 °C.s⁻¹ à 300 °C.s⁻¹, comme illustré par la figure 2.3. Pour obtenir des vitesses de refroidissement supérieures à 20 °C.min⁻¹, la méthode de FSC (de l'anglais *Fast Scanning Chip Calorimetry*) a été utilisée plutôt que la DSC (pour *Differential Scanning Calorimetry* ou calorimétrie différentielle à balayage) dont le système a été optimisé pour permettre l'application de vitesses de refroidissement plus importantes [54].

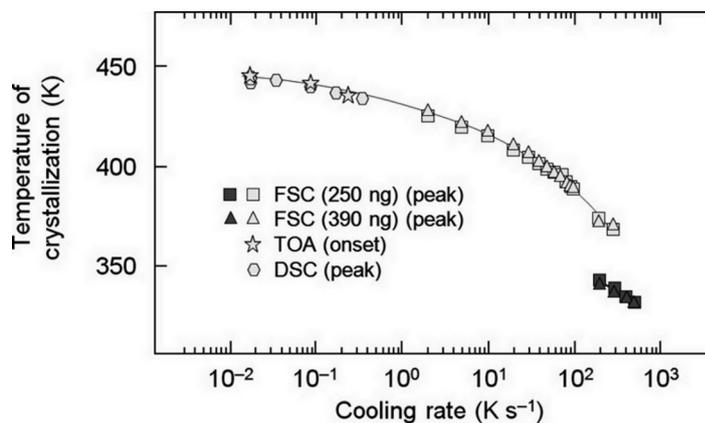


Figure 2.3 – Température de cristallisation d'un polyamide 11 en fonction de la vitesse de refroidissement [53]

Si le matériau est refroidi suffisamment vite, sa viscosité augmente rapidement et les molécules n'ont pas le temps de s'agréger pour former un cristal. Ce phénomène a notamment été étudié par Puupponen *et al.* [55] pour des échantillons de 10 à 20 g d'érythritol et de d-Mannitol. Lorsque le refroidissement atteint 20 °C.min⁻¹, la cristallisation n'a plus le temps de se produire lors de la descente en température et le matériau devient amorphe sans avoir libéré sa chaleur latente. Ce phénomène de surfusion que nous venons de décrire peut apparaître de manière plus ou moins importante dans de nombreux MCP.

2.2 Les matériaux à changement de phase (MCP)

2.2.1 Les différentes classes de MCP capables d'être en surfusion

La classification de ces MCP, illustrée dans la figure 2.4, a été réalisée par Abhat [56] et complétée ensuite par Zalba *et al.* [57]. Chaque classe possède des caractéristiques qui lui sont propres. Puisque notre étude porte sur la surfusion, nous nous sommes concentrés sur le stockage avec changement de phase solide ↔ liquide. Elle concerne donc des matériaux organiques comme les paraffines, les acides gras, les alcools de sucre, ou inorganiques comme les sels hydratés.

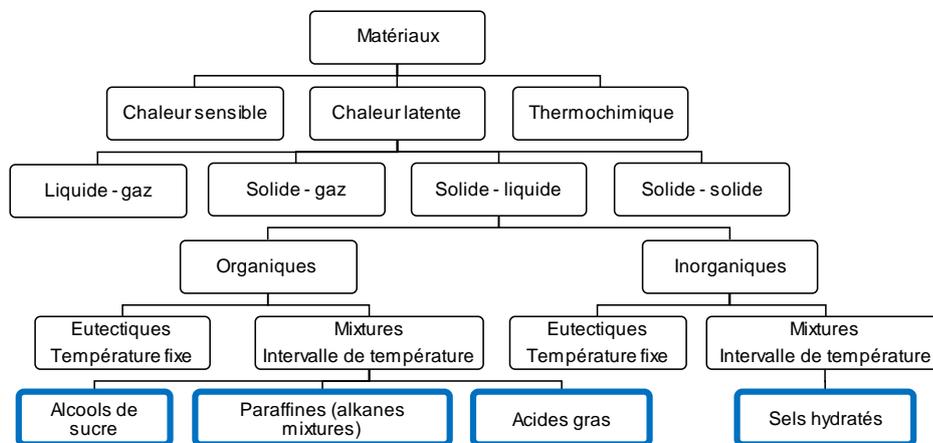


Figure 2.4 – Classification des matériaux utilisés en stockage thermique [57]

Afin d'identifier le matériau adapté, nous avons étudié les propriétés de ces différentes classes de matériaux. Nous avons d'abord recherché, dans les différentes bases de données [12, 57–59], les propriétés des sels hydratés (65 matériaux différents), des paraffines (40 matériaux respectant la formulation C_nH_{2n+2} avec n variant de 10 à 100), des alcools de sucre (29 matériaux différents) et des acides gras (11 matériaux différents). Ce que nous appelons "valeur" correspond à la valeur moyenne d'une propriété en considérant l'ensemble des matériaux d'une même classe. Les différentes propriétés, ainsi que leurs valeurs maximales et minimales parmi les 4 classes sont listées ci-dessous :

- la température de fusion, de 37 à 144 °C ;
- le degré de surfusion, de 0 à 72 °C ;
- la masse volumique ρ du solide, de 0,8 à 1,7 g.cm³ ;
- la conductivité thermique du solide, de 0,13 à 1,07 W.m⁻¹.K⁻¹ ;
- la chaleur latente de fusion volumique, de 180 à 370 MJ.m⁻³ ;

- la chaleur spécifique du MCP solide, de 1,32 à 2,09 J.g⁻¹.K⁻¹.

Les propriétés du liquide n'ont pas été considérées à cause du manque de données disponibles (notamment pour les paraffines) nécessaires à une comparaison. Il est alors possible de comparer les propriétés des différentes classes entre elles (figure 2.5). Pour en faciliter la compréhension, le maximum des 4 valeurs a été fixé à 1 et le minimum à 0. Les valeurs intermédiaires sont calculées en utilisant l'équation 2.3

$$\text{valeur}(\%) = \frac{\text{valeur} - \text{minimum}}{\text{maximum} - \text{minimum}} \times 100 \quad (2.3)$$

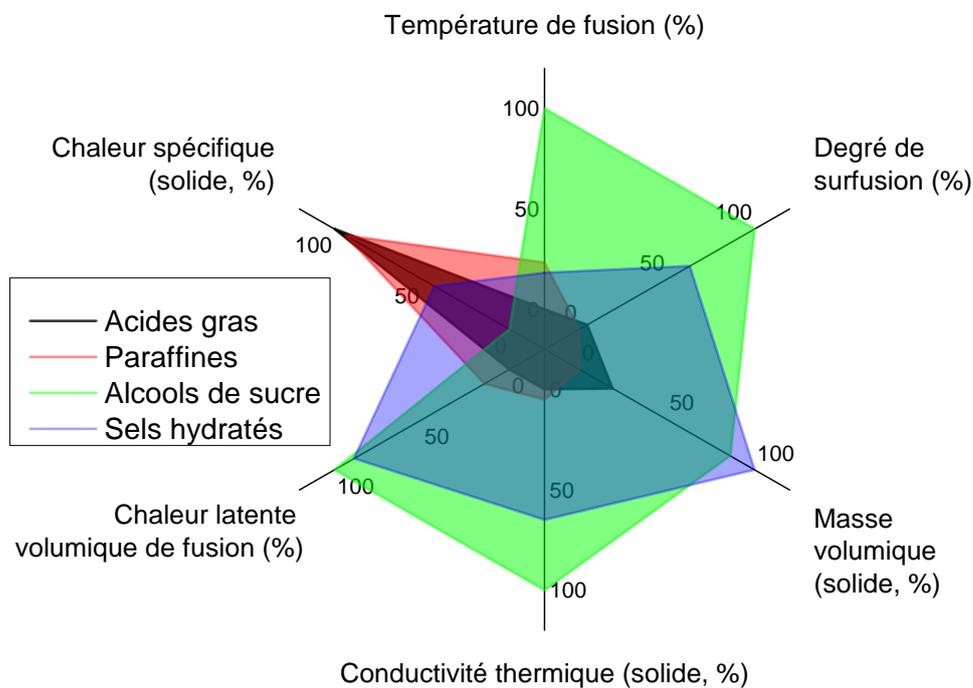


Figure 2.5 – Propriétés des classes de matériaux capables de présenter une surfusion [21]

Sur la figure 2.5, deux groupes de matériaux apparaissent. D'une part, les sels hydratés et les alcools de sucre, qui sont de bons candidats pour un stockage de chaleur à long terme sous forme surfondue. Ces matériaux, qui couvrent une large gamme de températures de fusion, peuvent donc s'adapter à différentes applications. De plus, ils ont une chaleur latente volumique élevée, mais aussi massique grâce à leur masse volumique élevée. Ils ont par ailleurs un grand degré de surfusion, ce qui permettrait une libération de l'énergie sur une large gamme de températures. Leur conductivité thermique est également importante, ce qui leur permettrait de libérer l'énergie plus rapidement que les autres classes de MCP. Pour finir, la chaleur

spécifique est vue comme un surplus d'énergie à court terme, lorsque l'énergie est libérée dès que la température devient inférieure au liquidus ($T = T_F$). Pour le stockage à long terme dans un matériau surfondu, comme dans notre cas, la température de cristallisation est très différente du liquidus (plusieurs dizaines de degrés). Une chaleur spécifique élevée deviendrait alors un inconvénient puisqu'elle représenterait aussi une quantité importante d'énergie à fournir au matériau pour lui permettre de remonter jusqu'au liquidus.

Les tableaux 2.1 et 2.2 présentent les sels hydratés et les alcools de sucre dont une grande surfusion ($\Delta T > 5$ °C) est mesurée dans la littérature, justifiant une étude sur le déclenchement de la cristallisation. Ils ont également une chaleur latente supérieure à 150 J.g⁻¹. De plus, ces matériaux ont une température de fusion proche de celles habituellement utilisées dans différents secteurs. Dans l'automobile, Jankowski [12] envisage l'emploi de MCP pour de nombreux éléments du véhicule, avec des températures qui peuvent être inférieures à 100 °C (choix des sels hydratés), ou entre 100 et 200 °C (choix des alcools de sucre). Pour le refroidissement de l'enveloppe des bâtiments, les températures de fusion généralement considérées varient entre 15 et 30 °C [60]. Des températures plus importantes peuvent toutefois être atteintes dans le cas d'installations particulières comme les murs solaires, jusqu'à 70 °C comme au LGCgE [61–63] ce qui justifie pleinement l'utilisation de sels hydratés. De même, un MCP qui serait utilisé pour le stockage d'eau chaude sanitaire doit avoir une température de fusion généralement située entre 60 et 80 °C [64], et les sels hydratés deviennent dans ce cas intéressants. Ces tableaux donnent donc une vue d'ensemble de leurs propriétés thermiques et de surfusion, mesurées à l'aide d'un calorimètre ou d'un appareil de DSC, ce qui facilite le choix du MCP adapté à chaque application.

Les sels hydratés ont une température de fusion entre 8 et 123 °C et des degrés de surfusion jusqu'à 100 °C. Ces matériaux sont généralement peu coûteux et facilement disponibles. Cependant, ils ont aussi des inconvénients, comme la corrosion de certains métaux ou la ségrégation (par dissociation du sel et de l'eau), qui provoque une chute de leur capacité de stockage [65]. Kong *et al.* [66] ont ainsi observé une chute de la valeur de chaleur latente d'un acétate de sodium trihydraté après plusieurs jours passés en surfusion. Leurs propriétés sont détaillées dans le tableau 2.1.

Pour un stockage à long terme, le matériau doit également pouvoir rester surfondu à la température ambiante que nous pouvons supposer être entre 15 et 25 °C. L'énergie latente pourrait alors être stockée pendant un temps très long, sans qu'il y ait besoin d'isoler thermiquement le système. Les matériaux ayant cette faculté sont identifiés en gras, ce qui nous aidera à choisir le matériau le plus adapté à notre cas.

Tableau 2.1 – Liste des sels hydratés pouvant présenter de la surfusion, adapté de [21]. **NC** : Non Communiqué. *R* : vitesse de refroidissement (°C.min⁻¹)

Nom (formule)	T_F (°C)	L (J.g ⁻¹)	ΔT (°C)	R (°C.min ⁻¹)	$m_{testée}$ (mg)	Réf.
Chlorate de lithium trihydraté (LiClO ₃ .3H ₂ O)	8	253	2-8	NC	NC	[57, 67]
Fluorure de potassium tétrahydraté (KF.4H₂O)	18,5	231	20	0,2	12	[68, 69]
Nitrate de manganèse(II) hexahydraté (Mn(NO₃)₂.6H₂O)	25	128	18	5	10	[70]
Chlorure de calcium hexahydraté (CaCl₂.6H₂O)	29	191	31	0,2	12	[69]
Nitrate de lithium trihydraté (LiNO₃.3H₂O)	29	231	37	10	10-12	[68, 71]
Sulfate de sodium decahydraté (Na₂SO₄.10H₂O)	32	186	20	NC	80000	[68, 72]
Bromure de calcium hexahydraté (CaBr₂.6H₂O)	34	115	60	NC	NC	[68]
Hydrogénophosphate de sodium dodecahydraté (Na₂HPO₄.12H₂O)	35	280	20	NC	NC	[68, 73]
Nitrate de calcium tétrahydraté (Ca(NO₃)₂.4H₂O)	47	153	70	NC	NC	[74, 75]
Thiosulfate de sodium pentahydraté (Na₂S₂O₃.5H₂O)	48	201	65	NC	NC	[68]
Acétate de sodium trihydraté (CH₃COONa.3H₂O)	58	226	72	0,2	12	[68, 69]
Phosphate de sodium dodecahydraté (Na₃PO₄.12H₂O)	65	190	35	NC	50000	[74, 76]
Pyrophosphate de sodium decahydraté (Na₄P₂O₇.10H₂O)	70	184	70	NC	NC	[57, 68]
Sulfure d'aluminium octadecahydraté (Al₂(SO₄)₃.18H₂O)	88	219	27	NC	NC	[77, 78]
Nitrate de magnésium hexahydraté (Mg(NO₃)₂.6H₂O)	90	163	70	NC	NC	[68]
Perchlorate de lithium trihydraté (LiClO₄.3H₂O)	96	311	14	2	33,8	[79]
Hydroxyde de lithium monohydraté (LiOH.3H₂O)	108	378	8,4	2	30	[79]
Chlorure de magnésium hexahydraté (MgCl₂.6H₂O)	117	169	20	NC	80000	[68, 72]
Sulfate de zinc ammonium hexahydraté ((NH₄)₂Zn(SO₄)₂.6H₂O)	123	222	86	2	41,6	[79]

Ensuite, les alcools de sucre ($C_nH_{2n+2}O_n$) ont souvent un point de fusion plus élevé, une chaleur latente de fusion plus importante que les sels hydratés. Ces matériaux ont également un grand degré de surfusion, pouvant atteindre 150 °C. À une telle température, le matériau devient souvent amorphe à cause de sa grande viscosité, ce qui bloque le mouvement des atomes et empêche la cristallisation [55]. La libération de l'énergie latente n'apparaît donc pas spontanément au refroidissement et le pilotage devient alors nécessaire. Leurs propriétés thermiques et de surfusion sont données dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Liste des alcools de sucre pouvant présenter de la surfusion, adapté de [21]. **NC** : Non Communiqué. *R* : vitesse de refroidissement (°C.min⁻¹)

Nom (formule)	T_F (°C)	L (J.g ⁻¹)	ΔT (°C)	R (°C.min ⁻¹)	$m_{testée}$ (mg)	Réf.
d-Threitol (C₄H₁₀O₄)	86	219	64-71	2-20	7-9	[80]
Xylitol (C₅H₁₂O₅)	92	249	> 70	0,5	2000	[81]
Sorbitol (C ₆ H ₁₄ O ₆)	93	174	> 63	2	15	[79]
Adonitol (C ₅ H ₁₂ O ₅)	102	220	26	5	5-10	[82]
d-Arabitol (C ₅ H ₁₂ O ₅)	103	255	28	5	5-10	[82]
Resorcinol (C₆H₆O₂)	111	180	63,8	2	NC	[83, 84]
Érythritol (C₄H₁₀O₄)	118	336	100	0,5	0,03-20	[38]
Mannitol (C ₆ H ₁₄ O ₆)	166	316	54	10	10	[85, 86]
Galacticol (C ₆ H ₁₄ O ₆)	180	246	78	1	6	[87]

2.2.2 Motivations du choix de l'acétate de sodium trihydraté

Pour répondre aux objectifs de cette thèse, il a été recherché un matériau qui représentait le meilleur candidat pour un stockage à plus ou moins long-terme (d'un jour à plusieurs mois) sous forme surfondu. Le matériau doit avoir une température de fusion supérieure à la température ambiante de son environnement, afin de garantir qu'il soit surfondu au moment où la libération d'énergie latente serait souhaitée. La température de fusion devra donc dépasser la température ambiante (entre 15 et 25 °C) et le degré de surfusion doit être tel que la température de solidification soit inférieure à cette même température ambiante. Le matériau devra aussi avoir une chaleur latente élevée, généralement supérieure à 150 J.g⁻¹, afin de rendre le processus attractif. Parmi les matériaux qui répondaient à ces critères, l'acétate de sodium trihydraté (AST) a été choisi. Ce sel hydraté est un bon candidat au stockage d'énergie latente à long terme, notamment grâce à ses propriétés thermiques, qui ont

été précisées ci-dessous. De plus, ce matériau n'est pas toxique et est souvent utilisé comme additif alimentaire. Puisqu'il représente un déchet de l'industrie qui utilise l'acétate anhydride pour la synthèse organique, il est donc disponible en grande quantité et à faible coût [88]. Ainsi l'utilisation de l'AST a déjà pu trouver des applications (*cf.* section 1.2.2) comme par exemple le développement de "chaufferettes réutilisables" [33, 89] mais aussi à plus grande échelle le stockage d'eau chaude provenant de panneaux solaires [90–92]. C'est pourquoi plusieurs solutions pour répondre aux inconvénients qu'il peut présenter ont déjà été testées dans la littérature. Les moyens de déclenchement de la solidification ont été étudiés, que ce soit en utilisant des agents nucléants, un ensemencement ou des moyens électriques voire mécaniques [21]. Des études approfondies des propriétés de l'AST ont été réalisées en détail par de nombreux auteurs, ce qui nous donne de nombreux points de comparaison pour évaluer les performances de notre échantillon. Ces sels hydratés peuvent corroder les métaux, dont l'impact a été quantifié à la fin de ce chapitre. De même, des moyens d'atténuation du vieillissement ont déjà été évalués par de nombreux auteurs, en ajoutant de l'eau [66] ou des agents texturants [73, 93]. Cela peut nous amener à avoir des éléments de comparaison intéressants. La suite de ce chapitre se focalisera donc sur les résultats obtenus pour ce matériau.

2.2.2.1 Son diagramme de phase

Cet acétate de sodium trihydraté ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) fait partie des sels hydratés. Il a une composition, dans sa forme stable, de $w_{AS} = 0,603$, soit 60,3 % massique d'acétate de sodium (CH_3COONa) et 39,7 % massique d'eau (H_2O). Ses propriétés, comme la température de fusion et de cristallisation, sont fortement dépendantes de sa concentration en eau, comme illustré dans la figure 2.6.

Ainsi, à partir de cette concentration brute ($w_{AS} = 0,603$), le matériau va fondre à la température données par les courbes vertes et violettes, basées sur les données de Green [95] et de Sidgwick [96]. Ma *et al.* [97] ont proposé une approximation par un polynôme de degré 3 (équation 3.2) de cette courbe, qui s'applique à une concentration w_{AS} comprise entre 0,233 et 0,58.

$$T_{\text{liquidus}}(w_{AS}) = -244,30 + 1459,94 \times w_{AS} - 2411,95 \times w_{AS}^2 + 1368,44 \times w_{AS}^3 \quad (2.4)$$

La température de fusion a ensuite été considérée constante à 58 °C pour $w_{AS} \in [0,58 ; 0,603]$.

La courbe couleur bordeaux correspond au comportement de l'acétate de sodium métastable obtenue lors d'une chauffe à plus de 77 °C d'un échantillon trihydraté

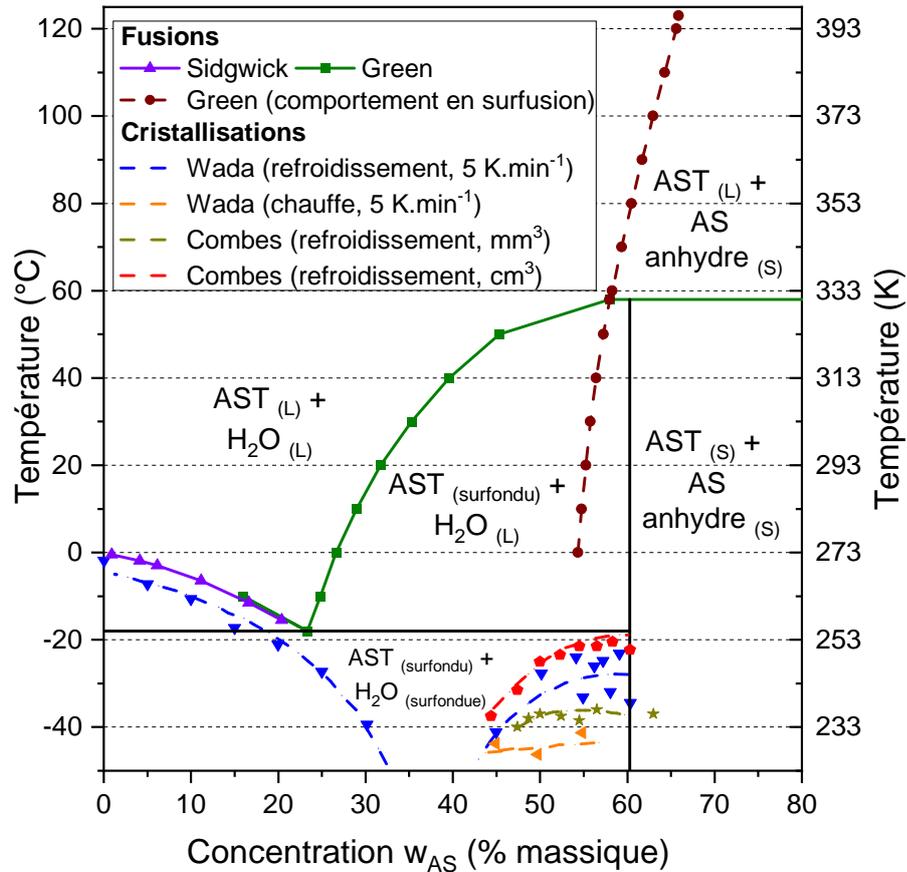


Figure 2.6 – Diagramme de phase H₂O-AS (Acétate de sodium), adapté de Wada *et al.* [94]

($w_{AS} = 0,603$, courbe noire sur la figure 2.6), basé sur les résultats de Green [95]. Le matériau va ensuite cristalliser à une température variable en fonction de différents paramètres. D'abord, un volume d'échantillon plus faible aura tendance à diminuer le nombre de sites de germination, donc à baisser la température de cristallisation, à l'image des comportements présentés dans la section 2.1.2.1. Ainsi, il sera plus difficile de solidifier un échantillon de la taille du mm³ (courbe jaune) qu'un autre échantillon de la taille du cm³ (courbe rouge) d'après Combes [65]. Par ailleurs, un échantillon refroidi plus vite va cristalliser à plus basse température, comme détaillé dans la section 2.1.2.4. Un échantillon refroidi à 5 °C.min⁻¹ [94] peut ainsi présenter un degré de surfusion de 90 °C avant de cristalliser spontanément (courbe bleue). Pour un refroidissement plus rapide (1000 °C.min⁻¹), la cristallisation spontanée n'a pas le temps de se produire avant qu'une température trop basse ne rende le matériau amorphe. L'énergie latente est alors conservée jusqu'à ce que le matériau soit réchauffé et que l'agrégation des molécules permette la cristallisation (courbe orange). De même,

lors d'une augmentation de la concentration en eau (passage d'une fraction d'acétate de sodium w_{AS} de 0,603 à 0,45), la température de cristallisation sera également abaissée. Afin de favoriser cette surfusion, nous chercherons dans la suite de ces travaux à augmenter la concentration en eau.

Nous pourrions alors obtenir un degré de surfusion importante, l'un des plus élevés parmi les sels hydratés présentés dans le tableau 2.1, ce qui en fait un matériau privilégié pour le stockage "longue durée" d'énergie thermique. Il serait alors possible de conserver la chaleur latente dans un matériau surfondu à température ambiante, sans besoin d'isolation thermique.

2.2.2.2 Ses propriétés de stockage thermique

Afin de permettre un bon stockage thermique, le premier point clé est le choix d'une température de fusion T_F adaptée. Ce sera en effet la température à laquelle s'effectueront les échanges. Celle de l'acétate de sodium trihydraté brut (58 °C) convient pour de nombreuses applications, que ce soit dans le bâtiment (fourniture d'eau chaude sanitaire ou chauffage de bâtiment, déjà présentées dans la section 1.2.2) ou dans l'automobile (augmentation de la température du moteur au démarrage pour améliorer la combustion [12]). Lorsque la concentration est plus importante en eau, la température de fusion correspond au liquidus (courbe verte).

Une autre propriété importante est l'enthalpie de changement d'état L , qui s'exprime en J.kg^{-1} et représente l'énergie libérée lors du changement d'état. Elle doit donc être la plus élevée possible pour garantir un stockage performant. Pour notre matériau, elle est évaluée entre 226 [68] et 264 J.g^{-1} [57]. Elle est ainsi l'une des valeurs les plus importantes parmi celles des matériaux surfondus à température ambiante présentés dans le tableau 2.1. Cette chaleur latente dépend largement de la concentration du matériau et peut être exprimée par l'équation 2.5 [98], valide pour une fraction massique w_{AS} entre 0,453 et 0,603 avec un intervalle de confiance de $\pm 5\%$.

$$L = -4,62 \times 10^5 + 1,18 \times 10^6 \times w_{AS} \quad (2.5)$$

La masse volumique du matériau solide est d'environ $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ entre 10 et 40 °C et celle du liquide est située entre $1,25$ et $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ à une température comprise entre 60 et 90 °C d'après les mesures de Inaba et de Lane [68, 99]. Cette valeur dépend aussi de la concentration d'après Dannemand *et al.* [100] et l'équation 2.6 présente son évolution pour un surplus d'eau ($0,52 < w_{SA} < 0,58$) et la température T comprise

entre 20 et 80 °C.

$$\rho_{\text{liquide (surfondu)}} = -7,581 \times T - 4,6340 \times 10^{-3} \times w_{AS} + 1,5218 \quad (2.6)$$

Il serait possible que les auteurs n'aient pas réussi à maintenir le matériau brut ($w_{SA} = 0,603$) en surfusion, ce qui expliquerait l'absence de valeur à plus haute concentration d'acétate de sodium. Cela serait alors un argument supplémentaire à la nécessité d'un ajout d'eau pour favoriser la surfusion. Pour une application, l'objectif est de stocker le maximum d'énergie dans un volume donné. Ainsi, en prenant le paramètre le plus dimensionnant ($\rho=1250 \text{ kg.m}^{-3}$ et $L=226 \text{ J.g}^{-1}$), notre matériau serait capable de stocker une chaleur latente volumique d'au moins $282,5 \text{ MJ.m}^{-3}$.

La chaleur spécifique C_p est d'environ $3 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans le liquide, et de $2,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans le solide, d'après les mesures d'Araki *et al.* [98]. Cette propriété est par ailleurs dépendante de la température et de la concentration, comme illustré dans les figures 2.7 et 2.8.

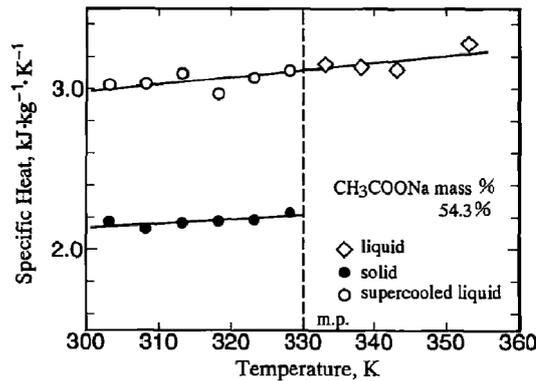


Figure 2.7 – Chaleur spécifique ($w_{AS} = 0,543$) [98]

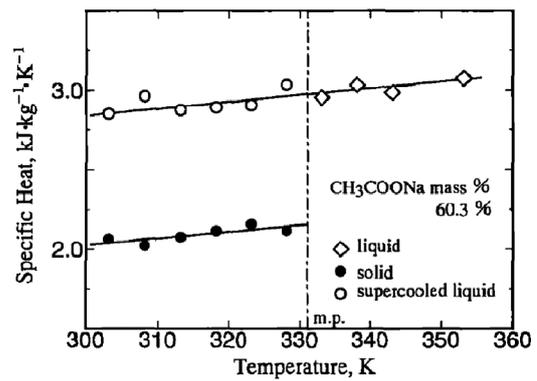


Figure 2.8 – Chaleur spécifique ($w_{AS} = 0,603$) [98]

A partir de ces résultats, il est possible d'établir une série de lois empiriques décrivant le comportement du matériau, valides dans un intervalle de confiance de $\pm 5 \%$. L'évolution dans le solide, décrit par l'équation 2.7, dépend de la température et de la concentration en acétate de sodium [98]. Cette première équation est valide pour une température comprise entre 27 à 57 °C et une fraction massique w_{AS} de 0,543.

$$C_{p,S}(T) = 1360 + 2,58 \times (T + 273,15) \quad (2.7)$$

Dans le même intervalle de température, la loi empirique qui permet de décrire

l'évolution de la chaleur spécifique d'un matériau solide avec une fraction massique de 0,603 est donnée dans l'équation 2.8 [98].

$$C_{P,S}(T) = 811 + 4,06 \times (T + 273,15) \quad (2.8)$$

De même, pour le matériau liquide, on obtient l'équation 2.9 [98] pour un intervalle de température de 27 à 87 °C et une fraction massique de 0,543.

$$C_{P,L}(T) = 1650 + 4,44 \times (T + 273,15) \quad (2.9)$$

Enfin, la chaleur spécifique du liquide pour une fraction massique de 0,603 peut être calculée par l'équation 2.10 [98].

$$C_{P,L}(T) = 1560 + 4,27 \times (T + 273,15) \quad (2.10)$$

Une chaleur spécifique plus élevée permet un stockage plus important d'énergie sensible relâchée à court terme. Cependant, il est important de la minimiser pour un stockage à long terme. Dans ce cas, le matériau sera refroidi à la température ambiante, et cette énergie sensible représente alors un surplus à fournir pour remonter au liquidus [101].

Une fois que le matériau a commencé à solidifier, une libération rapide de l'énergie est souhaitée qui s'exprime, en considérant un coefficient d'échange thermique élevé, par une conductivité thermique élevée. C'est rarement le cas des matériaux à changement de phase et de nombreuses thématiques de recherche cherchent donc à intensifier les échanges comme dans les travaux de Martinelli [102]. En ce qui concerne l'acétate de sodium trihydraté, il a une conductivité thermique entre 0,3 et 0,8 W.m⁻¹.K⁻¹ dans le matériau solide [98, 103] mais cette propriété est souvent difficile à mesurer. En effet, si le matériau a été solidifié après avoir subi une grande surfusion, il pourra présenter de nombreuses porosités, comme l'ont observé Danne-mand *et al.* [100] ce qui complique la mesure. Dans la phase liquide, la conductivité thermique est d'environ 0,45 W.m⁻¹.K⁻¹ à 20 °C [98], et peut atteindre 0,3 W.m⁻¹.K⁻¹ à 80 °C [98]. Cependant, cette quantité importante de chaleur latente stockée dans l'acétate de sodium trihydraté, ne pourra être libérée à une température adaptée à la production d'eau chaude sanitaire (58 °C) que grâce à un déclenchement efficace de la cristallisation.

2.3 Déclenchement de la cristallisation

2.3.1 Théorie de la germination

2.3.1.1 Aspect énergétique de la cristallisation

La méthode la plus communément utilisée pour décrire la germination d'une phase dans une autre, notamment celle d'un cristal dans un liquide, est la Théorie Classique de la Nucléation. Dans un premier temps, la germination dite homogène a été étudiée, ce terme qualifiant l'apparition d'une nouvelle phase qui est homogène dans toutes les directions. Le changement de phase est essentiellement lié à l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) G . En effet, une nouvelle phase ne pourra subsister que si elle permet de stabiliser le système en réduisant son enthalpie libre. Elle est ainsi liée au second principe de la thermodynamique, exprimé par l'équation 2.11 [104]

$$G = H - TS \quad (2.11)$$

avec H l'enthalpie (J) et S l'entropie (J.K^{-1}). À la température de fusion T_F (température d'équilibre thermodynamique solide-liquide), la variation d'enthalpie libre est par définition nulle. On obtient alors l'équation 2.12 [104].

$$\Delta G = G_L - G_S = 0 = (H_L - H_S) - T_F \times (S_L - S_S) \quad (2.12)$$

En notant $L_V = (H_L - H_S)/V$ (la chaleur latente volumique) et $\Delta S_F = (S_L - S_S)/V$ (la variation d'entropie), l'équation 2.12 peut être remplacée par l'équation 2.13 [104].

$$L = T_F \Delta S_F \quad (2.13)$$

On peut alors introduire la variation d'enthalpie libre de transformation par unité de volume ΔG_V (J.m^{-3}) en remplaçant la variation d'entropie calculée par l'équation 2.13 dans l'équation 2.12, ce qui donne l'équation 2.14 [104].

$$\Delta G_V = \frac{\Delta G}{V} = L_V - T \Delta S_F = \frac{L_V(T - T_F)}{T_F} \quad (2.14)$$

Lorsqu'on est à l'équilibre thermodynamique ($T = T_F$), la variation d'enthalpie libre est nulle, la phase solide n'est pas plus stable donc le matériau ne peut pas cristalliser. Il faudra donc attendre que le matériau soit en surfusion pour que l'énergie libre volumique de transformation ΔG_V devienne négative et que le cristal apparaisse.

Il est par ailleurs intéressant de noter une analogie avec l'aspect chimique de la cristallisation. En effet, un matériau peut autant être vu comme surfondu (température plus basse que l'équilibre) ou sursaturé (concentration plus élevée que l'équilibre). Le rapport de sursaturation Δs s'exprime par l'équation 2.15 [105]

$$\Delta s = \frac{C}{C^*} \quad (2.15)$$

avec C la concentration molaire et C^* la concentration à l'équilibre (mol.L^{-1}). Lorsqu'un liquide devient métastable, deux phénomènes compétitifs vont conditionner l'apparition d'un germe. D'abord, la création d'une nouvelle phase demande un surplus d'énergie, nécessaire à la formation d'une interface avec le liquide. Cette demande en énergie $\Delta G_{\text{surfique}}$ varie avec le carré du rayon du germe. Cependant, une phase solide est aussi la plus stable en dessous du point de fusion, ce qui est exprimé par le terme $\Delta G_{\text{volumique}}$. Ce terme volumique, proportionnel au cube du rayon, devient prépondérant et la solidification est favorisée (diminution de l'énergie) à partir d'une certaine taille de germe. Il est possible de résumer cette compétition par l'équation 2.16 [106]

$$\Delta G = \Delta G_{\text{surfique}} + \Delta G_{\text{volumique}} = 4\pi r^2 \gamma_{S/L} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (2.16)$$

avec r le rayon d'un germe supposé sphérique (m), $\gamma_{S/L}$ la tension de surface (J.m^{-2}). Cet effet compétitif est illustré par la figure 2.9.

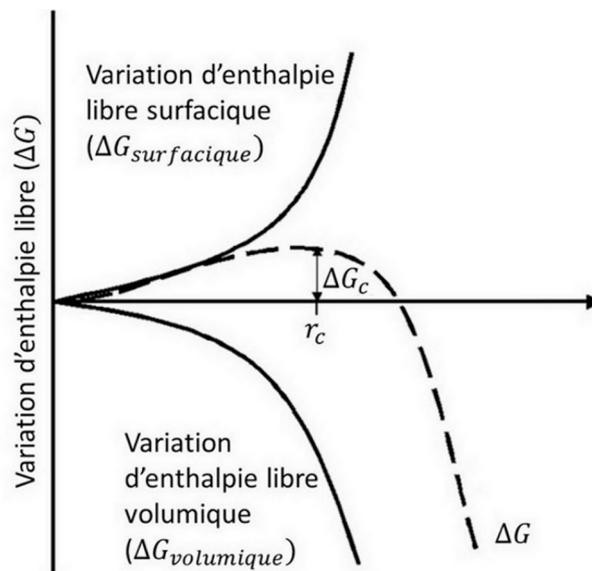


Figure 2.9 – Compétition des effets surfaciques et volumiques, adapté de [107]

Pour une faible taille de germe, l'aspect surfacique a un impact majeur. Le germe a donc tendance à se résorber pour diminuer l'énergie du système. A partir d'une certaine taille de germe, le terme volumique devient prédominant et l'enthalpie libre commence à chuter. On en déduit alors la notion de rayon critique, marquant la taille minimale de subsistance d'un germe homogène stable. Il peut être calculé par l'équation 2.17 [106].

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 = 8\pi r_c \gamma_{S/L} + 4\pi r_c^2 \Delta G_V \quad (2.17)$$

On en déduit le rayon critique homogène, calculé dans l'équation 2.18 [106].

$$r_{c,homogène} = -\frac{2\gamma_{S/L}}{\Delta G_V} \quad (2.18)$$

En parallèle, on peut évaluer la variation d'énergie nécessaire à l'apparition d'un germe de taille critique, en remplaçant la valeur du rayon critique (équation 2.18), dans l'équation 2.16. On obtient alors l'équation 2.19 [106].

$$\Delta G_{c,homogène} = \frac{16\pi\gamma_{S/L}^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\gamma_{S/L}r_c^2}{3} = \frac{16\pi\gamma_{S/L}^3 T_F^2}{3(L_V\Delta T)^2} \quad (2.19)$$

D'un point de vue chimique, l'enthalpie libre critique nécessaire à la cristallisation homogène d'une solution peut être calculée par l'équation 2.20 [108]

$$\Delta G_{c,homogène} = \frac{16\pi\gamma_{S/L}^3 N_{ions}^2}{3(k_B T \ln(\Delta s))^2} \quad (2.20)$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$), N_{ions} la quantité de molécules d'acétate de sodium dans une solution (mol). Cependant, une germination homogène est rarement observée expérimentalement. En effet, la présence de substrat solide (paroi, impuretés, etc.) sert souvent de support à la formation de cette nouvelle phase. On parlera alors de nucléation hétérogène, exprimée par un angle de contact $0 < \theta < 180^\circ$, comme illustré dans la figure 2.10 (a).

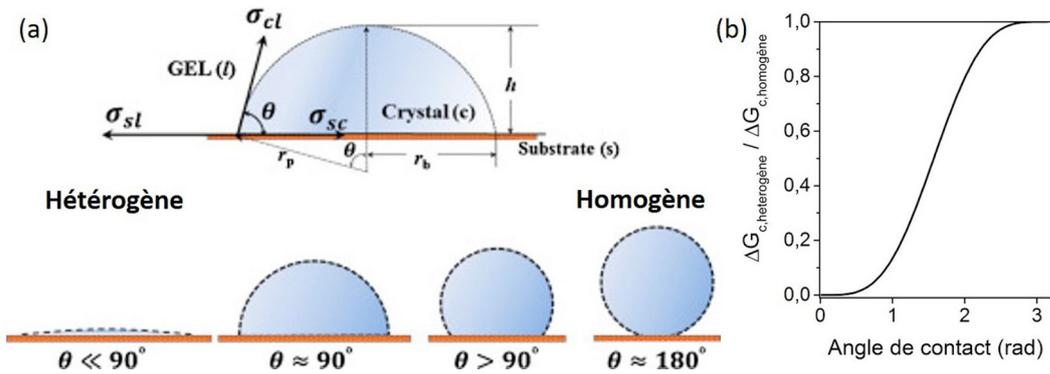


Figure 2.10 – (a) Calcul de l'angle de contact pour la formation d'un germe entre 3 phases (SL : substrat-liquide ; SC : substrat-cristal ; CL : cristal-liquide), adapté de [109] et (b) Variation du rapport d'enthalpie libre hétérogène critique sur l'enthalpie libre homogène critique de formation d'un cristal en fonction de l'angle de contact [21]

L'équation 2.21 [108] permet alors de calculer une nouvelle variation d'énergie nécessaire à la croissance de cette phase hétérogène. Cette équation nous donne l'évolution présentée dans la figure 2.10 (b) où l'énergie est minimale pour un angle de contact θ de 0 rad et maximale pour $\theta = \pi$ rad (*cf* figure 2.10 (a))

$$\Delta G_{c,hétérogène} = \Delta G_{c,homogène} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.21)$$

Nous voyons donc que l'énergie nécessaire à une germination hétérogène diminue par la présence d'un substrat (impuretés, parois, etc.), due à une augmentation de la mouillabilité du liquide (diminution de l'angle de contact). Le développement d'une germination homogène est donc un phénomène rarement expérimenté en réalité car il serait nécessaire de s'affranchir de l'ensemble des surfaces, notamment les impuretés, présentes au sein du volume.

2.3.1.2 Aspect cinétique de la cristallisation

Bien que la solidification soit un phénomène aléatoire, son comportement peut être régi par des lois probabilistes. Ces lois permettent de caractériser la cristallisation en calculant un temps probable d'apparition d'un cristal à température constante plutôt qu'une énergie nécessaire. Il s'agit de la probabilité de nucléation J (nombre de germes formés par unité de temps et de volume). Son comportement, comme souvent pour les phénomènes activés thermiquement, peut être approché par une loi d'Arrhenius comme présenté dans l'équation 2.22 [106]

$$J = K \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

où K est une constante qui peut être approximée par l'équation 2.23 [110]

$$K = \frac{Nk_B T}{h} \quad (2.23)$$

avec N le nombre d'atomes dans le système et h la constante de Planck (J.s). Le paramètre ΔG_c correspond aux valeurs calculées par l'équation 2.19 ou 2.20, selon que l'on considère l'aspect physique ou chimique du changement de phase. Il est alors possible d'exprimer le taux de nucléation par l'équation 2.24.

$$J = \frac{Nk_B T}{h} \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_{S/L}^3 T_F^2}{3k_B T L_V^2 \Delta T^2}\right) \quad (2.24)$$

Cette équation est illustrée dans la figure 2.11 (a) par la variation exponentielle du taux de nucléation (courbe "théorique" en trait plein). Cependant, lorsque le degré de surfusion est élevé, un autre phénomène est observé. En effet, une augmentation de la viscosité bloque le mouvement des atomes et fait chuter le taux de nucléation. Ce phénomène, d'abord observé par Tammann [111], est exprimé dans l'équation 2.25 par Turnbull *et al.* [112] avec l'introduction d'un terme de viscosité. Celui-ci s'illustre par la courbe pointillée sur la figure 2.11 (a)

$$J = \frac{Nk_B T}{h} \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_{S/L}^3 T_F^2}{3k_B T L_V^2 \Delta T^2} + \frac{\Delta G'}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

Des mesures expérimentales montrent en effet une augmentation de la viscosité de l'AST avec la surfusion, comme illustré par la figure 2.11 (b).

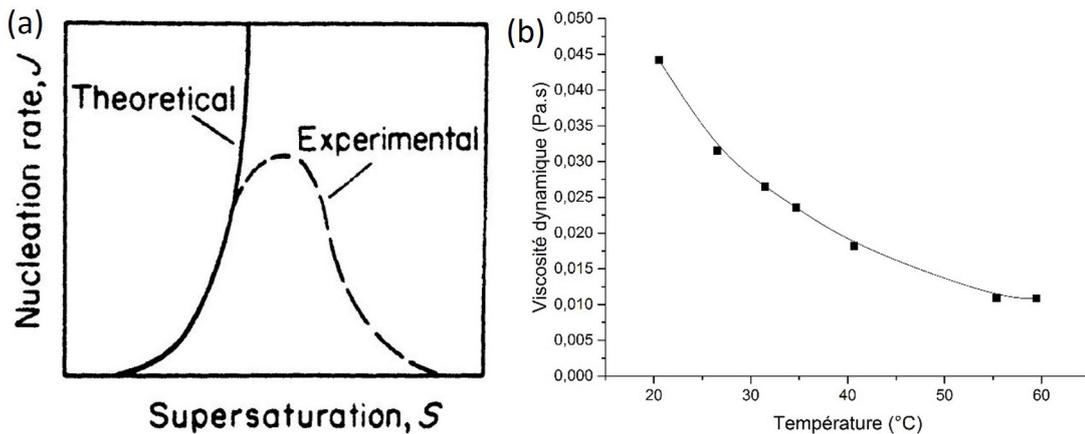


Figure 2.11 – (a) Effet de la sursaturation (ou de la surfusion) sur l'angle de contact [108] et (b) Évolution de la viscosité de l'AST avec la température, adapté de [65]

Pour l'acétate de sodium trihydraté, certains auteurs comme Rogerson *et al.* [113] montrent que la nucléation est négligeable lorsque son taux J est inférieur à 10^{-5} germes. $m^{-3}.s^{-1}$ mais qu'elle deviendra instantanée lorsque ce taux dépassera 10^4 germes. $m^{-3}.s^{-1}$, comme illustré par la figure 2.12.

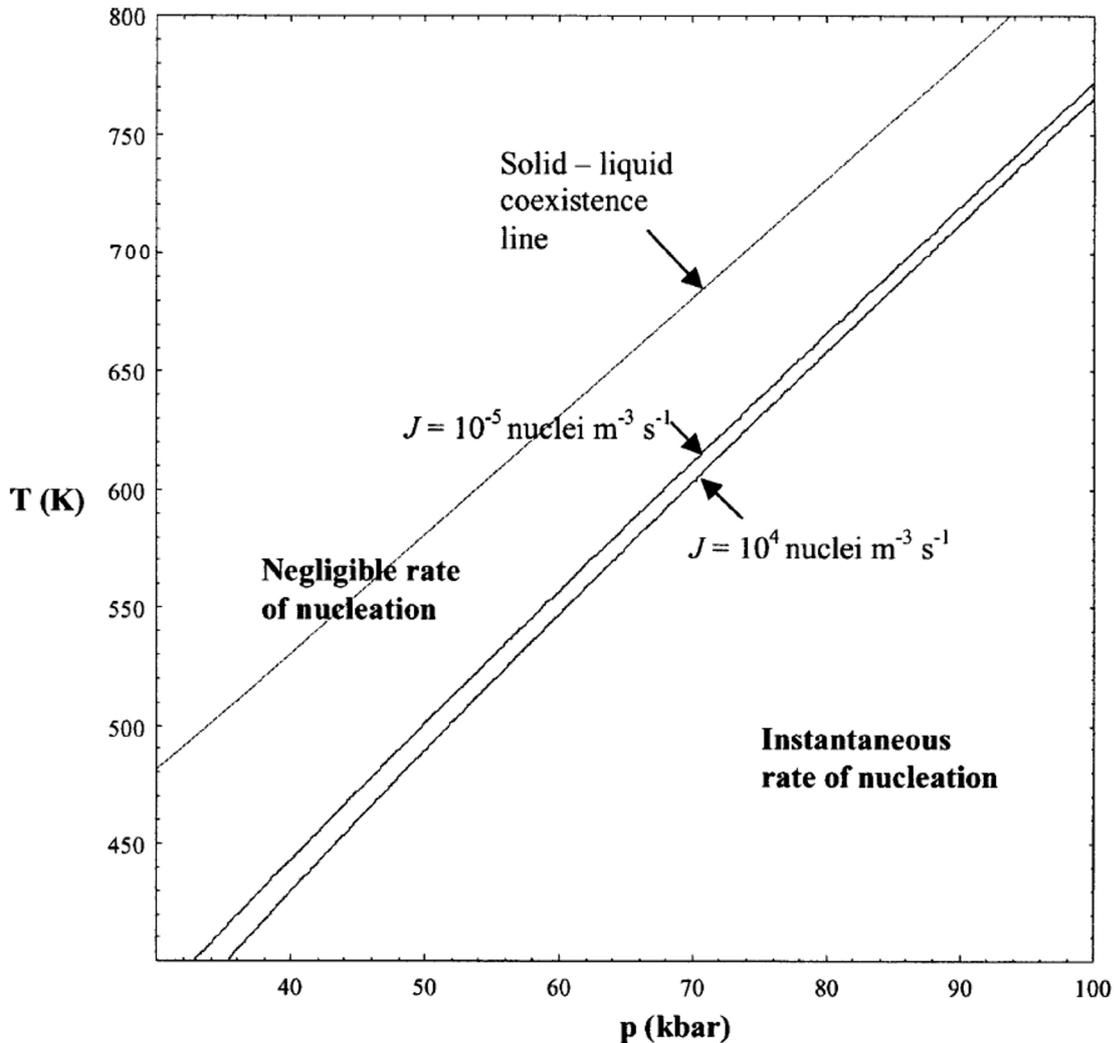


Figure 2.12 – Diagramme de pression-température indiquant les intervalles où la nucléation est considérée comme négligeable et instantanée pour une solution d'acétate de sodium [113]

2.3.1.3 Détermination de la tension de surface solide $\gamma_{S/L}$

La valeur de la tension de surface est un paramètre critique de la théorie de la germination. Toutefois, cette information est souvent absente de la littérature, notamment pour l'acétate de sodium trihydraté. Rogerson *et al.* [113] ont proposé de la considérer proche de celle de l'eau, soit environ $0,07 \text{ J.m}^{-2}$. Wei *et al.* [114] ont

calculé une tension de surface de $0,056 \text{ J.m}^{-2}$ en utilisant l'équation 2.22, pour un degré de surfusion de $89 \text{ }^\circ\text{C}$. On note aussi des valeurs de tension de surface intermédiaires, comme celles mesurées par Minofar *et al.* [115] égales à $0,061$ et $0,07 \text{ J.m}^{-2}$ pour w_{AS} respectivement de 0 et $0,3$. La méconnaissance d'une valeur précise de tension de surface constitue alors un obstacle au calcul du taux de nucléation théorique, proportionnel à $\exp(\gamma_{S/L}^3)$.

Depuis de nombreuses années, les auteurs ont donc cherché à réduire le délai d'apparition de la cristallisation hétérogène par différentes approches. Nous présenterons principalement les résultats de déclenchement pour l'acétate de sodium trihydraté, le matériau utilisé dans cette étude, ainsi que l'eau, qui a servi à de nombreuses études et permet une compréhension approfondie des phénomènes.

2.3.2 Solidification par contact d'une surface avec le liquide surfondu

Une première approche vise à mettre en contact une surface solide et le matériau surfondu pour générer une solidification hétérogène, là où le solide croît depuis ce substrat. Cette surface peut avoir plusieurs formes [116] :

- Une impureté solide d'un autre matériau, par exemple issu d'une paroi externe en contact avec le liquide. On parle alors de nucléation primaire car le cristal apparaît dans un matériau complètement surfondu et hétérogène puisque cette croissance n'est pas totalement sphérique (voir figure 2.10) ;
- Des particules solides du même matériau que le liquide surfondu. On parle alors de nucléation secondaire puisqu'une partie du matériau est déjà cristallisée ;

2.3.2.1 Ensemencement

La nucléation secondaire est la plus efficace pour déclencher la libération de la chaleur latente dans un matériau surfondu par l'introduction de cristaux solides du même matériau. Le liquide environnant va rapidement croître autour de ce germe qui a déjà atteint sa taille critique et cette modification de structure du liquide va accroître sa stabilité et relâcher l'énergie thermique. Un exemple de déclenchement par ensemencement est donné dans la figure 2.13.

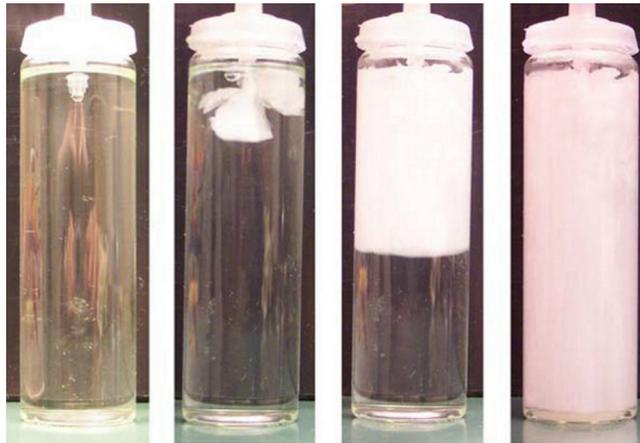


Figure 2.13 – Déclenchement de la solidification par ensemencement [64]

Cette méthode a été employée par Sandnes *et al.* [117] ou plus récemment par Englmaier *et al.* [118] pour étudier l'énergie libérée par l'acétate de sodium trihydraté. L'enjeu principal de l'ensemencement est donc de conserver un cristal solide lors de la fusion du matériau [33]. Pour cela, on peut utiliser l'application locale d'une haute pression pour augmenter la température de fusion de quelques particules. Le lien entre cette température de fusion et la pression est exprimée par l'équation de Simon-Glatzel (équation 2.26) [119].

$$\frac{\Delta T_F|_p}{\Delta p} = \frac{(T_F|_{p=0})^c}{acT_F^{c-1}} \quad (2.26)$$

avec p la pression (Pa), a (Pa) et c deux coefficients d'ajustement, déterminés par Barrett *et al.* pour plusieurs sels hydratés [120, 121]. Une autre de leurs études [122] a ainsi permis de vérifier expérimentalement la validité de ce modèle. Il prédit ainsi qu'un cristal sous pression pourrait ne pas fondre à la température de fusion du MCP (estimée à la pression atmosphérique) et qu'une relaxation de cette pression une fois le matériau surfondu permettrait de le solidifier. La procédure est alors de préserver un cristal de la fusion par un serrage entre deux pièces métalliques de dureté connue. Les auteurs montrent ainsi que dans leurs essais, conformément à la théorie, la température de fusion augmente avec la pression.

Günther *et al.* [123] ont pu confirmer ces résultats par une approximation des mesures expérimentales de la température de fusion avec une loi polynomiale. Les résultats de ces différents travaux sont résumés dans la figure 2.14. Pour une meilleure visibilité, la figure s'est bornée à un intervalle [0 MPa ; 800 MPa], ce qui peut masquer certains points mesurés à une pression supérieure.

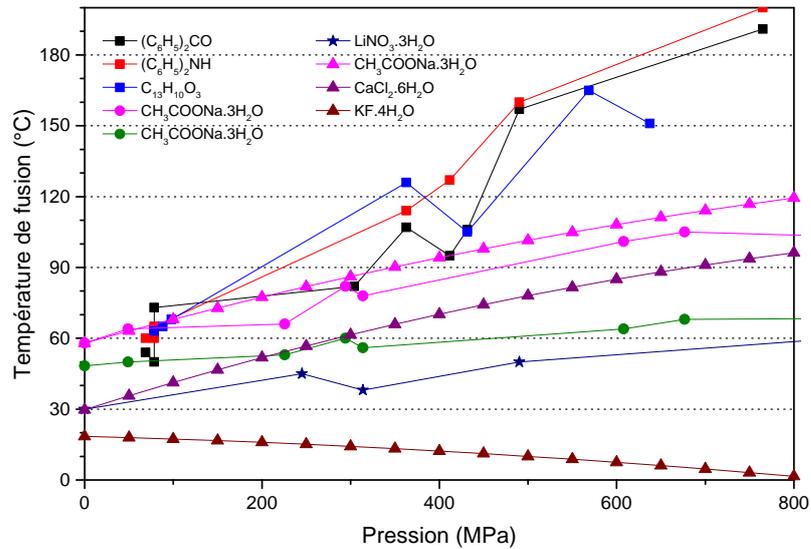


Figure 2.14 – Température de fusion de cristaux solides à différentes pressions. Les symboles en forme de carré, cercle ou étoile sont issus des travaux de Barrett *et al.* [120–122]. Ceux en forme de triangle sont issus des résultats de Günther *et al.* [123]

Plusieurs sels hydratés suivent le comportement décrit par la théorie. Seul le fluorure de potassium présente une décroissance de sa température de fusion avec l'augmentation de la pression. Ce comportement, similaire à celui de l'eau, pourrait s'expliquer par une concentration plus importante (55% massique d'eau dans le $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) contre 49% dans le $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 39,7% dans le $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Cependant, des essais à une pression plus élevée seraient nécessaires pour voir si la température de fusion recommence à augmenter (dans le cas de l'eau, l'inversion se fait autour de 200 MPa) et ainsi valider cette hypothèse.

Cette méthode est utilisée dans un grand nombre d'applications, déjà présentées dans la section 1.2.2, comme les "chaufferettes réutilisables". Ce dispositif comprend une pièce métallique composée de rainures de taille variable, capable de piéger des cristaux, comme le montre la figure 2.15 (a). Ainsi, une pression supérieure, qui dépend de la dureté du matériau, s'applique sur ces particules qui resteront solides lors de la fusion du MCP. La valeur du diamètre maximal d_{max} (m) d'une cavité sphérique ou conique capable de piéger des cristaux a alors été donnée par Turnbull (équation 2.27) [124].

$$d_{max} = \frac{4\gamma_{S/L}\cos(\theta)}{\Delta G_V} \quad (2.27)$$

Il est aussi possible de retrouver cette méthode dans des applications à plus grande

échelle, comme le module de Desgrosseilliers (1,6 L) [29]. Dans ce démonstrateur, l'action de ressorts permet de piéger des cristaux. Lorsque le matériau devient surfondu, le cristal peut alors être libéré en relâchant la pression appliquée, par un pliage de la pièce de métal pour la chauffeurette chimique ou un relâchement les ressorts dans le cas de Desgrosseilliers. Sandnes [33] a d'ailleurs mené une analyse sur plusieurs dispositifs, présentés dans la figure 2.15 (b)), et remarque que la probabilité de solidification est indépendante du dispositif.

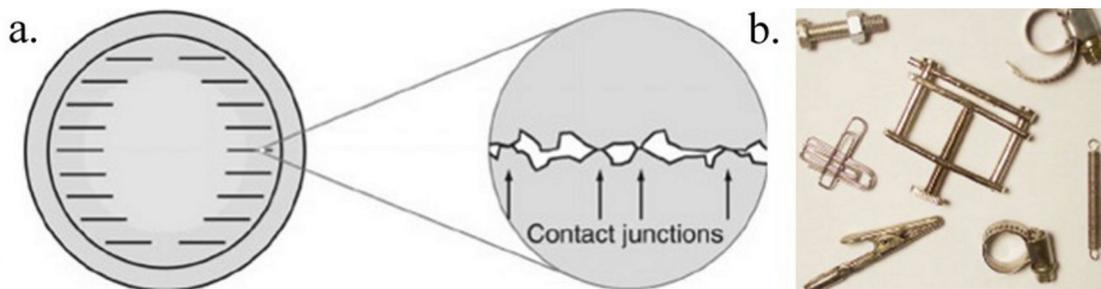


Figure 2.15 – Essais de déclenchement réalisés par Sandnes (a) Étude de la pièce de métal de la chauffeurette réutilisable (b) Dispositifs alternatifs de déclenchement [33]

Ainsi, des matériaux comme l'AST qui présentent habituellement une grande surfusion vont immédiatement solidifier dès lors que des cristaux seront introduit dans le liquide surfondu. L'énergie thermique sera alors relâchée, provoquant une augmentation généralement brutale de la température, comme cela est présenté dans la figure 2.16.

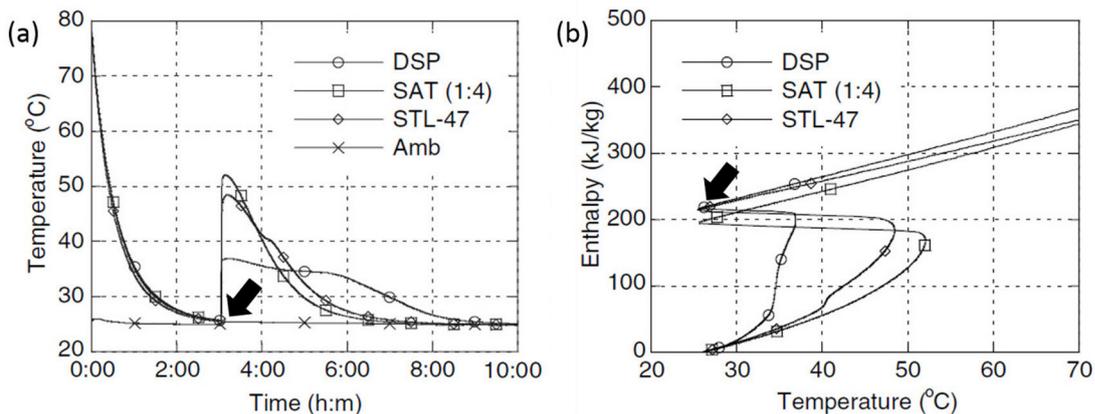


Figure 2.16 – Mesure de la variation de (a) température et (b) enthalpie lors de la surfusion et la solidification d'un MCP. Les flèches repèrent l'ensemencement, démarré après 3 h, adapté de [117]. Amb : température ambiante, SAT : Acétate de sodium trihydraté, DSP : hydrogénophosphate de sodium et STL-47 : produit commercial (Mitsubishi Chemical Engineering Corp.).

2.3.2.2 Agents nucléants

La seconde approche de déclenchement par contact vise à ajouter d'autres matériaux sous forme de particules pour servir de support à la cristallisation hétérogène. Ces éléments d'addition se caractérisent souvent par un point de fusion plus élevé pour rester solides lorsque le MCP est fondu. Pendant le refroidissement, ils font alors office de substrat à une solidification hétérogène. Communément appelés agents nucléants, ils ont récemment gagné en intérêt grâce à leur simplicité d'utilisation en comparaison des autres méthodes.

L'une des premières études vient de Telkes [125]. Elle énonce que ces agents nucléants doivent avoir une variation de taille de maille cristalline inférieure à 15 % par rapport aux matériaux qu'ils solidifient, pour permettre au cristal de croître à partir de la structure existante. Au même moment, les travaux de Turnbull *et al.* [126] ont également confirmé cette analyse. Cette conclusion est issue des résultats présentés dans le tableau 2.3, qui montre une proximité entre la taille des agents nucléants et celle du matériau qu'ils sont capables de solidifier.

Tableau 2.3 – Liste des agents nucléants adaptés à différents matériaux ainsi que la taille de leur maille élémentaire selon Telkes [125]

Matériau	Taille de maille élémentaire (Å)	Agents nucléants (Taille de maille élémentaire, Å)			
LiCl	5,14	-15 % (4.43)			
KF	5,33				
LiBr	5,49				
NaCl	5,63	MnS (5.21)	-15 % (5.07)	-15 % (5.21)	
RbF	5,63				
NaBr	5,94	+15 % (5.99)	PbS (5.97)	PbSe (6.14)	-15 % (5.39)
LiI	6,00				
CsF	6,00		+15 % (6.87)		PbTe (6.34)
KCl	6,28				
NaI	6,46			+15 % (7.06)	+15 % (7.29)
KCN	6,55				
RbCl	6,57				
KBr	6,57				
KI	7,05				
NH4I	7,24				
RbI	7,33				

Cette règle de 15 % a été étudiée par de nombreux chercheurs, comme Lane [72] qui a publié une étude très détaillée sur les agents nucléants de différents matériaux, les séparant entre matériaux isostructuraux (inclus dans la règle des 15 %) ou non.

Dans cette dernière étude, l'impact des agents nucléants semble moins évident qu'une "règle des 15 %". En effet, il peut aussi dépendre de la quantité de matériau ajouté. De récents travaux [21] ont essayé de synthétiser les études de l'effet du matériau ajouté et de sa quantité sur sa capacité à réduire la surfusion d'un MCP. Cette réduction de la surfusion, donc l'efficacité de l'additif, s'exprime par l'équation 2.28. La méthode correspond, ici, aux agents nucléants mais pourra aussi être utilisée pour caractériser les autres méthodes de déclenchement étudiées dans la suite de ce chapitre.

$$\text{Réduction de la surfusion (\%)} = \frac{\Delta T_{\text{sans méthode}} - \Delta T_{\text{avec méthode}}}{\Delta T_{\text{sans méthode}}} \times 100 \quad (2.28)$$

Notre article de revue [21] nous permet de conclure qu'il existe de nombreux agents nucléants capables de réduire la surfusion d'un MCP. Bien que certains d'entre eux puissent être utilisés pour différents MCP surfondus, ils sont plus ou moins fiables en fonction du matériau qu'ils doivent solidifier. La mesure de cette fiabilité nécessite de tester un certain nombre d'agents nucléants pour chaque MCP. Cela peut s'avérer être une tâche fastidieuse, constituant un frein à l'usage d'une telle méthode.

De plus, lorsqu'un agent nucléant est sélectionné pour un MCP, son efficacité peut dépendre du pourcentage massique de matériau ajouté, comme illustré dans la figure 2.17. La relation entre réduction de la surfusion et pourcentage d'additif

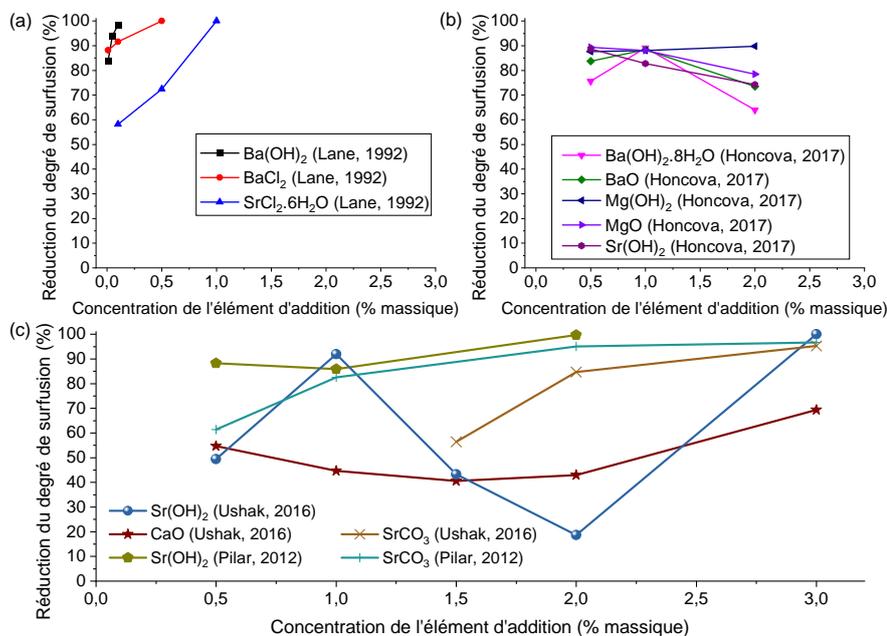


Figure 2.17 – Évolution de la réduction de surfusion pour différents MCP, additifs et quantités (a) Mg(NO₃)₂.6H₂O ; (b) CaCl₂.6H₂O ; (c) MgCl₂.6H₂O [21]

ajouté n'est pas linéaire mais dépend d'autres effets, qui sont spécifiques au couple MCP/agent nucléant. Ainsi, un agent nucléant est généralement moins efficace lorsqu'il est ajouté en grande quantité, et une concentration d'environ 1 % massique est généralement le meilleur compromis. Enfin, un agent nucléant considéré comme isostructural (inclus dans "la règle des 15 %"), conformément aux travaux de Telkes [125], n'est pas forcément plus efficace. La figure 2.18 présente effectivement la réduction de la surfusion en dissociant les deux types d'agents nucléants. Les barres d'erreur qui représentent les valeurs minimales et maximales, ne permettent alors pas la distinction entre ceux qui respectent ou non "la règle des 15 %".

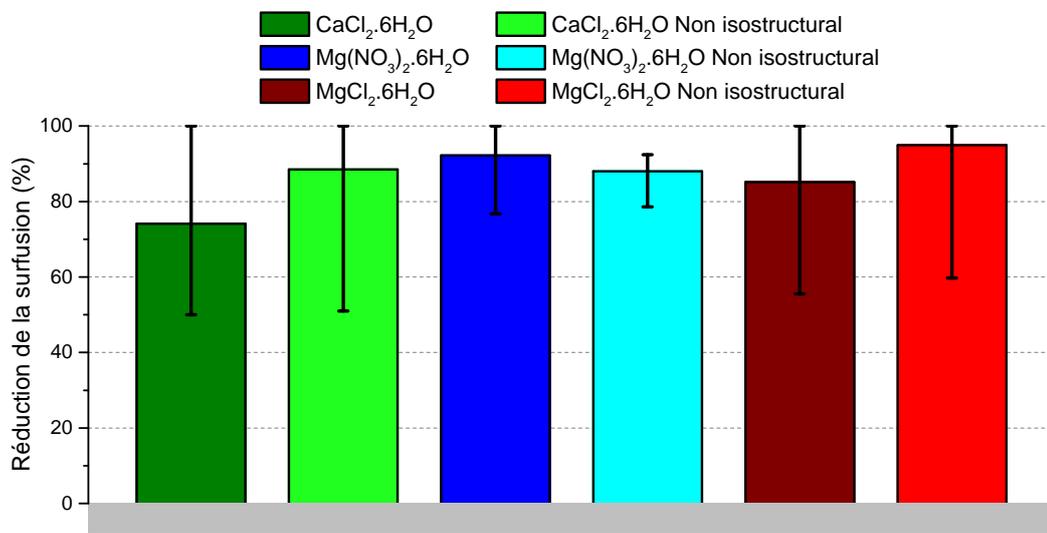


Figure 2.18 – Effet d'agents nucléants isostructuraux ou non sur la surfusion [21]

Cette méthode prend tout son sens lorsque les MCP sont micro-encapsulés et que les autres méthodes ont un impact limité. Dans le cas d'un volume global, le liquide surfondu peut être solidifié à partir d'un seul site de nucléation. Mais l'encapsulation ou l'émulsion borne la croissance du cristal aux frontières de la capsule. L'ajout d'un agent nucléant à l'ensemble des capsules permet d'en réduire la surfusion donc de solidifier le MCP à une température équivalente à celle du volume global.

2.3.3 Déclenchement électrique

L'utilisation de l'électricité est une méthode réputée de déclenchement de la cristallisation. Les premières expériences de déclenchement de la cristallisation de l'eau sous un champ électrique, ont été menées par Dufour en 1862 [127]. Cependant, le phénomène responsable de la solidification de l'eau dans un champ électrique n'est

toujours pas entièrement compris en raison de l'influence de nombreux facteurs. Dans ce domaine, les études se sont d'abord focalisées sur la surfusion et la congélation de gouttes d'eau dans les nuages, avant de se tourner plus récemment sur le stockage de chaleur latente avec des MCP.

Les premières expériences récentes dans le domaine sont souvent attribuées à Rau [128] qui, en 1950, a étudié l'apparition de la solidification de l'eau dans un champ électrique. Pour cela, il a déposé des gouttelettes de taille millimétrique entre une électrode en chrome polie, dont la tension variait entre 0,5 et 3 kV (20 et 60 kV.cm⁻¹), et une sphère en verre afin de produire un champ électrique. Il a ainsi découvert que la surfusion pouvait être rompue dès lors qu'elle atteignait 4 °C. Son hypothèse était alors que le champ électrique donnait une orientation spécifique aux molécules d'eau, connues pour être polaires. Ces résultats ont été vérifiés par Salt [129]. Une cause alternative a cependant été proposée par Blanchard *et al.* [130], qui ont supposé que des cristaux de glace puissent être présents dans l'atmosphère du laboratoire et qu'ils aient pu geler les gouttes d'eau.

Une seconde alternative de Blanchard est que la présence d'une électrode à proximité d'un nuage d'eau surfondu aurait généré un effet corona (ionisation du milieu autour de cette électrode) ou une décharge électrostatique provoquant sa cristallisation. Cet effet n'est cependant pas reproductible comme l'a montré Pruppacher [131, 132]. Il a pour cela analysé l'influence de l'intensité des champs électriques et du matériau au contact du liquide surfondu sur le déclenchement du gel de l'eau. Pour cela, il a placé une goutte d'eau surfondue, immergée dans l'huile, entre deux électrodes en chrome. Il observe alors que l'eau pouvait cristalliser pour un degré de surfusion de 4 °C et un champ de 30 kV.cm⁻¹, même en l'absence de décharge électrostatique (alors matérialisée par une étincelle), mais qu'elle restait surfondue jusqu'à -13 °C en l'absence de ce champ électrique. Plus tard, il réalise une autre expérience où la surfusion est réduite de 20 à 8 °C lorsque l'eau était placée en contact avec un nuage de particules de soufre. Mandal *et al.* [133] ont aussi mesuré l'effet d'une décharge électrique sur la solidification de l'eau. Ils déterminent, quant à eux, que la congélation est déclenchée par des décharges électriques quand des câbles sont utilisés comme électrodes pour une tension de 6 kV. Avec cette configuration, 32 % des essais donnaient une solidification. Par ailleurs, en diminuant la tension jusqu'à 2,5 kV ou lorsque les câbles étaient remplacés par des sphères, la solidification n'était plus observée.

Roulleau *et al.* [134] observent qu'en plaçant un câble chargé électriquement à un potentiel de 8 kV en contact avec un nuage de gouttelettes d'eau surfondues, la solidifi-

cation n'a pas lieu, même pour un degré de surfusion de 20 °C. En revanche, lorsqu'ils déposent un matériau hydrophobe sur le câble, de nombreux cristaux apparaissent. Abbas *et al.* [135] ont étudié l'influence de différentes configurations. Ils ont montré que la présence d'une étincelle provoquait la solidification avec une probabilité de 100 % dès lors qu'une surfusion de 14 °C était atteinte. La rupture d'une bulle permet aussi de déclencher la solidification. Dans ce cas, ils ont constaté que les moyens électriques prédominent sur les moyens mécaniques. En effet, ils mesurent pour une même surfusion de 14 °C une probabilité de solidification de 70-80 % pour l'électrique et environ 50 % pour les moyens mécaniques. Pour une surfusion identique, ils obtiennent une probabilité d'environ 10 % lorsqu'aucun moyen de déclenchement est utilisé. Smith *et al.* [136] ont poursuivi ces travaux en développant une expérience pour reproduire les phénomènes survenant lorsqu'un champ électrique traverse un nuage de gouttes d'eau surfondues. Ils confirment qu'un champ suffisamment important provoquerait la rupture de la goutte et la cristalliserait lorsque la température est inférieure à -10 °C. Les auteurs suggèrent aussi dans leur précédente publication [137] qu'une bulle d'air apparaissait et implosait pendant la division, provoquant un phénomène de cavitation qui pourrait, selon Hickling [138], être responsable de la solidification.

Plus tard, Shichiri *et al.* [139] ont étudié l'impact de la nature du matériau composant l'électrode plongée dans de l'eau surfondu. Les auteurs montrent alors que la susceptibilité à l'ionisation d'une électrode est liée à sa probabilité de solidifier lorsque cette électrode est utilisée en tant qu'anode ou cathode. L'application d'un courant continu réduit aussi la surfusion par comparaison avec les essais sans courant. Cette analyse a été approfondie dans un second papier [140] qui évaluait la capacité d'un courant continu, d'un courant alternatif ou d'un champ électrostatique à solidifier de l'eau. Dans cette étude, les auteurs ont supposé que des bulles de dioxygène et de dihydrogène étaient formées sur la surface des électrodes par électrolyse de l'eau. De plus, leur taille est plus importante quand le courant est appliqué pendant un temps plus long. En quittant la surface de l'électrode, ces bulles solidifieraient le liquide surfondu. Les auteurs ont également supposé que les molécules d'eau se rassembleraient dans une partie de la bulle, à cause d'une plus grande densité de charges électriques. Cette concentration plus élevée provoquerait une sursaturation et permettrait une germination hétérogène à partir des parois de l'électrode, dont la croissance continuerait après le départ de la bulle. L'application d'un courant continu majore cet effet puisque ces bulles peuvent croître continuellement, le rendant plus efficace que l'application d'un courant alternatif ou d'un champ électrique.

Dans une autre étude, Hozumi *et al.* [141] ont déterminé la probabilité de solidification en fonction du matériau constituant l'électrode et du degré de surfusion de l'eau. Ils ont ainsi approfondi l'étude des causes de la solidification en supposant que la probabilité de solidification était liée à la taille des liaisons O-O dans les ions formés au sein de l'eau surfondue au niveau de l'anode (dissolution des atomes de l'électrode). La solidification semblait facilitée si la distance entre deux atomes d'oxygène était proche de cette distance dans de la glace.

L'efficacité de différents matériaux constituant l'électrode est résumée dans le tableau 2.4, où les matériaux les plus efficaces pour solidifier semblent être le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium.

Tableau 2.4 – Efficacité des électrodes. AST : Acétate de Sodium Trihydraté

Matériau	Préférence des électrodes (probabilité de nucléation (%))	Ref
H ₂ O	Pt (50 %) > Ti (37 %)	[139]
H ₂ O	Cu=Al (100 %) > Ag (60 %) > Au (31 %) > Pt (10 %) > C (0 %)	[141]
AST	Cu (10 %) > Al=Au (0 %)	[142]

Les études considérant les MCP sont apparues plus tard avec, pour commencer, Ohachi *et al.* [143]. Ces auteurs ont d'abord étudié l'effet d'une décharge électrique de différentes tensions sur la solidification de l'AST. Ils observent alors que seules les électrodes en cuivre permettent de déclencher la cristallisation. D'autre part, celle-ci peut se produire à polarité positive et négative, cependant le courant nécessaire doit être plus important en polarité positive (0,8 mA) que négative (0,03 mA). Ce travail a été poursuivi dans un second article [144] publié dans la décennie suivante, où l'influence d'un ajout de NaOH a permis de réduire le délai d'apparition d'un cristal d'AST lors d'un déclenchement électrique.

Munakata *et al.* [145] constatent que les cristaux d'AST apparaissent sur les parois de l'électrode en cuivre, suggérant encore une nucléation hétérogène. Un exemple de ce type de solidification est donné dans la figure 2.19. Une étude sur l'érythritol a aussi été réalisée par Jankowski *et al.* [146] où des électrodes en argent étaient plongées dans un liquide surfondu et reliées à un générateur de 1 kV en courant continu. Ils ont ainsi montré qu'à faible surfusion, la solidification se produisait sur l'électrode alors qu'elle apparaissait sur les parois du récipient en verre pour une surfusion plus importante. Plus récemment, Sakurai *et al.* [46] proposent que la solidification puisse être liée à la rugosité des électrodes, où des cristaux pourraient être piégés dans les aspérités de la surface.

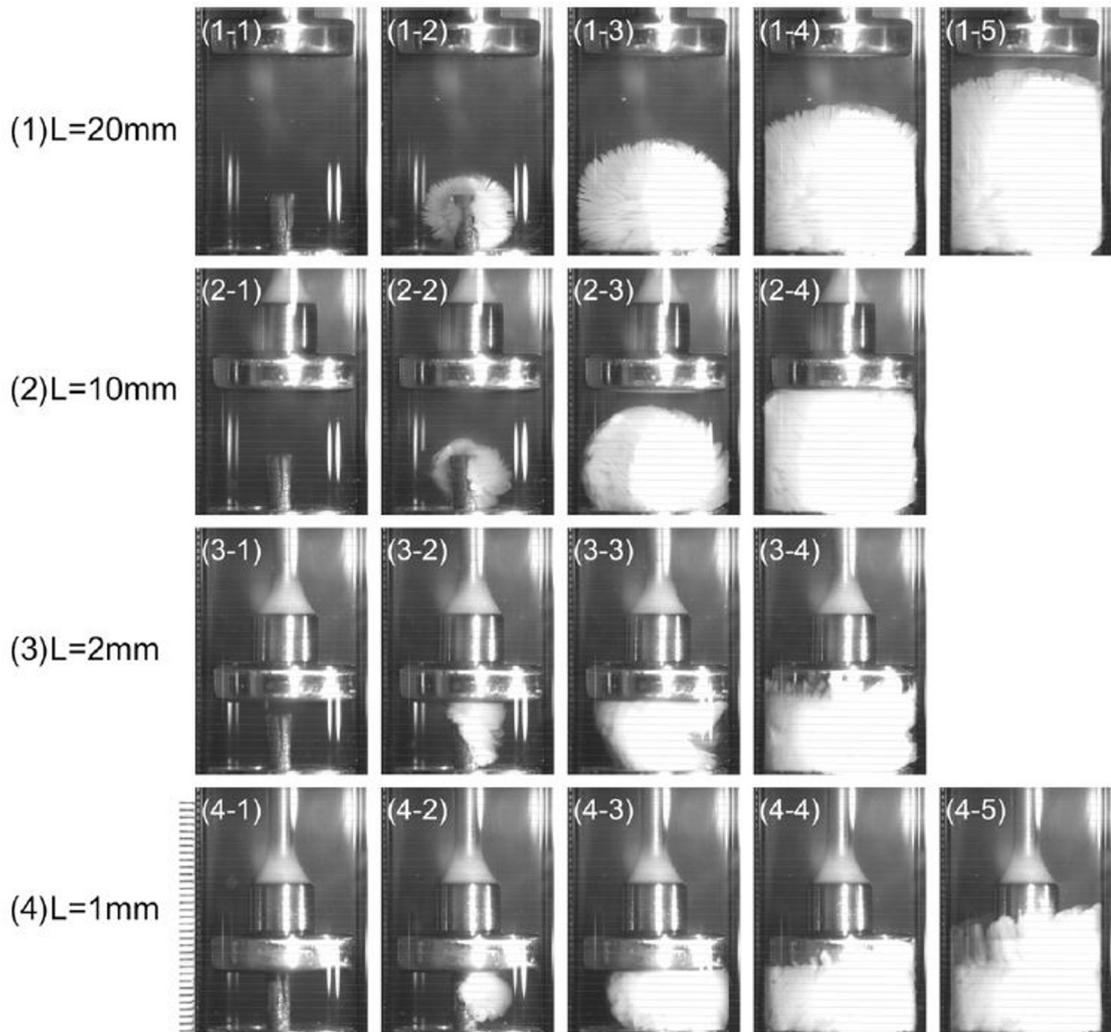


Figure 2.19 – Déclenchement de la solidification de l'AST par décharge électrique, avec différentes distances entre deux électrodes de cuivre. Chaque image est prise à 0,05 s d'intervalle [145]

Kumano *et al.* [142] ont étudié un hydrate de Tétrabutylammonium bromide (TBAB, $C_{16}H_{36}BrN$), l'acétate de sodium trihydraté et le sulfate de potassium décahydraté. En testant plusieurs concentrations, tensions, degrés de surfusion et matériaux pour l'électrode, ils remarquent que des électrodes en cuivre sont souvent plus efficaces pour solidifier l'ensemble des matériaux surfondus, en particulier les solutions d'hydrate de TBAB. Tous les résultats expérimentaux présentés plus haut sont résumés dans le tableau 2.5, dans l'ordre chronologique de publication des travaux. Le volume de l'échantillon a aussi été considéré.

Tableau 2.5 – Expériences réalisées avec un dispositif électrique comme moyen de déclenchement. Cette synthèse se restreint à l'étude de l'eau et de l'AST ayant une réduction de surfusion supérieure à 50 % **NC** : Non Communiqué. U_{max} : Tension maximale (V)

Courant (type)	U_{max}	Matériau de l'électrode	$V_{testé}$ (mm ³)	Matériau testé	Réduction ΔT (%)	Ref.
DC	30000	Cr(C ₂ H ₄) _n , (C ₂ F ₄) _n , (C ₅ O ₂ H ₈) _n , (C ₂ H ₃ Cl) _n	4-8	H ₂ O	60	[131]
DC	30000	Cu	5-10	H ₂ O	83	[135]
DC	8000	Pt (recouvert de vaseline, huile de silicone, paraffine, naphthalene, dodecane ou de phloroglucinol dihydrate)	NC	H ₂ O	75	[134]
DC	30000	Cu-Zn	35-50	H ₂ O	50	[136]
DC	1000	Mg, Al, Ti, Zr, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, Au	105	H ₂ O	100	[139]
AC/DC	1000	Pt, Ti	105	H ₂ O	83	[140]
AC/DC	1	Cu-amalgam	NC	AST	89	[143]
NC	0,5	Ag, Pt	NC	AST	42	[144]
DC	8000	W	NC	H ₂ O	100	[133]
DC	50	Ag, Al, Au, C, Cu, Pt	4000	H ₂ O	60	[141]
DC	1,5	Cu	3500	AST	NC	[145]
DC	2	Ag	13500	AST	100	[46]

Il peut alors être constaté que les premières études ont été menées sur de petits volumes comme des gouttes d'eau (quelques mm³) et que d'autres, plus récentes, ont été réalisées sur de plus gros volumes. Ce grand volume contiendrait davantage de sites de germination, donc permettrait le déclenchement de la cristallisation hétérogène avec une énergie plus faible.

2.3.4 Déclenchement grâce à un moyen mécanique (choc, ultrasons)

Une autre méthode visant à provoquer l'apparition de la cristallisation se fait par des moyens mécaniques, à l'aide d'un choc ou de l'application d'ultrasons. Concernant les chocs mécaniques, l'une des premières études est celle de Young [147] au début du 20^e siècle. Il étudie différents liquides surfondus : l'eau, le benzène ou le chlorure de calcium hexahydraté. Après que le matériau ait été refroidi à la température souhaitée, un marteau est lâché avec une certaine énergie, et la surfusion minimale pour déclencher la solidification est enregistrée.

La figure 2.20 montre qu'une énergie d'impact plus importante permet de réduire

voire de supprimer la surfusion, dont le calcul est basé sur l'équation 2.28. En effet, cette surfusion diminue d'au moins 45 % pour une faible énergie d'impact (0,005 J), et cette réduction atteint 85 % pour une énergie de 0,01 J voire 100 % lorsque l'énergie est égale à 0,05 J.

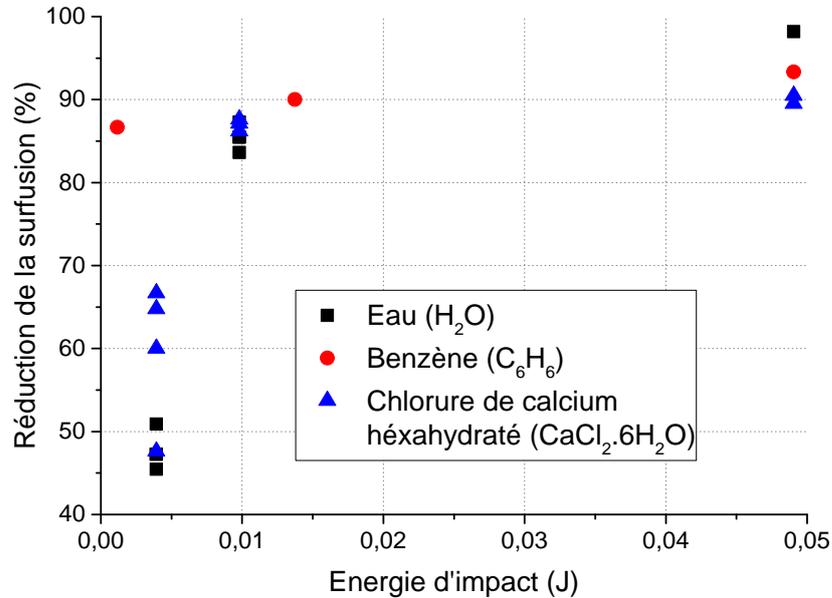


Figure 2.20 – Évolution de la surfusion avec une augmentation de l'énergie d'impact [147].

Ces travaux ont ensuite été complétés par une seconde étude [148], qui a conduit les auteurs à optimiser la forme du marteau pour maximiser la réduction de surfusion. L'effet d'un choc sur la réduction de surfusion peut s'expliquer par une variation de pression à une échelle macroscopique, pouvant générer la solidification d'après Goyer *et al.* [149].

Cette variation de pression peut aussi s'exercer à l'échelle microscopique par la cavitation, qui correspond à l'implosion d'une bulle générée à partir d'une dépression locale. Elle peut avoir différentes origines comme l'écoulement d'un fluide dans un canal subissant un élargissement soudain (cavitation hydraulique) [150], une pulsation laser intense et focalisée (cavitation optique) [151] ou bien l'application d'ultrasons (cavitation acoustique) [152]. Ce dernier type de cavitation est suivi d'une émission de lumière, appelée sonoluminescence, comme l'ont découvert Frenzel *et al.* [153]. Cette observation lors de l'application d'ultrasons peut alors permettre de confirmer l'existence d'une cavitation dans le système [154].

Lorsqu'une bulle implose, elle génère localement une onde de choc avec une pression très élevée pendant une courte durée. Le lien entre cavitation et solidifica-

tion n'est cependant pas encore bien compris. Selon Chalmers [106], il existe deux phénomènes pouvant solidifier un matériau par cavitation :

- une haute pression générée par l'implosion d'une bulle, qui augmente localement la température de fusion (donc la surfusion par rapport au reste du système), entraînant une solidification ;
- l'évaporation de la bulle, après sa cavitation, qui diminue localement la température, suffisamment pour provoquer la solidification.

Ces deux processus ont été étudiés dans les années qui suivaient pour la cristallisation homogène de l'eau, en particulier par Hickling [138] et Hunt *et al.* [155] qui ont été les premiers à vérifier les hypothèses de Chalmers. Ces auteurs ont alors supposé qu'une onde de pression était générée lors de la cavitation d'une bulle. D'après le diagramme de phase de l'eau, le liquide atteindrait des conditions de pression et de température suffisantes pour solidifier. Le point de vue des auteurs diffère cependant quant au moment exact de la solidification, en accord avec les hypothèses formulées par Chalmers. En effet, Hickling suppose qu'elle se produit après l'augmentation de pression générée par l'implosion de la bulle, cette variation étant calculée par Noltingk *et al.* [152]. Au contraire, Hunt *et al.* suggèrent qu'elle est initiée par la dépression qui suit. Si, selon Hickling, la croissance du cristal est assez rapide pour atteindre sa taille critique pendant l'application de cette onde de pression, le cristal subsisterait après la disparition de celle-ci. Ce cristal pourrait ainsi servir de germe pour solidifier le liquide surfondu environnant. Hickling a démontré cette théorie en calculant la durée de l'implosion de la bulle basée sur l'équation de Rayleigh (équation 2.29) [138].

$$\tau = 0,91 \times r_{\text{initial}}(\rho_{\infty}/p_{\infty}) \quad (2.29)$$

avec r_{initial} le rayon initial de la bulle de cavitation (m), ρ_{∞} la masse volumique du milieu extérieur ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et p_{∞} la pression du milieu extérieur (Pa). En considérant une taille de bulle dans l'eau de 10^{-4} m et une pression ambiante de 1 atm (1013,25 hPa), Hickling évalue le temps d'implosion de la bulle, τ , à 10^{-5} s. Il en déduit qu'une pression de 4 GPa serait appliquée pendant un temps de 1 ns. Il vérifie alors que le cristal pourra croître dans cet intervalle de temps à l'aide de l'équation 2.30.

$$\text{Temps d'application de la pression} = 1 \text{ ns} \geq \frac{r_c}{v_C} = \frac{10^{-8}}{10} = 1 \text{ ns} \quad (2.30)$$

avec v_C la vitesse de croissance du cristal ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). La germination par cavitation ultrasonore dépend donc de la vitesse de croissance du solide, du temps d'application

de la pression et de la taille critique du germe stable [138].

Hickling a également supposé que d'autres matériaux ne puissent pas être solidifiés par cavitation à cause d'un diagramme de phase différent. Par exemple, pour le bismuth, la pression requise pour solidifier le matériau est plus élevée que la pression habituelle de l'onde de cavitation. Cette hypothèse pourrait expliquer l'absence de solidification homogène par cavitation dans les MCP tels que les sels hydratés, ce qu'ont démontré Rogerson *et al.* [113, 156]. En utilisant l'équation de Rayleigh (équation 2.29), ils mesurent aussi un temps d'implosion de la bulle τ égal à 10^{-5} s. En parallèle, ils calculent une pression appliquée de 7,1 kbar. Ils utilisent alors l'équation 2.31 pour obtenir le temps d'application de cette pression.

$$\text{Temps d'application de la pression} = n \times \tau / 10^4 \quad (2.31)$$

avec n le temps adimensionnel compris entre 2 et 4 pour une pression de 7,1 kbar. Selon leur hypothèse d'une vitesse de croissance de $4,8 \text{ mm.s}^{-1}$, ce temps était insuffisant pour atteindre le rayon critique, dont l'expression est donnée dans l'équation 2.32.

$$\text{Temps d'application de la pression} = 3ns \ll \frac{r_c}{v_C} = \frac{3,5 \times 10^{-9}}{6 \times 10^{-3}} \simeq 730ns \quad (2.32)$$

Cependant, d'autres expériences menées sur du gallium invalident cette théorie et une autre approche a dû être utilisée pour décrire la solidification des liquides surfondus [155]. Il est alors supposé que les matériaux dont le volume diminue lors de la solidification changent de phase quand s'exerce la phase de surpression. Au contraire, les matériaux qui, comme l'eau, se dilatent en devenant solide, changent de phase au moment de l'application de la dépression.

Différents auteurs ont donc cherché à vérifier expérimentalement un tel comportement. Cependant, cela a nécessité l'élimination de sites externes de nucléation comme les parois du conteneur afin de produire une solidification homogène, conformément à la théorie classique de la nucléation. Une manière d'y arriver a été de faire léviter une bulle dans un liquide surfondu, afin d'évaluer sa capacité à le solidifier grâce aux ultrasons (US). De nombreuses études ont été menées sur l'eau, tout d'abord par Ohsaka *et al.* [157] où le degré de surfusion était réduit de 12 à 5 °C grâce à la cavitation. Une autre étude réalisée par Chow *et al.* [158] leur permet, en faisant léviter une bulle dans une eau surfondue, de réduire le degré de surfusion de 9 à 3,5 °C. Les auteurs observent l'apparition d'un cristal de glace à l'endroit même d'implosion de la bulle, provoquant au passage son éjection vers le ventre de pression. Celui-ci

correspond à un point d'amplitude maximale de l'onde sonore. Pour aller encore plus loin, ils constatent aussi l'apparition d'un cristal aux différentes positions d'implosion lorsque la bulle se déplace vers le ventre de pression, comme illustré par la figure 2.21. Bien que ce second résultat soit en contradiction avec ceux d'Ohsaka *et al.*, l'ensemble de ces études a mis en évidence un lien entre cavitation et solidification.

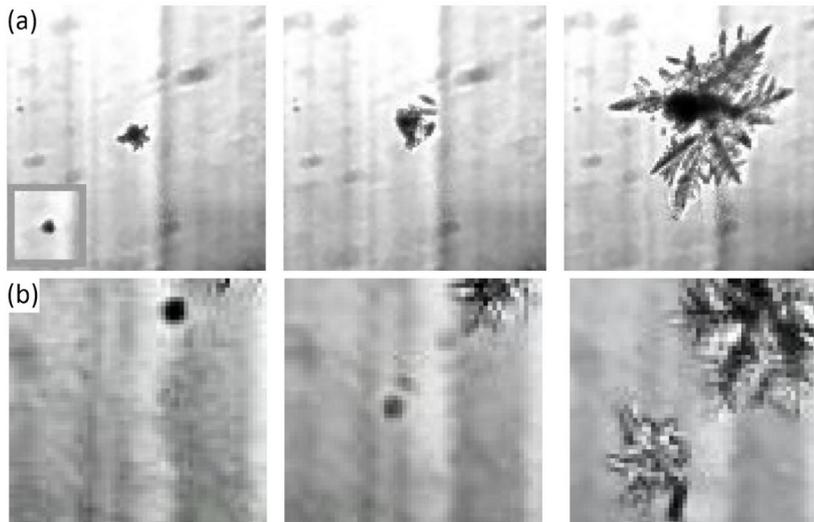


Figure 2.21 – (a) Cristaux de glace générés par une bulle à 0,55 bar, $-3,26\text{ }^{\circ}\text{C}$ à différents instants ($t=0.030\text{ s}$; $t=0.055\text{ s}$; $t=0.255\text{ s}$) (b) Différents cristaux générés par une seule bulle se déplaçant vers le ventre de pression à $-3,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 1,2 bar à différents instants ($t=0\text{ s}$; $t=0.022\text{ s}$; $t=0.053\text{ s}$) [158]

Lü *et al.* [159] ont réalisé une étude sur des bulles en lévitation dans de l'eau surfondue. Ils observent alors que le taux de nucléation est augmenté pour une intensité de l'onde ultrasonore plus élevée ou pour une surface de la goutte plus grande. Dans une seconde étude [160], l'influence des ultrasons sur le degré de surfusion des MCP (solutions de KCl et NaCl) a été mesurée. Ce degré de surfusion était alors réduit de $47,5$ à $20,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le chlorure de sodium et de 47 à $16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le chlorure de potassium.

D'autres expériences de solidification par ultrasons existent dans la littérature pour différents matériaux comme l'eau, dont les résultats principaux ont été synthétisés dans les études de Baillon *et al.* [161] ou Dalvi-Isfahan *et al.* [162]. Une partie des études qui mettent en évidence une réduction de la surfusion supérieure à 50 % sont reportées dans le tableau 2.6. Ce tableau se borne au déclenchement de la solidification dans l'eau ou l'acétate de sodium surfondus bien que d'autres matériaux aient aussi été testés [21].

Tableau 2.6 – Présentation chronologique des expériences réalisées avec un dispositif à ultrasons comme moyen de déclenchement. Cette synthèse se restreint à l'étude de l'eau et de l'acétate de sodium ayant une réduction de surfusion supérieure à 50 % P_{US} : Puissance des ultrasons (W) f_{US} : fréquence de l'onde ultrasonore. **NC** : Non Communiqué

P_{US} (W)	f_{US} (kHz)	Durée des ultrasons (s)	Matériau testé	$V_{testé}$ (cm ³)	Réduction ΔT (%)	Ref.
100	39	5	H ₂ O	3600	70	[163]
NC	27	0,022	H ₂ O	10	56	[158]
40	36	1	H ₂ O	3	62	[164]
100	20	NC	H ₂ O	8	85	[69]
50	20	60	AST	17	89	[165]
180	20	4000	H ₂ O	100	71	[166]

D'après ce tableau, la solidification ne dépend pas que de la puissance ultrasonore, de la durée d'application ou du volume. Elle est aussi liée à la géométrie du récipient contenant le MCP surfondu. Ainsi, Zhang *et al.* [167] constatent que la solidification se produisait généralement aux ventres de pression où la puissance ultrasonore est maximale (figure 2.22 (a)). Il est alors possible de dimensionner le récipient contenant le matériau à solidifier afin d'obtenir une puissance maximale en son centre. Ainsi, Montez-Quirroz [168] donne les dimensions optimales du système pour obtenir un ventre de pression, en fonction de la fréquence du système, présenté dans la figure 2.22 (b).

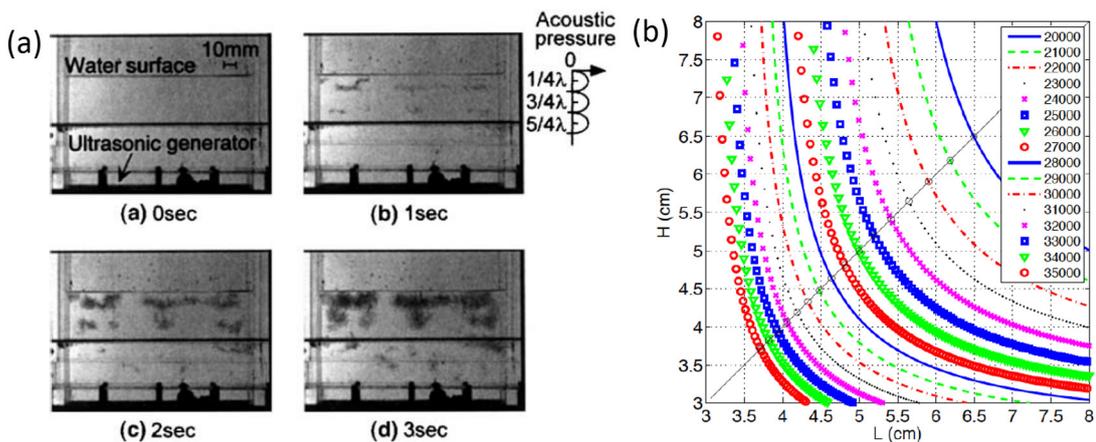


Figure 2.22 – (a) Apparition de cristaux de glace aux ventres de pression, causée par ultrasons [167] et (b) courbes iso-fréquence permettant de dimensionner au mieux une cellule en fonction d'une fréquence (Hz) précise [168]

Une autre conséquence, issue de la synthèse de ces études, est un déclenchement plus facile à 20 kHz. La disponibilité plus importante d'équipements industriels à cette fréquence pourrait favoriser les essais. Hem [169] constate aussi que la solidification dépendait davantage de la cavitation, un phénomène majoré à faible fréquence, plutôt que de l'agitation provoquée par les ultrasons.

La cavitation a aussi une autre conséquence sur la solidification. Chow *et al.* [170] ont observé qu'elle pouvait éroder des dendrites déjà formées (figure 2.23). La nucléation primaire serait alors limitée, mais la nucléation secondaire se trouve favorisée puisque le nombre de sites de germination est augmenté.

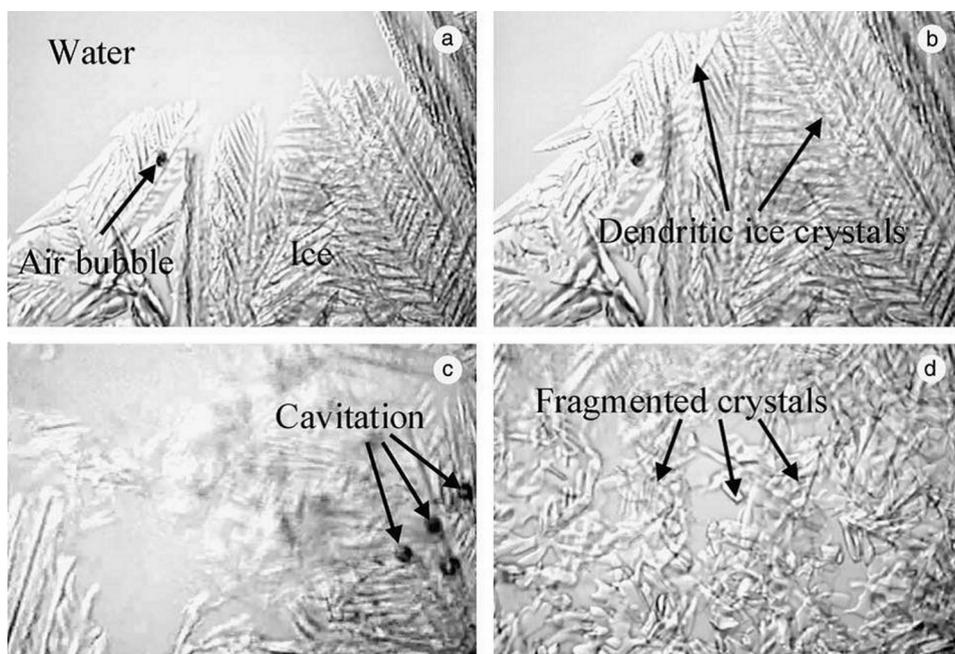


Figure 2.23 – (a) dendrites de glace (sans ultrasons) ; (b) même dendrites, après 5 secondes ; (c) fragmentation des dendrites par cavitation pendant l'application d'ultrasons ; (d) fragments de cristaux de glace restant après 4 secondes d'ultrasons [170]

Certains auteurs tentent aussi de quantifier l'impact des ultrasons sur le temps d'induction (*i.e.* le temps entre le lancement des ultrasons et l'apparition du premier cristal) dans le cas de l'eau [163, 166, 167], des sels hydratés [114, 165, 171–173] ou des alcools de sucre [174]. Il est observé que ce temps d'induction est réduit par l'application d'une puissance ultrasonore suffisante [171–173]. Par exemple, Lyczko *et al.* [171] montrent qu'à sursaturation équivalente, une variation de puissance de 0,05 à 0,12 W.g⁻¹ permet de diviser presque de moitié le délai d'apparition du cristal.

La probabilité de cette apparition dépend aussi du degré de surfusion précédant le début des ultrasons [164, 165], une surfusion plus importante favorisant la cristalli-

sation. La puissance ultrasonore [165, 166, 175] a aussi un impact sur cette probabilité, puisqu'un cristal a plus de chance d'apparaître pour une grande puissance. Seo *et al.* [165] montrent qu'un excédent d'eau dans le sel hydraté peut aussi favoriser la cristallisation. D'autres paramètres influent aussi sur cette probabilité, comme la taille de la sonde [175], sa profondeur d'immersion [175], le matériau du conteneur [168] ou la présence éventuelle de bulles [167]. Une étude par diffraction des rayons X [172] permet de vérifier que des matériaux solidifiés par ultrasons présentaient une structure cristalline identique.

Kordylla *et al.* [176] ont mesuré l'influence du matériau surfondu sur une solidification par ultrasons. Les auteurs ont commencé par calibrer le dispositif ultrasons, en mesurant la puissance absorbée par chaque milieu pour différentes puissances émises. Il apparaît alors que les puissances absorbées dépendent beaucoup plus de la fréquence que du milieu traversé. De même, les sursaturations maximales admissibles avant le changement de phase ne dépendent pas seulement du matériau considéré, mais aussi de la puissance délivrée, liée à la fréquence du dispositif.

Hozumi *et al.* [177, 178] ont étudié l'influence de nombreux paramètres sur la réduction de la surfusion de l'eau, dont les résultats sont présentés dans la figure 2.24. Ils en déduisent qu'un volume plus important (qui pourrait contenir davantage d'impuretés) permettrait d'augmenter la température de gel de l'eau, donc de diminuer la surfusion. Ce phénomène est accentué lorsque l'eau est en contact avec de l'air plutôt qu'avec de l'huile. La réduction est d'autant plus grande qu'une barre métallique est plongée dans le liquide, permettant une solidification hétérogène à partir de sa surface.

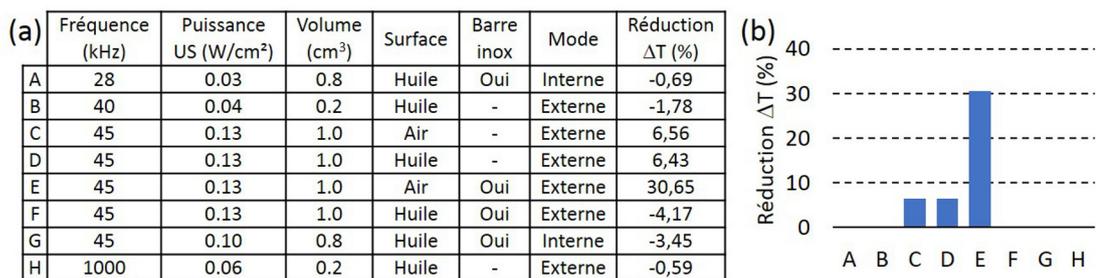


Figure 2.24 – (a) Conditions d'essais testées par Hozumi *et al.* [177] et (b) réduction de la surfusion pour chaque configuration

Des essais de solidification sans contact avec un transducteur à ultrasons externe ont aussi été menés par Wei *et al.* [114]. La puissance qui arrive dans le matériau est alors beaucoup plus faible, comme l'ont calculé Kimura *et al.* [179]. Ainsi, la

solidification était possible mais le temps d'induction était allongé (plusieurs heures), un délai qui peut cependant être réduit par l'utilisation d'un agent nucléant.

Enfin, la libération de la chaleur latente stockée pourrait être accélérée grâce aux ultrasons, comme le montrent Qiu *et al.* [180] ou Ona *et al.* [181, 182]. Ils déterminent ainsi qu'une puissance plus importante d'ultrasons favoriserait la solidification. Miyasaka [183] mesure aussi que la vitesse de recalescence (remontée de la température au début de la solidification) varie linéairement avec l'augmentation de puissance.

L'impact du mode d'ultrasons sur la solidification est évalué par Chow *et al.* [170]. Une solution composée de 30 % de saccharose et 70 % d'eau est d'abord refroidie jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les ultrasons ont ensuite été lancés selon un mode pulsé à 10 % ou 50 % : un mode pulsé à 10 % signifie l'application d'ultrasons pendant $1/10^{\text{e}}$ de secondes suivi d'une pause pendant $9/10^{\text{e}}$ de secondes. La figure 2.25 présente leurs résultats obtenus en faisant varier la puissance linéairement de 0 à 60 W à travers 8 paliers.

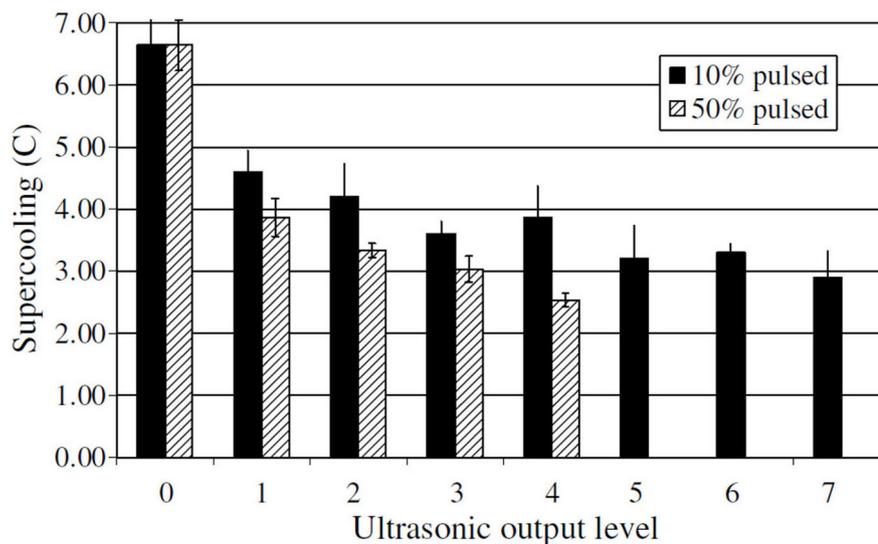


Figure 2.25 – Surfusions nécessaires au déclenchement de la solidification d'une solution (30 % massique saccharose - 70 % massique eau) pour différents niveaux d'ultrasons [170]

Il peut être constaté une réduction importante de la surfusion en mode pulsé, cette réduction étant d'autant plus grande que la pulsation est longue. En effet, une pulsation courte ($1/10^{\text{e}}$ de secondes) ne solidifie pas l'eau si son degré de surfusion est inférieure à $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour une pulsation plus longue ($5/10^{\text{e}}$ de secondes), l'eau change de phase sans entrer en surfusion, dès lors que la puissance ultrasonore est d'au moins 37,5 W.

D'autres expériences sur les sels hydratés ont toutefois mis en évidence des difficultés pour solidifier le matériau, rejoignant ainsi les travaux théoriques de Rogerson [113, 156]. C'est le cas des travaux de Günther [69, 184] où la solidification n'est possible que pour l'eau et non pour les différents sels hydratés testés, bien que la cavitation ultrasonore soit toujours présente. D'autres auteurs comme Sandnes [64] ont expérimenté le même phénomène sur de l'acétate de sodium trihydraté. Ce constat est cependant controversé. En effet, Seo *et al.* [165] ont mesuré une probabilité de 100 % de déclencher la cristallisation dès lors que la température était inférieure à 48 °C ($\Delta T > 10$ °C), pour une puissance de 3 W et une concentration $w_{AS}=0,53$. Il semblerait donc que différents facteurs influent sur cette cristallisation, et qu'il soit nécessaire de les analyser pour comprendre au mieux comment contrôler la solidification.

Une fois la solidification déclenchée dans le MCP, il est nécessaire de pouvoir suivre le comportement du matériau pour comprendre comment la chaleur latente est libérée. Pour cela, de nombreux moyens existent.

2.3.5 Méthodes de suivi du changement de phase

2.3.5.1 Suivi de la solidification par mesure de la température *via* thermocouple

Outre la DSC, l'une des méthodes les plus communes pour suivre le changement de phase est une mesure par un thermocouple immergé dans le matériau à changement de phase pendant sa solidification. Cette méthode, que l'on retrouve dans la littérature sous le nom d'histoire thermique, (*T-history* en anglais), a notamment été quantifiée par Rathgeber *et al.* [185]. Elle permet généralement une analyse des propriétés du matériau, comme la surfusion, à moindre coût tout en étant plus représentative d'une échelle macroscopique. Elle offre ainsi une alternative aux équipements souvent utilisés pour cette analyse, comme la calorimétrie différentielle à balayage où l'analyse se base sur un faible volume. Elle permet aussi d'évaluer la manière dont la chaleur latente est libérée, quantifiant les échanges thermiques en comparant les températures à l'intérieur et à l'extérieur du MCP en train de se solidifier.

Pour aller plus loin, une mesure *in-situ* de la température permet de quantifier la durée totale de solidification, jusqu'à ce que toute la chaleur latente soit dissipée dans le milieu extérieur. Puisque cette dissipation de chaleur latente est influencée par les paramètres de refroidissement selon Bedecarrats [34], la vitesse de refroidissement R a été considérée. Cette propriété donne une vue d'ensemble de la manière dont la chaleur latente est libérée. Celle-ci peut être schématisée par la figure 2.26.

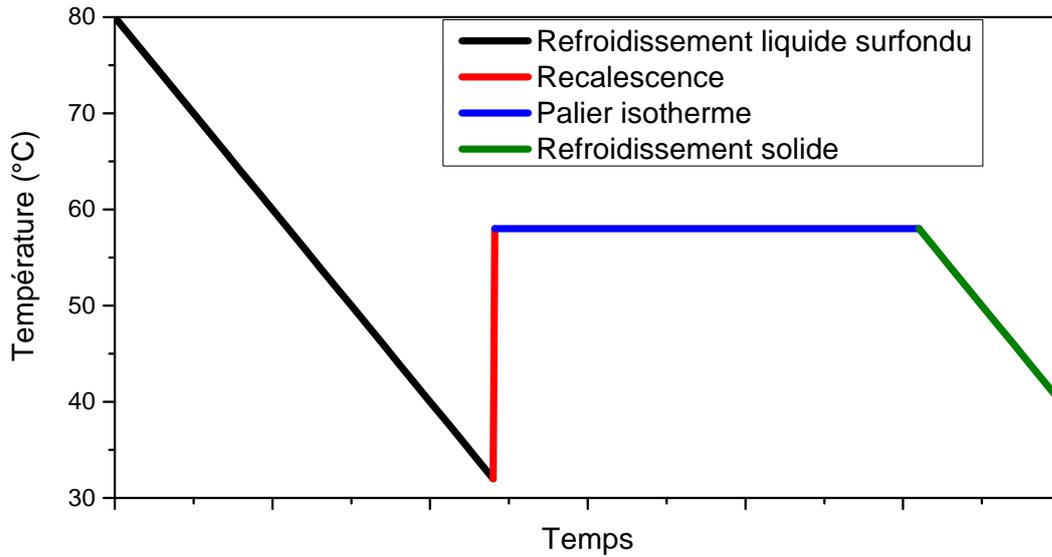


Figure 2.26 – Évolution de la température lors de la solidification d'un matériau surfondu, pour une température de fusion T_F de 58 °C

Le comportement thermique d'un changement de phase implique un changement de propriété de liquide à solide. L'équation 2.33 présente alors le bilan d'énergie représentatif de cette transition de phase (supposée adiabatique) [186]

$$L \times \frac{m_S}{m_{totale}} = \frac{m_S}{m_{totale}} \times C_{P,S} \times \Delta T + \left(1 - \frac{m_S}{m_{totale}}\right) \times C_{P,L} \times \Delta T \quad (2.33)$$

avec m_S la masse solidifiée dans la masse totale m_{totale} et ΔT la surfusion définie dans l'équation 2.1. Ainsi, une partie du matériau deviendra solide, et la chaleur latente dégagée par la formation d'une phase plus stable permettra au matériau de retourner à la température de liquidus. Ce processus est connu sous le nom de recalescence (partie rouge de la courbe sur la figure 2.26). La partie solidifiée du matériau sera alors nommée FS (pour fraction solide immédiatement consommée pendant la recalescence). Le calcul de cette fraction solide est exprimé dans l'équation 2.34, déduite de l'équation 2.33 [186]

$$FS = \frac{m_S}{m_{totale}} = \frac{C_{P,L} \times \Delta T}{L - C_{P,S} \times \Delta T + C_{P,L} \times \Delta T} \quad (2.34)$$

Nous pourrions ainsi mentionner les travaux d'Uzan *et al.* [186] qui ont enregistré l'évolution de la température au cours de la solidification et l'ont comparée à un modèle numérique, obtenant ainsi une bonne corrélation entre numérique et expérimental. Bedecarrats [187] a aussi analysé la solidification au sein d'un no-

dule contenant un MCP. En positionnant des thermocouples à différentes hauteurs du nodule, il mesure une durée de cristallisation plus importante en son centre, impliquant une solidification concentrique depuis les parois.

Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude ayant calculé avec précision le temps nécessaire à la solidification d'un MCP qui se déroule sur un plateau isotherme (partie bleue de la courbe sur la figure 2.26). Cette stabilisation a pour origine le fait que la chaleur latente libérée ne peut être supérieure à l'énergie absorbée sous forme sensible par le matériau, sinon celle-ci ferait refondre le MCP. Par contre, une partie de l'énergie peut sortir du matériau ("système") vers son environnement. Cette énergie extraite est équivalente à la chaleur latente libérée par la solidification, comme exprimé par l'équation 2.35

$$\frac{dm}{dt} \times L = \frac{m_{totale} \times (1 - FS) \times L}{\Delta t} = h_{conv} \times s \times (T_{MCP} - T_{\infty}) \quad (2.35)$$

avec h_{conv} le coefficient de transfert thermique surfacique ($W.m^{-2}$), s la surface (m^2), T_{MCP} la température du MCP et T_{∞} la température extérieure ($^{\circ}C$). Une autre équivalence peut aussi exister lorsque le matériau est refroidi, sans changement de phase (courbe noire et rouge de la figure 2.26), exprimée par l'équation 2.36

$$h_{conv} \times s \times (T_{MCP} - T_{\infty}) = m_{totale} \times C_P \times \frac{dT}{dt} = m_{totale} \times C_P \times R \quad (2.36)$$

La solidification de la fraction liquide résiduelle ($1-FS$) autour du thermocouple se termine lorsque la température commence à diminuer. La durée de cette solidification théorique peut être calculée par l'équation 2.37, déduite des équations 2.35 et 2.36 [188]

$$\Delta t_{th} = \frac{(1 - FS) \times L}{C_P \times R} \quad (2.37)$$

Cette mesure par thermocouple, bien qu'elle soit efficace, nécessite toutefois l'introduction d'une surface métallique dans un matériau en surfusion, favorisant la germination hétérogène. Englmair *et al.* [118] ont ainsi montré que la surfusion était réduite de 80 à 68 $^{\circ}C$ par la simple présence de ce type de surface dans une solution d'acétate de sodium. Pour une étude plus rigoureuse de la cristallisation, il est nécessaire d'éliminer la présence d'une telle surface afin de limiter la solidification hétérogène. Des méthodes alternatives de suivi de la solidification ont donc été évaluées.

2.3.5.2 Suivi de la solidification par mesure de la vitesse de croissance

Une première alternative à l'utilisation d'un thermocouple est l'observation du phénomène de solidification par voie externe. Différents auteurs ont aussi pu, grâce à une caméra rapide, quantifier la vitesse du front de solidification de l'acétate de sodium trihydraté, dont les premiers résultats viennent d'Ohachi *et al.* [143]. Après que la solidification ait été initiée par une décharge électrique dans une solution contenant 55 % massique d'acétate de sodium, la vitesse de croissance du front solide a été calculée. Différents essais sont menés, où la fraction d'eau (H₂O) contenue dans la partie trihydraté (1- w_{AS}) est progressivement remplacée par de l'eau lourde (D₂O). Le résultat est donné dans la figure 2.27.

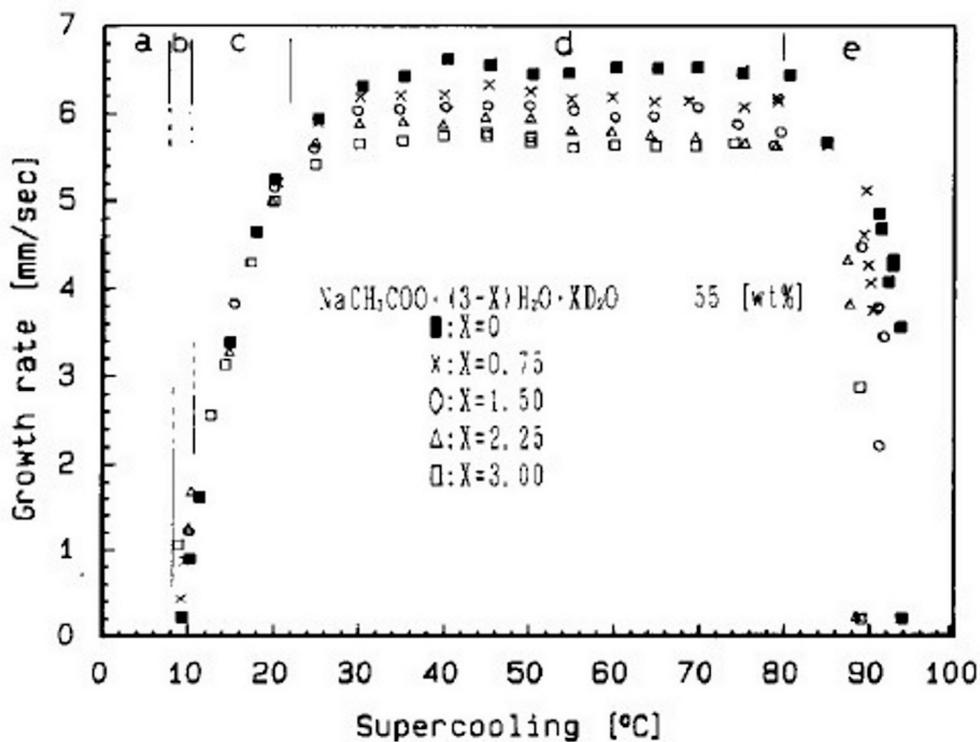


Figure 2.27 – Évolution de la vitesse de croissance du front solide après un déclenchement électrique [143] avec différentes températures de cristallisation

Ils constatent que la variation de vitesse de croissance en fonction de la surfusion passe par plusieurs phases. La première phase, entre 0 et 20 °C de surfusion (phases a, b, c), suit une loi polynomiale d'ordre 2 dont la forme est donnée dans l'équation 2.38 [189]

$$v_C(\Delta T) = a \times \Delta T + b \times \Delta T^2 \quad (2.38)$$

avec a ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et b ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) des coefficients d'ajustement. Une seconde phase apparaît ensuite entre 20 et 80 °C de surfusion (phase d). Cette phase correspond à la limite d'extraction de la chaleur latente, comme présenté par Dietz *et al.* [190]. Ces auteurs, ou plus récemment Munakata *et al.* [145, 191], ont étudié l'influence de la concentration sur cette vitesse de croissance. Pour un essai à $w_{AS} = 0,55$, la vitesse de croissance se stabilise entre 6 et 7 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, des valeurs équivalentes à celles d'Ohachi *et al.* Cette vitesse peut être largement diminuée par une concentration plus faible en acétate de sodium, jusqu'à 1 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque cette fraction massique est diminuée jusqu'à $w_{AS} = 0,4$. Le remplacement par Ohachi *et al.* de l'eau par de l'eau lourde semble également ralentir la progression du solide. L'influence de la surfusion et de la concentration sur la vitesse de croissance peut être évaluée par l'équation 2.39, une loi empirique de Munakata *et al.* [191]. Cette équation ne s'applique que pour un degré de surfusion ΔT entre 0 et 48 °C et une fraction massique d'acétate de sodium w_{AS} entre 0,40 et 0,55

$$v_C(w_{AS}, \Delta T) = (18,6 \times w_{AS} - 6,93) \times \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\Delta T + 60 \times w_{AS} - 45}{7,5} \right) \right) \quad (2.39)$$

avec $\operatorname{erf}(x)$ la fonction d'erreur. L'évolution de la vitesse de croissance du front solide se termine par une troisième phase (phase e), où cette vitesse diminue rapidement du fait du gel de l'eau en dessous de -18 °C (76 °C de surfusion).

Günther [69] a comparé la vitesse de croissance de ce matériau à d'autres sels hydratés après l'ensemencement du MCP surfondu dans une boîte de Pétri. Elle a constaté que la vitesse de l'acétate de sodium trihydraté était assez faible parmi les sels hydratés. Celle du chlorure de calcium hexahydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) peut atteindre 30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et celle du fluorure de potassium tétrahydraté ($\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 100 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette vitesse de solidification (6 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) est tout de même supérieure de 3 ordres de grandeur à celles d'autres MCP comme les alcools de sucre [192].

Un dernier banc expérimental qui présente une mesure de la vitesse de solidification est celui de Desgrosseilliers [29]. Il a ainsi filmé avec une caméra la solidification, déclenchée par ensemencement à l'aide de ressorts. L'image du front de solidification est présenté dans la figure 2.28 (a). Il est alors possible en se plaçant sur une ligne (ici la ligne rouge pointillée) de mesurer le déplacement du front de solidification à chaque image grâce au logiciel Matlab. En divisant ensuite par l'écart de temps entre deux images, on obtient sa vitesse de propagation par régression linéaire, comme dans la figure 2.28 (b).

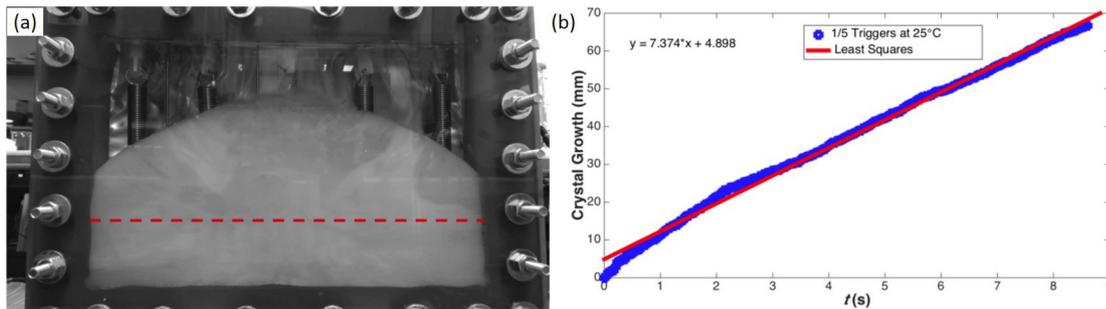


Figure 2.28 – (a) Image de la progression du front de solidification. La ligne pointillée rouge indique la zone de relevé de la position. La photo a été prise après que le front solide ait parcouru toute la longueur ($t = 9$ s) (b) Régression linéaire de la position du front en fonction du temps, tout au long de la solidification [29]

La valeur obtenue par régression linéaire ($0,74 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ d'après le coefficient directeur de la figure 2.28 (a)) est légèrement plus élevée que les celles de la littérature ($0,66 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ d'après l'équation 2.28). Cet écart peut cependant être corrigé en ne considérant que l'intervalle [2 s ; 9 s] pour avoir un comportement linéaire.

2.3.5.3 Suivi de la solidification par opacification d'un laser

Une autre méthode de suivi de la solidification est la mesure de transmission d'un laser au travers du matériau pendant la solidification. Elle consiste donc à détecter un changement de phase par un changement des propriétés optiques du matériau. L'utilisation dans le cadre des sels hydratés peut sembler triviale puisque le matériau liquide est transparent dans le visible alors que le solide est souvent opaque. Assez peu d'études existent pourtant dans la littérature puisqu'il faut produire une transmission rectiligne sur l'ensemble du parcours du laser pour garantir les meilleurs résultats. Nous pouvons citer Qiu *et al.* [180] qui ont utilisé un laser pour détecter la cristallisation d'une solution sursaturée de phosphate d'ammonium et de magnésium hexahydraté ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Il est alors possible de découper le processus en trois phases :

- Une première phase avant le premier trait vertical, de 0 à 350 secondes, où la puissance mesurée du laser est maximale (transmission dans un milieu liquide plutôt transparent) ;
- Une deuxième phase entre les deux traits verticaux, de 350 à 800 secondes, où le signal laser chute (changement de phase liquide-solide) ;
- Une troisième phase après le second trait vertical, de 800 à 1200 secondes, où le signal laser reçu atteint un minimum (transmission dans le milieu solide plutôt opaque). La définition de ces trois zones sur un résultat-type est imagée sur la

figure 2.29 (a).

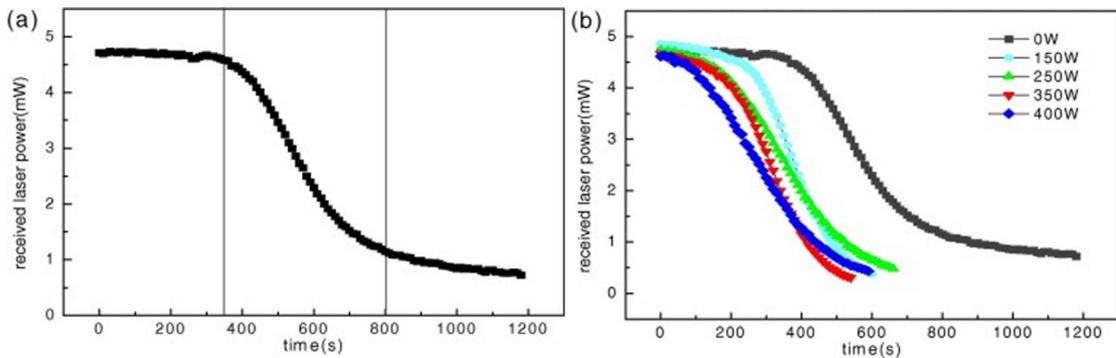


Figure 2.29 – (a) Les différentes étapes de solidification par laser (essai à 0 W) (b) Étude de l'influence des ultrasons sur l'opacification du laser [180]

Les auteurs ont ainsi pu déterminer comment s'opacifiait le matériau par ultrasons, donc analyser sa cristallisation grâce à une méthode externe, comme le montre la figure 2.29 (b). Le premier constat est que le temps d'induction (première phase) diminue d'autant plus que la puissance des ultrasons est importante. Ces résultats ont été confirmés par une autre étude de Zeng *et al.* [173] qui ont évalué, par l'opacification d'un laser, la solidification par ultrasons d'une solution de sulfate de sodium decahydraté. D'après les travaux de Qiu *et al.* [180], une forte puissance ultrasonore semble aussi réduire le temps de solidification (deuxième phase) en accélérant la vitesse de propagation du solide (figure 2.29 (b)). Cependant, l'évolution de ce comportement est incertaine, rendant l'exploitation difficile. De plus, les auteurs ayant étudié cette technique ne donnent que peu d'informations sur la manière dont sont délimitées les différentes zones.

Au fur et à mesure du temps et des cycles de fusion et de déclenchement de la solidification, les performances d'un système de stockage de chaleur latente sont susceptibles d'évoluer. Il est donc nécessaire de considérer ce problème, et de proposer des solutions pour maintenir constantes ces performances.

2.4 Vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté

2.4.1 Les différents modes de vieillissement

2.4.1.1 Corrosion

La corrosion correspond à l'oxydation d'un matériau lorsque celui-ci est en contact avec des molécules de dioxygène O_2 ou des cations H^+ . Les sels hydratés sont susceptibles de corroder les conteneurs métalliques qui les entourent. Il est donc

nécessaire de quantifier cette corrosion pour différents matériaux, afin de s'affranchir de ce phénomène en choisissant un conteneur adapté. C'est pourquoi une étude a été menée par Cabeza *et al.* [193] sur différentes métaux immergés dans des solutions de sels hydratés. Dans le cas de l'acétate de sodium, la vitesse de corrosion (quantifiée par une perte de matière) est de $33 \text{ mg.cm}^{-2}\text{an}^{-1}$ pour le cuivre, et entre 15 et $24 \text{ mg.cm}^{-2}\text{an}^{-1}$ pour le laiton ce qui nécessite d'être vigilant. En revanche, cette étude a montré que la vitesse de corrosion était négligeable pour l'acier, qu'il soit inoxydable ou non. Ces observations sur l'aluminium sont confirmées par l'étude de Zhao *et al.* [194] où des images au microscope électronique à balayage montrent la faible avancée de cette corrosion dans l'aluminium. Ces matériaux pourraient donc être compatibles pour le stockage de notre matériau.

2.4.1.2 Dissociation des phases et ségrégation

L'acétate de sodium trihydraté est composé de deux phases, l'eau d'un côté, l'ion acétate de l'autre. Ces deux éléments sont assemblés par des liaisons entre les atomes d'hydrogène de l'eau et les atomes d'oxygène des acétates [195], comme nous pouvons le voir sur la figure 2.30.

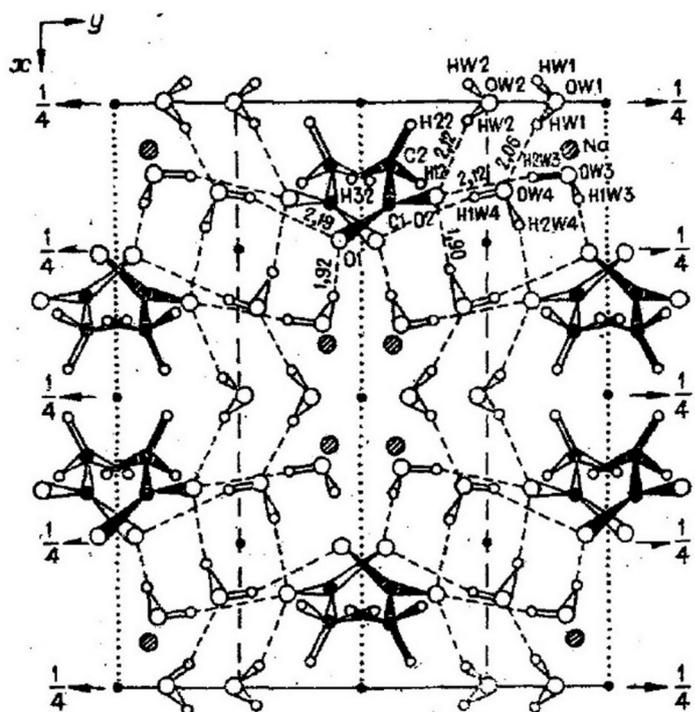


Figure 2.30 – Projection selon l'axe z de la structure de l'acétate de sodium trihydraté ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [195]

Lorsque le matériau atteint sa température de fusion (58 °C), le diagramme de phase [94], présenté dans la figure 2.6, nous indique une fusion non-congruente du matériau avec la présence d'acétates de sodium résiduels (entre la courbe verte et marron). Si on dépasse la température de 77 °C, le matériau refroidit ensuite selon un autre trajet prédit par le diagramme de phase. On arrive alors à une fraction $w_{AS} = 0,543$ dans la solution, et à la ségrégation d'une partie de l'acétate de sodium au fond du récipient. Cette séparation des deux espèces va demeurer au cours des cycles de fusion-solidification. De ce fait, le volume de matériau aux proportions stœchiométriques (une molécule d'acétate de sodium liée à 3 molécules d'eau) va alors diminuer. De moins en moins de matériau changera de phase au cours du temps, diminuant la chaleur latente qu'il serait possible de stocker et déstocker par unité de volume, ce qui correspond à un vieillissement.

Il existe différents modes de vieillissement par ségrégation pour l'acétate de sodium trihydraté :

- Dissociation de l'eau et de l'acétate de sodium lors des cycles de changement de phase de fusion ↔ solidification [196] ;
- Dissociation de ces deux mêmes espèces lors de son maintien en surfusion [66] ;
- Vieillissement du matériau par évaporation d'eau en raison d'un maintien à haute température [197].

2.4.2 Vieillissement par cycles thermiques

L'application de cycles de chauffe et refroidissement pour quantifier la chaleur latente stockée à la fusion et libérée à la solidification est l'une des méthodes les plus répandues. Ferrer *et al.* [198] ont ainsi synthétisé les études et montré que les analyses sont très souvent menées à l'aide d'un calorimètre ou d'une DSC (creuset fermé). Cet appareil permet en effet d'imposer un cycle de température et de mesurer les variations de flux de chaleur correspondantes, notamment au moment de la fusion et de la solidification. Une autre de leurs conclusions est le manque de travaux réalisés sur un très grand nombre de cycles.

L'une des premières études de vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté correspond aux travaux de Pálffy *et al.* [196]. Les auteurs y ont constaté une chute de la chaleur latente libérée à la solidification de 30 %, passant de 290 à près de 200 J.g⁻¹ après 300 cycles, qui semble alors se stabiliser, comme illustré dans la figure 2.31.

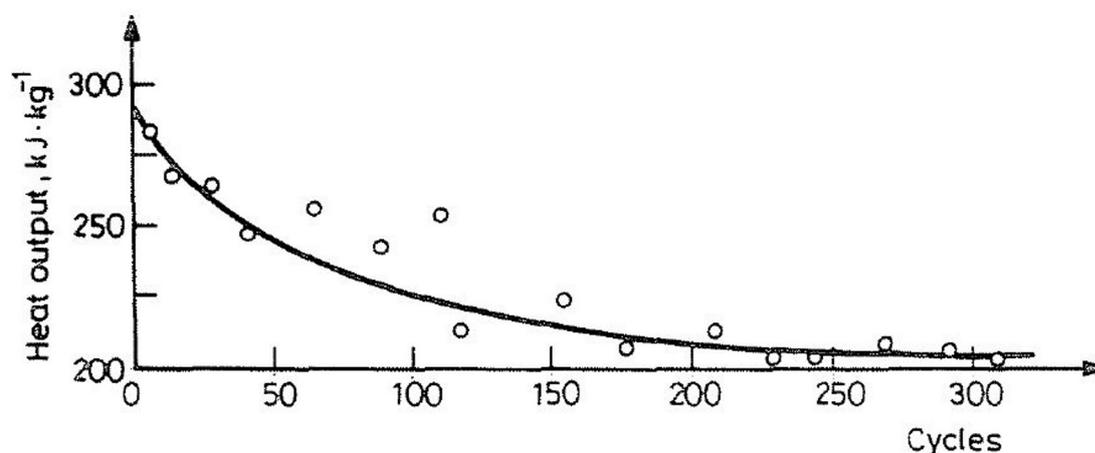


Figure 2.31 – Évolution de la chaleur latente libérée par une solution brute ($w_{AS} = 0,603$) au cours des cycles [196]

D'autres travaux ont ensuite cherché à atténuer ce vieillissement, notamment par l'ajout d'agents nucléants ou texturants dans le matériau à changement de phase. Le premier type de matériau permet de maintenir une surfusion minimale et d'assurer l'observation de la solidification au cours des cycles. Il est aussi important de choisir un agent nucléant qui garde son efficacité après plusieurs fusions et solidifications. Guion *et al.* [199] remarquent ainsi que l'utilisation d'hydrogénophosphate de sodium maintenait la surfusion constante (6-7 °C) au cours des cycles. À l'inverse, un autre de leurs additifs ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) présentait un degré de surfusion de 19 °C au premier cycle, une valeur qui augmentait rapidement ensuite.

Mais pour limiter le vieillissement, il est surtout important d'éviter la dissociation des phases, donc d'assurer une cohésion de notre échantillon. C'est le rôle des seconds additifs, qui permettent par leur grande viscosité de limiter le phénomène de ségrégation. Ils garantissent ainsi qu'un plus grand volume continue d'emmagasiner et de restituer de la chaleur latente à la température souhaitée. L'ajout d'agent texturant comme la CMC (1 %) ou la gomme xanthane (0,5 %) ne semble pas influencer la conductivité thermique, qui demeure constante après cet ajout [103]. Cependant, la présence de ces agents texturants pourrait perturber la propagation du front de solidification, ralentissant la libération de chaleur latente, un phénomène rarement étudié dans la littérature.

Une synthèse des essais de vieillissement par cycles thermiques est présentée dans le tableau 2.7. Il faut également noter que l'ensemble des études qui y sont présentées mentionnent une surfusion constante au cours des cycles, donc un agent nucléant efficace.

Tableau 2.7 – Synthèse chronologique des études du vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté par cycles thermiques. **NC** : Non Communiqué. CMC : Carboxyméthylcellulose ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$). Cste : constante

T_{min} (°C)	T_{max} (°C)	Vitesse (°C.min ⁻¹)	Cycles	Agent nucléant (% massique)	Agent texturant (% massique)	Variation L	Réf.
23	65	0,05	300	-	-	- 30 %	[196]
35	70	0,4	400	1 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-	-37 %	[200]
35	70	0,4	400	1 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	3 % H_2O + 1 % alcool polyvinylique + 0,5 % acétone + 1 % paraffine liquide	Cste	[200]
30	60	2	250	-	3 % CMC	Cste	[73]
20	80	5	22	2 % Na_2HPO_4	0,5 % CMC	Cste	[201]
20	70	NC	60	0.8 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3 % CMC	Cste	[93]
0	75	5	300	0,5 % Na_2HPO_4	CuS et copolymère acrylamide- acide acrylique	-10 %	[202]
27.5	73	NC	200	-	2 % Gomme xanthane	-6 %	[203]

D'après le tableau 2.7, on observe que l'utilisation d'agents texturants semble la meilleure alternative, car elle permet de garder des propriétés de chaleur latente constante, même après 250 cycles. Cependant, Cabeza *et al.* [204] ont constaté une séparation de l'acétate de sodium et de la CMC lorsque la température dépassait 65 °C.

2.4.3 Vieillissement en surfusion

Kong *et al.* [66] ont, quant à eux, fait l'hypothèse que le matériau vieillissait davantage lorsqu'il était en surfusion. L'ajout d'eau, d'après le principe d'excédent d'eau (ou *extra water principle*) développé par Furbo [205], favorise la fusion congruente du matériau. A partir de la composition brute de 40 % massique d'eau, de nouvelles solutions ont été développées, avec des concentrations en eau comprises entre 42 à 46 % massique et le reste en acétate de sodium. Les auteurs ont commencé par faire fondre le matériau à une température située entre 80 et 85 °C. Ils l'ont ensuite laissé en

surfusion pendant différentes durées, de 14 à 130 jours. Puis la chaleur latente libérée par la solidification du matériau a été mesurée à l'aide de capteurs de température positionnés sur les parois extérieures du récipient (voir figure 2.32 (a)). Les auteurs ont alors obtenu les résultats représentés dans la figure 2.32 (b). Nous avons également essayé de reproduire l'équation 2.5 au travers de la courbe en bleu, tout en tenant compte des propriétés des matériaux considérées dans le cadre de l'essai [66]. La chaleur latente est alors de 264 J.g^{-1} , la chaleur spécifique du liquide et du solide sont respectivement de $2,8$ et $1,9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et le degré de surfusion de $38 \text{ }^\circ\text{C}$.

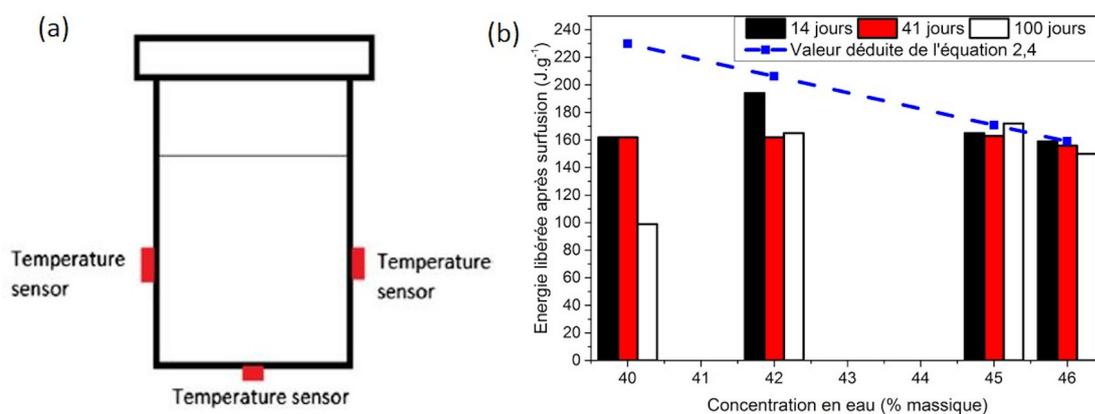


Figure 2.32 – (a) Positions des capteurs de température autour du récipient de MCP (b) Chaleur latente libérée par des solutions de 40, 42, 45 et 46 % massique d'eau après plusieurs durées de surfusion. Les essais ont été répétés à trois reprises pour une courte durée (14 jours) [66]

Pour une concentration en eau de 40 % massique, le matériau a déjà subi un vieillissement dès 14 jours, résultant en une chute immédiate des propriétés. En effet, comme nous l'avons montré plus haut, un matériau brut est très sensible à la ségrégation. On constate ensuite que deux phénomènes entrent en jeu. Tout d'abord, la chaleur latente libérée après 14 jours de surfusion diminue presque linéairement entre 42 et 46 % massique d'eau. En effet, Araki *et al.* [98] avaient mesuré une augmentation linéaire de la chaleur latente avec l'augmentation de la concentration en acétate de sodium (donc la diminution de la concentration en eau), comme exprimée par l'équation 2.5.

Le second phénomène est le vieillissement du matériau au cours du temps, donc un écart entre la chaleur latente libérée à court terme (14 jours) et long terme (41 puis 100 jours). Les auteurs ont constaté qu'un excédent d'eau d'au moins 45 % massique atténuait le vieillissement, puisque l'énergie libérée après 100 jours en surfusion était identique à celle mesurée après 14 jours. Cette énergie était alors égale à celle prédite par l'équation 2.5. Pour 42 %, on observe déjà un écart à 14 jours, qui se creuse

lorsqu'on atteint 41 jours. Cet écart risque donc d'augmenter encore avec un temps plus long, il est donc risqué de choisir une concentration aussi faible en eau. On préférera donc développer un système ayant un surplus d'eau plus important puisque, même si la capacité de stockage est plus faible, elle semble plus stable dans le temps.

Les auteurs ont également comparé ces résultats aux valeurs d'énergie libérée après l'ajout d'agents texturants et une courte surfusion. Ils ont alors observé que la CMC était la plus efficace pour limiter le vieillissement en surfusion, avec une chaleur latente mesurée de 219 J.g^{-1} après 14 jours de surfusion pour un ajout de 2 % de CMC [66]. À masse équivalente, l'ajout d'eau (42 % massique d'eau) ne délivrait que 194 J.g^{-1} .

Les mêmes auteurs ont, par la suite, voulu relier la perte de la chaleur latente à une ségrégation du matériau [206]. Au terme de la période de surfusion, les différentes solutions présentaient en effet un volume de sel anhydre plus ou moins important, mis en évidence dans la figure 2.33. Ce phénomène de ségrégation, présenté plus haut, est particulièrement visible après surfusion d'un acétate de sodium trihydraté brut (concentration en eau de 40 % massique) [206].



Figure 2.33 – Solutions de 8 cm de hauteur surfondues pendant 131 jours, avec une concentration X en eau et (1-X) en acétate de sodium, avec X = 46 ; 45 ; 42 et 40 % [206].

Une fois le matériau solidifié, chaque récipient a été découpé dans la hauteur en 4 portions égales, pesé puis placé dans un four à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que l'eau soit évaporée. Ils ont ensuite été pesés à nouveau, la différence correspondant à la concentration en eau, et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.34.

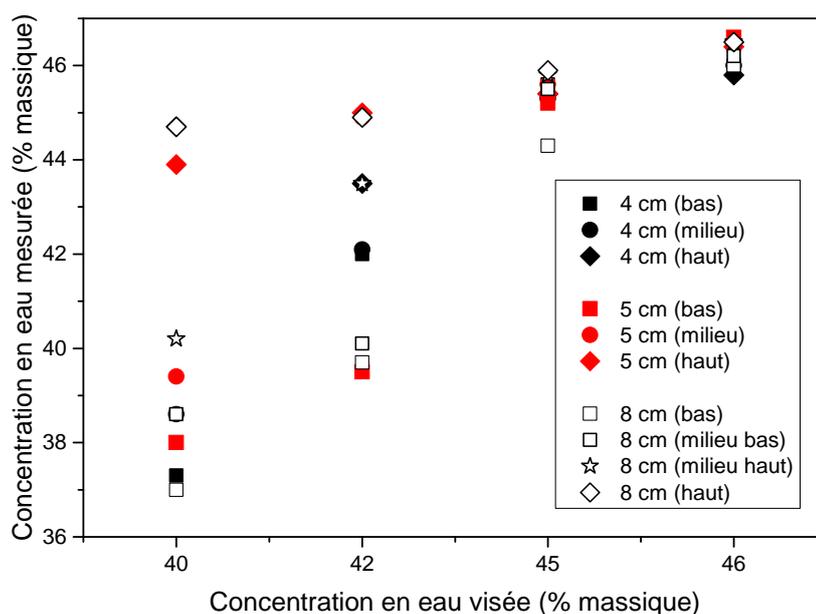


Figure 2.34 – Mesure de la concentration en eau pour différentes positions d'échantillons (bas, milieu, haut) dans des récipients de différentes hauteurs (4 ; 5 ; 8 cm), surfondus pendant 131 jours. Adapté de [206]

On constate alors une tendance nette entre l'homogénéité de la concentration aux différentes positions, la ségrégation apparente et la perte des propriétés thermophysiques au cours du temps. En effet, un matériau qui avait une concentration brute (40 % massique d'eau) perdait une grande quantité de chaleur latente dès les premiers jours de surfusion. En parallèle, on observe qu'une grande partie du matériau est tombée au fond du récipient, avec des concentrations mesurées au milieu ou en bas plus faibles que l'objectif visé de 40 % massique. Il y a donc eu une importante dissociation entre le sel, qui apparaît au fond du tube, et l'eau, majoritaire dans la partie supérieure (44-45 % massique). Ce phénomène se retrouve dans une moindre mesure pour une concentration visée de 42 % massique.

Pour une concentration visée de 45 et 46 % massique en eau, la solution est au contraire beaucoup plus stable. En parallèle, le phénomène de ségrégation n'apparaît presque pas dans le récipient, ce qui est confirmé par une stabilité de la concentration dans la hauteur. Une concentration de 45 % semble donc constituer un bon compromis pour garantir durablement la meilleure capacité de stockage.

Au vu de cette synthèse bibliographique, nous avons une meilleure vision du cadre de nos travaux de recherche, et nous sommes davantage capables de nous positionner par rapport aux travaux existants.

2.5 Problématique de la thèse

Nous avons pu noter, au travers de cette analyse bibliographique, que de nombreux auteurs ont caractérisé les MCP (en particulier l'AST) par rapport à leurs propriétés thermophysiques. Les études sont généralement faites sur des échelles de volume relativement faibles, du μm^3 à la dizaine de cm^3 [38, 65]. Toutefois, des masses d'échantillon importantes ont rarement été testées, pourtant plus représentatives d'une application [25, 29, 30]. De plus, la surfusion semblerait favorisée par un ajout d'eau qui permet une diminution de la température de cristallisation, majorée lors d'un refroidissement rapide [207].

De nombreuses méthodes de déclenchement ont ensuite été présentées, notamment : l'ensemencement [33, 117], par voie électrique [46, 145] ou par ultrasons [165, 170, 177]. Ces derniers pourraient permettre d'évaluer l'énergie à fournir au système pour déclencher la libération de chaleur latente. Bien que certaines études [114, 165] montrent le succès de cette technique (réduction de 89 % de la surfusion), celle-ci est controversée [69, 156]. Il est alors possible que la solidification soit influencée par d'autres paramètres qui seraient à définir. L'un d'entre eux pourrait être le contact du MCP avec d'autres surfaces, favorisant une cristallisation hétérogène qui nécessiterait moins d'énergie pour apparaître. Pour évaluer la capacité intrinsèque du matériau à cristalliser, nous avons cherché à limiter ce type de cristallisation en évitant la présence d'éléments au contact du liquide surfondu. Cela était possible avec les ultrasons, dont la source pouvait être externe. Afin de continuer de limiter cette solidification hétérogène, différents moyens de suivi externe de la solidification existent comme le laser [173, 180] ou la caméra [29, 143, 191]. Ceux-ci peuvent être rencontrés dans la littérature mais leur protocole de mesure est rarement bien défini.

Il apparaît que l'AST est très sensible au vieillissement [196, 200]. Les agents texturants semblent prometteurs puisqu'ils permettent une stabilisation de la chaleur latente au cours du temps. Cependant, leur température maximale d'utilisation reste modérée, et il n'a pas été prouvé qu'ils garantissaient une bonne surfusion, indispensable à notre étude. L'ajout d'eau peut, quant à lui, diminuer la température de cristallisation [65, 94] tout en atténuant le vieillissement de l'AST à l'état surfondu selon Kong *et al.* [66]. Il a également été observé que l'impact de cet ajout d'eau sur le vieillissement par cycles thermiques n'a pas été étudié dans la littérature.

Nous pourrions résumer la thèse par la question suivante : **"Comment déclencher de manière répétée par ultrasons la libération de l'énergie stockée dans un échantillon d'acétate de sodium trihydraté (AST) surfondu ?"** Nous chercherons aussi à connaître l'impact d'un ajout d'eau sur le comportement de cet AST.

3 Analyse calorimétrique de l'acétate de sodium trihydraté

3.1	L'étude calorimétrique à différentes échelles	69
3.1.1	De la dizaine de milligrammes	69
3.1.2	Vers un volume intermédiaire (10 g)	71
3.1.3	Jusqu'à un volume plus important (300 g)	72
3.2	Comparaison avec les mesures de l'état de l'art	73
3.2.1	Mesure de la chaleur spécifique	75
3.2.2	Mesure de la chaleur latente de fusion	78
3.3	Le maintien en surfusion jusqu'à la solidification	81
3.3.1	La plage de surfusion du matériau	81
3.3.2	Le cas particulier de la cristallisation froide	84
3.4	Influence d'une concentration plus forte en eau	85
3.4.1	Détermination de la concentration en eau du matériau brut	86
3.4.2	Impact d'une concentration en eau différente	88
3.5	Conclusion sur la mesure des propriétés du matériau	93

Dans ce chapitre, le comportement de l'acétate de sodium trihydraté (AST) sera analysé en détail. Pour cela, différents équipements de calorimétrie ont été utilisés afin de mesurer les propriétés relatives au stockage thermique comme la température de fusion, ainsi que les chaleurs spécifique et latente. Ces propriétés ont été comparées aux lois empiriques de la littérature qui ont été introduites dans la section 2.2.2.2. Il a été vu dans la section 2.4.1.2 que la première fusion de l'AST entraînait une dissociation d'une partie du matériau en eau et sel anhydre. Les propriétés du matériau vont alors évoluer de celles d'un matériau brut (obtenues lors de la première fusion) à

celles d'une solution ensuite. Les mesures ont donc été effectuées sur plusieurs cycles pour suivre l'évolution de ces propriétés. En parallèle, l'influence des conditions expérimentales, comme celle du volume et de la vitesse de refroidissement, sur la température de cristallisation d'un échantillon seront étudiées. Une température de cristallisation basse permettrait de maintenir le matériau dans un état de surfusion stable et d'empêcher sa solidification spontanée tant que la libération de la chaleur latente n'est pas souhaitée. La modification des propriétés par un ajout d'eau devra aussi être analysée, puisque cette méthode est envisagée pour la suite de cette étude. Elle permettrait de diminuer la température de cristallisation, d'après le diagramme de phase (figure 2.6) basé sur les résultats de Wada *et al.* [94] et Combes [65]. De plus, d'après Kong *et al.* [66], une telle méthode permettrait de limiter la diminution de la chaleur latente (vieillessement) durant la surfusion, dont l'effet sera étudié dans le chapitre 7.

3.1 L'étude calorimétrique à différentes échelles

Les propriétés thermophysiques du matériau (chaleur spécifique, température de fusion et de cristallisation et chaleur latente associée) ont un impact direct sur les capacités de stockage thermique de l'AST. En effet, un matériau avec un degré de surfusion important permettra un stockage sur de plus grandes gammes de température, mais avec des pertes sensibles plus importantes. Ces propriétés ont donc été quantifiées à différentes échelles, à partir des équipements qui sont décrits dans cette première partie.

3.1.1 De la dizaine de milligrammes

Le premier appareil de caractérisation utilisé est une DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage). Cet appareil se base sur une comparaison entre un premier creuset vide, la référence, et un second rempli par l'échantillon à tester. L'appareil de mesure (Netzsch, Pegasus 404 F1, précision de 0,1% sur la température et de 1% sur l'enthalpie¹) fonctionne sur une plage de températures entre -150 et +500 °C. Il utilise de l'azote liquide pour contrôler le refroidissement et de l'hélium comme gaz porteur en raison de ses meilleures propriétés de transfert de chaleur à des températures négatives (le caractère inerte du gaz n'a pas été considéré car le creuset était scellé). Un schéma de principe de ce système est donné dans la figure 3.1. Dans nos essais, la température maximale était de 75 °C pour que la totalité de la fusion se termine

¹Ces valeurs sont données par le fabricant dans le meilleur des cas. Nous avons estimé ici que l'incertitude, notamment sur l'enthalpie, était d'environ 10%

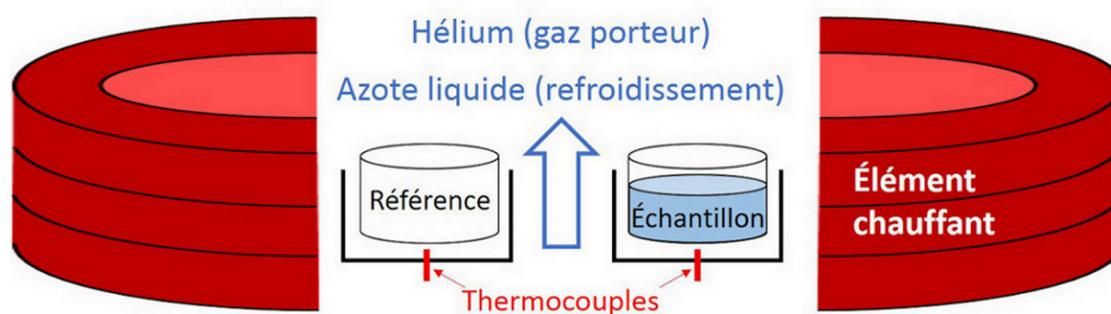


Figure 3.1 – Schéma de principe de la DSC

pendant la chauffe et que l'intégrale du pic endothermique puisse être mesuré avec précision. La température minimale de l'essai était de -50 °C , pour nous permettre d'observer la cristallisation qui pourrait se produire dans certaines conditions jusqu'à -40 °C [94]. La vitesse de chauffe est de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la plupart des essais. Le taux d'échantillonnage correspondait à une mesure toutes les 800 ms, ce qui permettait d'avoir une bonne définition des pics en même temps qu'un volume de données raisonnables. La vitesse de refroidissement est, en fonction des essais, imposée à 2 ou $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, pour étudier son influence sur la cristallisation de l'AST. Ces vitesses ont été considérées comme adaptées car elles permettaient un écart relativement faible (inférieur à $0,2\text{ °C}$) entre les températures des maximums des pics endothermiques mesurées sur les différents essais, comme recommandé par la littérature [208]. Les échantillons caractérisés en DSC proviennent d'un lot unique de 1 kg d'AST pur à 99 % (Acétate de Sodium Trihydraté, Sigma Aldrich BioXtra) afin que les résultats soient comparables entre eux. Les creusets étaient en aluminium d'un volume maximal de $40\text{ }\mu\text{L}$, soit environ 40 mg d'AST. Les échantillons testés dans nos essais avaient une masse comprise entre 18 et 36 mg, pour permettre une première étude de l'impact du volume (du simple au double).

La DSC constitue une méthode assez simple pour étudier la température de cristallisation de l'AST lors d'un refroidissement contrôlé. Cette mesure est réalisée grâce à un thermocouple placé à la base du creuset en aluminium. Cet appareil était en revanche moins adapté pour analyser d'autres propriétés, comme la chaleur spécifique. La mesure réalisée par DSC présentait une fluctuation non négligeable de la ligne de base en raison de la vitesse de chauffe imposée, entre 2 et $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une analyse au moyen d'autres équipements, comme un calorimètre, a donc été préférée.

3.1.2 Vers un volume intermédiaire (10 g)

Durant ces travaux, un calorimètre (SETARAM, C80, précision inférieure à 1% sur l'enthalpie ²) a aussi été utilisé. Cet appareil permet d'imposer des variations de température entre l'ambiante (20 °C) et 300 °C. L'échantillon est alors placé au centre d'un capteur en 3 dimensions constituée de 9 anneaux contenant chacun 38 thermocouples [209] qui permettra une analyse plus fine du changement de phase. Son architecture est résumée dans la figure 3.2.

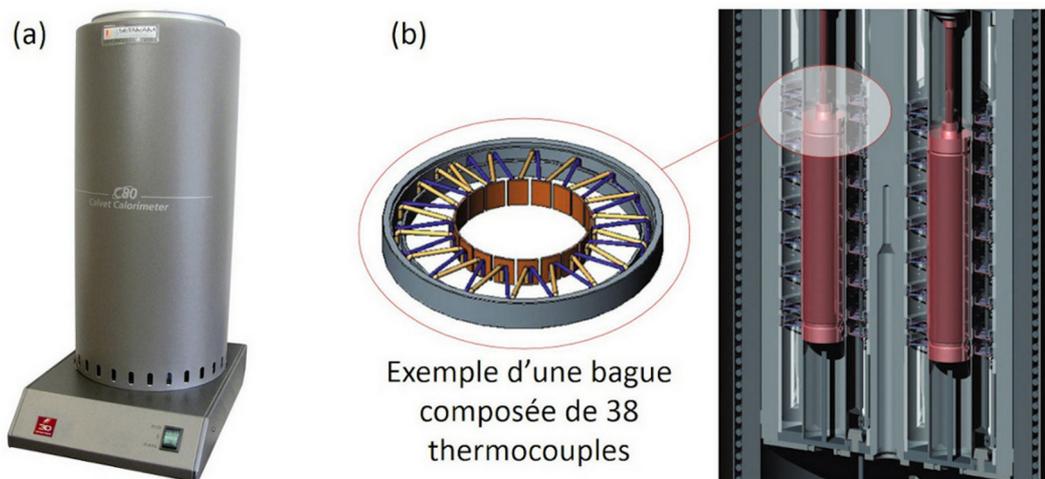


Figure 3.2 – (a) Présentation extérieure du calorimètre et (b) Vue en détail de la zone de mesure, adapté de [209]

Dans nos essais, les propriétés ont été mesurées entre la température ambiante (20 °C) et une température maximale (80 °C). Seulement quelques essais ont été réalisés avec le calorimètre. La température de fin de fusion étant inconnue, une température suffisamment élevée (80 °C) a été choisie pour s'assurer que la fusion soit terminée avant la fin de la montée en température, afin que sa chaleur sensible et latente puissent être déterminés. La vitesse de chauffe était de 0,02 °C.min⁻¹, ce qui permettait une mesure fine de la phase de chauffe. L'équipement utilisé était refroidi par paliers de 20 °C par heure au moyen d'un ventilateur, ce qui ne permettait pas de contrôler la vitesse de refroidissement du matériau.

L'échantillon était contenu dans une cellule en acier d'un volume total de 12,5 cm³. Deux quantités ont été testées, de 6 et 8,5 g d'AST brut ($w_{AS} = 0,603$), issues du même lot que celui testé avec la DSC. Cet équipement a permis d'avoir une valeur précise de la chaleur latente de fusion, ainsi que des chaleurs spécifiques du matériau

²Valeur mesurée par le fabricant sur un échantillon d'indium. Nous avons estimé, au vu de la faible répétabilité de nos essais sur cette équipement, une précision de 10% sur l'enthalpie dans notre cas

solide, liquide et surfondu. Cependant, il ne permet pas d'évaluer la température de cristallisation de l'AST, du fait que la vitesse de refroidissement ne soit pas contrôlée. Enfin, l'ensemble de ces propriétés ont aussi été mesurées sur un banc développé au LGCgE, ce qui a permis de valider ces mesures sur de plus grands volumes (300 g).

3.1.3 Jusqu'à un volume plus important (300 g)

Un schéma de principe illustrant le fonctionnement du banc de mesure est présenté dans la figure 3.3. Celui-ci a également été utilisé pour étudier le vieillissement du matériau dans le chapitre 7 et a donc été nommé Banc Fluxmétrique (BF) dans la suite de ces travaux. Ce banc possède une précision d'environ 10%. Chaque face d'un récipient en PMMA (Poly-méthacrylate de méthyle) est recouverte de fluxmètres et de thermocouples, qui permettent une mesure précise des propriétés du matériau.

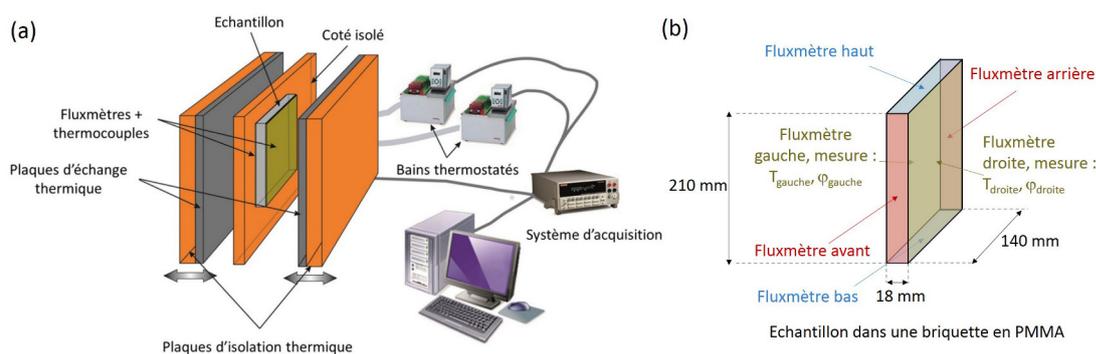


Figure 3.3 – (a) Représentation globale du banc d'étude du vieillissement, adapté de [210] et (b) Vue détaillée de l'échantillon

Grâce à la présence de bains thermostatés, la température pouvait varier, dans nos essais, entre 5 et 70 °C. L'influence de la vitesse de refroidissement sur la température de cristallisation (degré de surfusion) a été étudiée. Pour ne pas avoir d'expérimentations trop longues, supérieures à 3 jours par cycle de chauffe et de refroidissement, la vitesse minimale a été fixée à 2,5 °C.h⁻¹. Par ailleurs, la vitesse maximale était limitée par la puissance de refroidissement des bains thermostatés. Une vitesse supérieure à 20 °C.h⁻¹ entraînait un décalage entre la consigne de température et la valeur réelle mesurée sur les plaques, comme illustré par la figure 3.4.

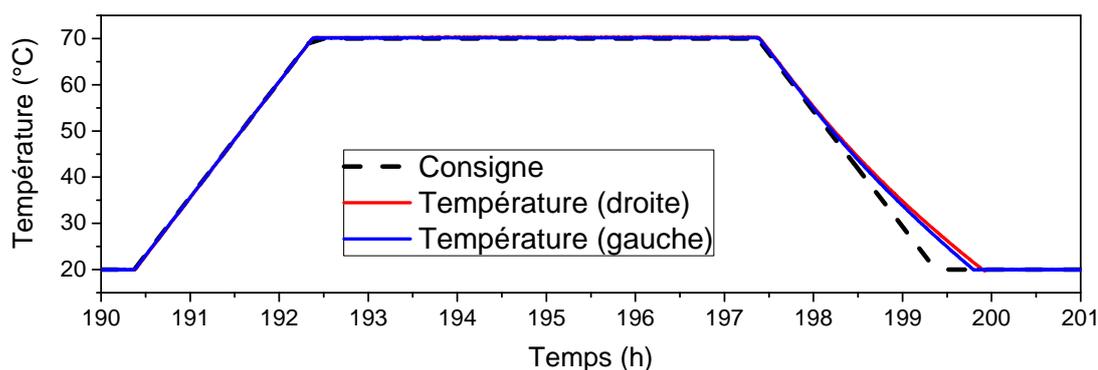


Figure 3.4 – Écart entre la consigne de température et la valeur mesurée en paroi pour des vitesses de chauffe et de refroidissement de 25 °C.h^{-1}

Deux valeurs intermédiaires de vitesse ont aussi été choisies : $12,5$ et $16,7\text{ °C.h}^{-1}$. Certains essais ont aussi été réalisés sur des gammes restreintes de température (hors changement d'état), pour mesurer les propriétés du matériau à changement de phase (MCP) solide ou liquide.

Plusieurs échantillons de plus gros volumes (jusqu'à 350 g) ont pu être étudiés, macro-encapsulés dans des briquettes en PMMA de 250 mL (rempli sous forme liquide). Le matériau était issu de deux autres lots de la même référence que celui analysé dans la DSC, puisque la quantité du premier lot n'était pas suffisante pour préparer l'ensemble des échantillons. Ce banc de mesure permettrait d'évaluer les différentes propriétés thermophysiques (température de fusion, de cristallisation, chaleur latente et chaleurs spécifiques) sur des volumes plus importants qu'avec les deux autres équipements. Toutes ces propriétés mesurées sur les différents équipements ont pu être comparées aux lois empiriques de l'état de l'art, présentées dans la section 2.2.2.2.

3.2 Comparaison avec les mesures de l'état de l'art

Pour l'analyse des propriétés thermophysiques, le comportement de notre matériau doit d'abord être introduit, à l'aide d'une mesure de DSC réalisée entre -50 et 75 °C . Il a été montré dans le diagramme de phase (figure 2.6) qu'une vitesse trop rapide (1000 °C.min^{-1}) empêchait la cristallisation de l'AST au refroidissement. Pour favoriser cette cristallisation, le matériau a été refroidi à 2 °C.min^{-1} et la vitesse de chauffe a été maintenue à 5 °C.min^{-1} . Le volume, qui devait être le plus grand possible pour les mêmes raisons, était de 36 mg (capacité maximale du creuset). Plusieurs changements de phase ont été observés, et détaillés dans la figure 3.5.

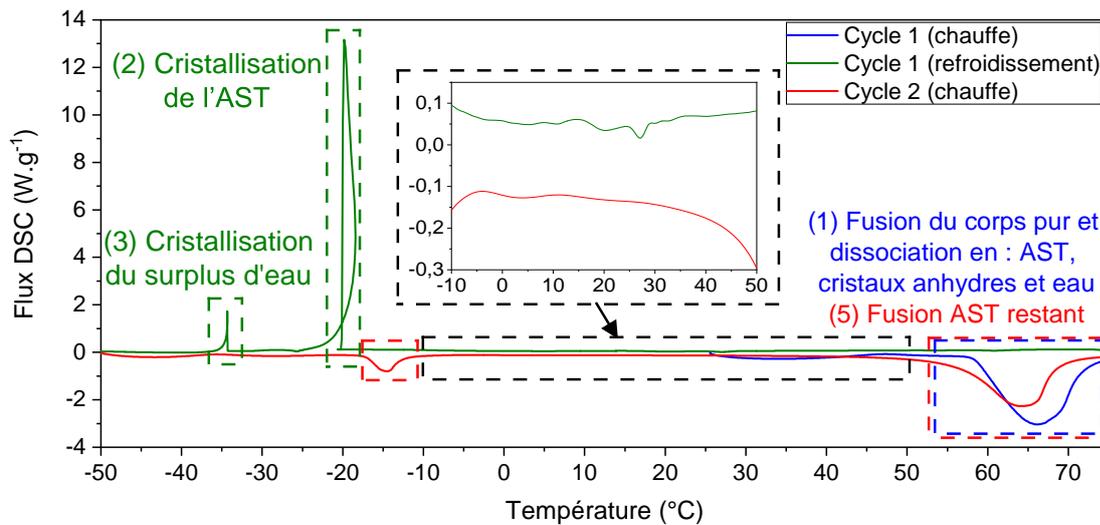


Figure 3.5 – Les différents changements de phase de l'AST entre -50 et 75 °C

Une différence a d'abord été constatée dans la fusion entre le premier et le second cycle, avec un pic endothermique plus étalé. Ce comportement est caractéristique d'une transition d'un matériau aux proportions stœchiométriques ($w_{AS} = 0,603$) vers une solution, comme l'ont étudié Gibout *et al.* [36]. Lors de sa première fusion à 58 °C [68], une partie de l'acétate de sodium trihydraté se serait dissociée en acétate de sodium anhydre et en eau. Ce phénomène entraînerait une dégradation de la chaleur latente et un vieillissement du matériau, qui sera étudié en détail dans le chapitre 7. Le comportement au refroidissement soutient également cette hypothèse, puisque deux pics exothermiques sont observés. Le premier pic exothermique, à environ -20 °C, entraîne la libération d'une grande quantité de chaleur latente sur un temps relativement court. Celle-ci est tellement intense que l'appareil n'arrive pas à maintenir la vitesse de refroidissement constante et que la fin du pic exothermique se fait à une température plus élevée que le début. Puis, un second pic exothermique apparaît à environ -35 °C. Ce pic est moins intense et correspond à la rupture de surfusion et la solidification de l'eau. Lors de la remontée en température, une première fusion apparaît vers -17 °C qui correspond au point eutectique de fusion de la glace.

Ces changements de phase (-35 et -17 °C), distincts de ceux de l'AST, indiquent la présence d'un surplus d'eau après la première fusion de l'AST. Ce comportement a également été montré par Naumann *et al.* [211]. Cependant, ces changements de phase n'ont pas été considérés dans la suite de notre analyse, puisque la température eutectique (-17 °C) n'a pas pu être atteinte par les équipements autres que la DSC. D'autre part, une telle température sera rarement recherchée dans une application,

à cause des pertes par chaleur sensible qui pourraient se produire dans le matériau surfondu entre 58 et -17 °C. Cette chaleur sensible Q_{sensible} correspond à la variation du flux en l'absence de changement de phase, et peut être calculée par l'équation 3.1

$$Q_{\text{sensible}} = m \times C_P \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}) \quad (3.1)$$

Avec C_P la chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$), plus précisément celle du liquide lors du refroidissement en surfusion. Cette chaleur spécifique était nécessaire à l'évaluation de la chaleur latente à partir de l'énergie échangée pendant un essai, et elle a donc été déterminée en premier.

3.2.1 Mesure de la chaleur spécifique

La valeur de chaleur spécifique de la concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) a été mesurée, et comparée aux lois empiriques de l'état de l'art. Ces lois ont déjà été données dans les équations 2.8 et 2.10, respectivement pour le matériau solide et liquide.

Une mesure avec un calorimètre est plus précise que la DSC pour déterminer la chaleur spécifique et a donc été privilégiée pour ce type d'analyse. Les résultats obtenus sont basés sur deux échantillons de masses différentes (8,5 et 6 g). Chacun a été chauffé à deux reprises à $0,02 \text{ °C.min}^{-1}$ entre 20 et 80 °C séparées par un refroidissement non contrôlé de plusieurs heures. La température était plus élevée qu'en DSC pour mesurer la chaleur spécifique sur un intervalle plus grand de température. Le premier échantillon (8,5 g), alors sous forme brute, a fondu puis a cristallisé au refroidissement. Lors de la seconde chauffe, la fusion était celle d'un matériau en solution. Le second échantillon avait une masse plus faible (6 g) et n'a pas cristallisé après sa fusion initiale, ce qui rejoint les observations de Combes [65]. La chaleur spécifique obtenue a été, à la première chauffe, celle d'un matériau solide puis celle d'un matériau surfondu (liquide) à la deuxième.

Pour le BF, les essais ont été menés sur un échantillon d'environ 330 g, qui avait déjà subi une fusion, et a donc été considéré en solution. La mesure a été réalisée d'abord entre 20 et 28 °C (4 °C.h^{-1}) pour le solide puis entre 63 et 70 °C ($3,5 \text{ °C.h}^{-1}$) pour le liquide, chacune ayant été répétée deux fois (2 cycles). Cette vitesse correspondait dans les deux cas à une rampe de 2 h. La gamme de températures pour le solide était volontairement éloignée du point de fusion (autour de 58 °C) pour éviter que le changement de phase ne vienne perturber la mesure. Les résultats en fonction de la température pour ces deux équipements sont présentés dans la figure 3.6. Dans le

cas du BF, on observe une très bonne superposition des valeurs sur les deux cycles. De plus, un phénomène transitoire est représenté en pointillé au début de chaque courbe, généralement autour de 20 °C sauf pour l'essai liquide sur le BF (63 °C). Celui-ci correspond au démarrage des appareils de chauffe, et n'a pas été considéré dans l'analyse.

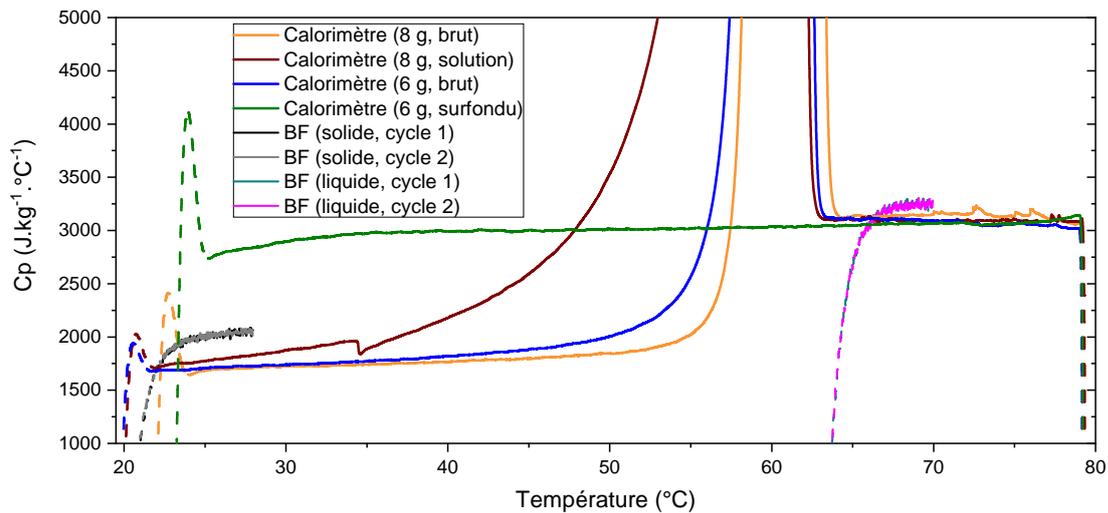


Figure 3.6 – Évolution de la chaleur spécifique pour différents essais menés avec un calorimètre et le BF

Dans le cas des deux échantillons du calorimètre, les chauffes du matériau brut (cycle 1, courbes bleues et oranges) donnent une valeur stable de la chaleur spécifique en dehors du pic de fusion, soit entre 25 et 40 °C pour le solide et entre 63 et 70 °C pour le liquide. Pour le matériau en solution (courbe marron), le pic de fusion est plus large, et la température commence à augmenter dès 30 °C. Pour le matériau surfondu (courbe verte), la chaleur spécifique augmente sans changement de phase pour finalement rejoindre le comportement du liquide. Avec le BF (courbes grises et violettes), la mesure est légèrement différente du calorimètre. En effet, la phase transitoire occupe une grande partie de la mesure et restreint l'analyse à un intervalle entre 22 et 28 °C pour le solide et entre 66 et 70 °C pour le liquide, ce qui rend les résultats difficilement comparables avec ceux du calorimètre. La chaleur spécifique a donc été préférentiellement déterminée à partir de la quantité d'énergie sensible "totale", c'est-à-dire la somme des énergies ($\text{Flux} \times \Delta t$) mesurée à chaque pas de temps Δt , plutôt qu'une mesure instantanée. Cette énergie sensible "totale" a ensuite été divisée par la masse du matériau et la variation de température pour aboutir à la chaleur spécifique (voir équation 3.1). Les mêmes intervalles ont été choisis

pour les deux appareils (entre 20 et 28 °C pour le solide, entre 63 et 70 °C pour le liquide) afin de permettre une comparaison des résultats avec les lois empiriques de la littérature (équations 2.8 et 2.10, d'après [98]). Comme l'approximation est une loi linéaire, la chaleur spécifique a été déterminée à partir de la température moyenne, soit environ 2017 J.kg⁻¹.°C⁻¹ (24 °C, solide), 2828 J.kg⁻¹.°C⁻¹ (24 °C, surfondu) et 3012 J.kg⁻¹.°C⁻¹ (66,5 °C, liquide). Comme la phase transitoire (trait pointillé) n'a pas été considérée, la chaleur spécifique a été adaptée aux intervalles de température restreints et l'écart avec les valeurs données plus haut était inférieur à 1 %. Les valeurs moyennes de chaque essai sur les différents intervalles de températures sont reportées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Valeurs de chaleur spécifique du matériau

Équipement	Mesure	C_{PS} (20 ; 28 °C, J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	Écart avec [98] (%)	C_{PL} (63 ; 70 °C, J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	Écart avec [98] (%)
BF	Cycle 1	2010	0,2	3297	9,5
	Cycle 2	2007	0,3	3286	9,2
	Moyenne	2008,5	0,25	3291,5	9,35
Calorimètre	Brut, 8 g	1724	14,6	3166	5,1
	Solution, 8 g	1789	11,4	3131	4
	Brut, 6 g	1720	15	3139	4,2
	Moyenne	1744	13,7	3145	4,4
	Surfondu, 6 g	2833	0,2	3081	2,3

Pour les mesures du BF, on obtient des valeurs de chaleur spécifique pour le solide proches de la littérature (écart inférieur à 1 %). Pour le matériau liquide, l'écart est plus important mais peut être considéré comme inclus dans les incertitudes de mesure. Ces incertitudes peuvent provenir de la littérature (± 5 %), et du banc (± 10 %) avec de possibles phénomènes de convection qui viendraient influencer sur les transferts de chaleur. Pour le calorimètre, les écarts sont plus importants entre le matériau solide et l'équation 2.8 [98], et étaient répétables entre les essais. Cela peut difficilement être considéré comme des incertitudes, sans que ce comportement n'ait pu être expliqué dans cette présente étude. Une fois liquide, la chaleur spécifique est d'environ 3000 J.kg⁻¹.K⁻¹, dont l'écart correspond aux incertitudes données dans la littérature (± 5 %) ou le calorimètre (± 1 % [209]). L'évolution de la chaleur spécifique du matériau surfondu est cohérente avec l'état de l'art, dans le prolongement de celle du liquide, comme présenté dans la figure 2.8.

L'écart avec les lois empiriques de l'état de l'art a donc été jugé suffisamment

faible dans les deux intervalles de température (20 ; 28 °C et 63 ; 70 °C). Au vu de ces résultats, il a été considéré que les lois empiriques pouvaient décrire le comportement du matériau solide jusqu'à 20 °C (contre 27 °C selon l'état de l'art). Elles ont été alors utilisées pour décrire la chaleur spécifique du matériau dans les essais présentés dans les sections suivantes. La fusion de l'AST a ensuite été analysée, pour en déterminer la chaleur latente.

3.2.2 Mesure de la chaleur latente de fusion

La fusion de l'AST brut ($w_{AS} = 0,603$) se produit à une température T_F de 58 °C selon Lane [68], qui correspond à l'*onset* du pic endothermique du matériau brut (1^{er} cycle). Lors des essais de DSC, la valeur moyenne lors du 1^{er} cycle était de 58,1 °C avec une incertitude $\pm 3\sigma$ (avec σ l'écart type) de 0,1 °C. Cette valeur est basée sur les chauffés à 5 °C.min⁻¹ de 14 échantillons, pour avoir une répétabilité, dont la masse était d'environ 18 ± 1 mg d'AST.

La température de liquidus de la solution a ensuite été recherchée, à partir du 2^e cycle. Cette méthode repose sur la mesure du maximum du pic endothermique à différentes vitesses de chauffe [36]. Pour la DSC, la vitesse a été réduite à 2 °C.min⁻¹ sur certains échantillons, pour essayer d'évaluer la température de liquidus de la solution. Cependant, l'absence d'une 3^e vitesse de chauffe calibrée et proche a empêché de valider notre tendance avec un troisième point. Pour le BF, plusieurs vitesses de chauffe étaient disponibles. Cependant le sommet du pic endothermique était au-delà de la température maximale (70 °C) lorsque la vitesse dépassait 2,5 °C.h⁻¹, ce qui empêchait son exploitation. La température maximale aurait pu être augmentée, mais l'échantillon ne cristallisait plus après une chauffe supérieure à 75 °C. La détermination de la température du liquidus s'est donc basée sur les mesures de Green [95]. Son évolution a été approximée par l'équation 2.4 pour une concentration $w_{AS} < 0,58$ et considérée constante à 58 °C pour une concentration supérieure.

La chaleur latente de fusion emmagasinée dans le matériau à cette température du liquidus a ensuite été mesurée, toujours en la comparant aux approximations de la littérature (équation 2.5) [98]. La chaleur latente de fusion du surplus d'eau (environ 30 J.g⁻¹) qui se produisait à -17 °C et n'était mesurable que par la DSC, a été exclue de l'analyse.

Pour le calorimètre et la DSC, la chaleur latente a été déterminée en intégrant la courbe par rapport à une ligne de base, obtenue à partir de deux points de part et d'autre du pic. Dès lors, le choix de ces points est critique puisqu'un intervalle trop faible viendrait masquer le début de la fusion de la solution. L'impact du choix de

la température en amont du pic sur la chaleur latente calculée est illustré dans la figure 3.7.

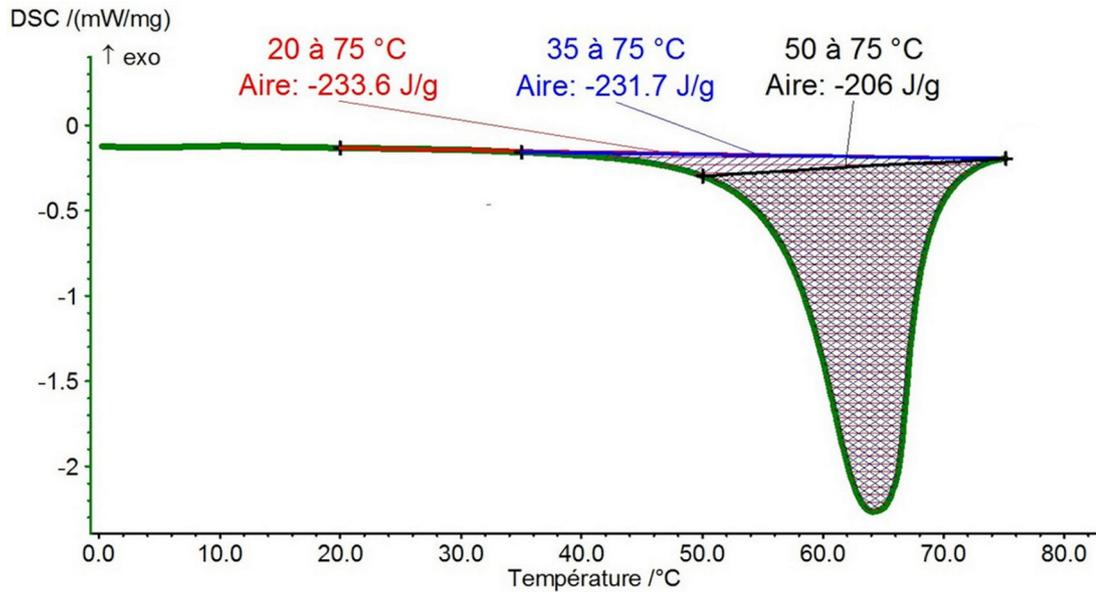


Figure 3.7 – Exemple du calcul de la chaleur latente de fusion à partir d'une ligne de base tracée entre deux valeurs de température avec la DSC. L'axe de température a été borné à la zone d'intérêt, entre 0 et 80 °C

Le choix d'une température de 35 ou 50 °C (trait noir ou bleu) pour le point gauche ne permettait pas de prendre en compte la totalité du pic. Un intervalle plus grand, à partir de 20 °C (trait rouge), où la ligne de base était tangente à la valeur du flux, a été préféré. Le second point à 75 °C correspondait à la fin du pic endothermique mais aussi à la température maximale de chauffe de l'échantillon.

Pour le BF, une approche différente a été utilisée, où les deux points ont été considérés de part et d'autre de la rampe de température entre 20 et 70 °C pour avoir une ligne de base inférieure à 0,01 W. Ces points ont été choisis le plus tard possible (juste avant le début d'une nouvelle variation de température) pour laisser le maximum de temps au flux de se stabiliser. Le flux est ensuite intégré entre ces deux points pour évaluer l'ensemble d'une variation de température. On y soustrait l'énergie stockée par chaleur sensible dans l'AST (dont l'évolution a été considérée linéaire avec la température, conformément aux équations 2.8 et 2.10). On retranche aussi celle stockée dans la briquette en PMMA, qui correspond à un blanc de mesure, pour arriver à la chaleur latente de l'AST. Cela peut se résumer par les données reportées sur la figure 3.8.

Section 3.2 Comparaison avec les mesures de l'état de l'art

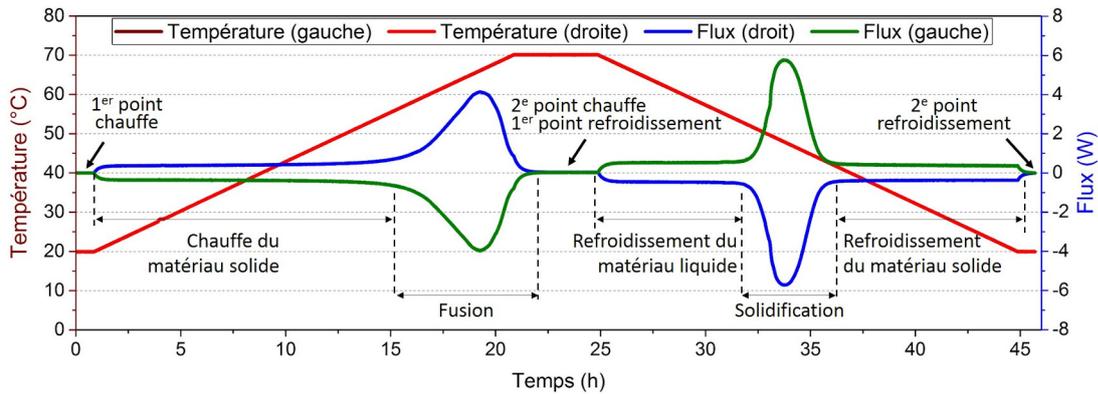


Figure 3.8 – Analyse d'un cycle des différentes phases du processus et de fusion et de solidification, obtenu sur le BF à partir d'une chauffe et d'un refroidissement ($2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$). Les températures (courbes rouges, superposées à faible vitesse) dépendent de l'axe des ordonnées de gauche, celui du flux (courbes bleue et verte) de l'axe de droite. Les points d'intégration du flux ont également été repérés.

Il est alors possible de déterminer cette chaleur latente de fusion par l'équation 3.2.

$$L = \iint_s \phi ds - \int_{20}^{T_F} C_{P,S}(T) dT - \int_{T_F}^{70} C_{P,L}(T) dT - \int_{20}^{70} C_{P,PMMA} dT \quad (3.2)$$

Avec ϕ le flux de chaleur mesuré sur l'ensemble des surfaces du récipient s ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) entre les deux bornes précisées dans la figure 3.8. Les valeurs moyennes de chaleur latente de fusion mesurées sur les différents équipements sont reportées dans le tableau 3.2. Pour le BF, la valeur a été mesurée sur les trois premiers cycles de température imposés au matériau, pour limiter l'effet d'un éventuel vieillissement. Les barres d'erreur correspondent à $\pm 3 \sigma$.

Tableau 3.2 – Valeurs de chaleur latente de fusion L du matériau.

Équipement	Vitesse de chauffe ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Masse (g)	Nombre de mesures	L moyenne ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Écart avec [98] (%)
Calorimètre	1/50	8,566	1	225	-11
DSC	5	$0,018 \pm 0,001$	20	240 ± 16	-4
BF	1/24	326,5	3	253 ± 2	+1

La chaleur latente de fusion des solutions a été mesurée entre 224 et $256 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Celle du calorimètre, de $225 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (1 mesure) peut sembler basse mais reste incluse dans les

incertitudes de mesure de la DSC ($\pm 3 \sigma$) obtenues à partir d'un plus grand nombre d'essais. Au vu de ces incertitudes de mesures, la valeur donnée par l'état de l'art ($250 \pm 12 \text{ J.g}^{-1}$) a été considérée comme pertinente. Le comportement à la fusion du matériau va aussi influencer la solidification subséquente, qui a été analysée dans la section suivante.

3.3 Le maintien en surfusion jusqu'à la solidification

Le degré de surfusion dépend alors essentiellement de la température de cristallisation. Cette température, et intrinsèquement la libération d'énergie, peut être influencée par de nombreux facteurs, comme le volume de l'échantillon (section 2.1.2.1) ou la vitesse de refroidissement (section 2.1.2.4). L'impact de ces deux paramètres sur les résultats expérimentaux sera évalué, et comparé aux courbes empiriques de Wada *et al.* [94] et Combes [65] illustrées dans le diagramme de phase (figure 2.6). Cette température a été mesurée avec la DSC et le BF pour étudier le maintien en surfusion de l'échantillon. *Le calorimètre, quant à lui, ne permettait pas un refroidissement contrôlé et une analyse fine de la cristallisation.*

3.3.1 La plage de surfusion du matériau

Les premiers essais d'étude de la cristallisation ont été réalisés en DSC. Deux volumes ont été testés, le premier correspondait à la capacité maximale des creusets ($36 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$), et le second à la moitié ($18 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$). Deux vitesses de chauffe ont été testées (2 et $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le degré de surfusion. D'autre part, la cristallisation est un phénomène stochastique, et nous avons cherché à obtenir au moins 7 solidifications dans des conditions comparables pour mettre en évidence une tendance.

Ces résultats sont en partie représentés sous forme de boîtes à moustache, selon la méthode de Tuckey [212]. L'intérieur de la boîte inclut alors 50 % des valeurs autour de la médiane (symbolisée par un trait horizontal), entre le premier (Q1) et le troisième quartile (Q3). Le reste des valeurs est inclus entre le minimum et Q1 ou entre Q3 et le maximum (le minimum et le maximum sont symbolisés par des croix). L'extrémité des "moustaches" inclut la valeur extrême à l'intérieur de l'écart interquartile ($Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)$), le tout pouvant être résumé par la figure 3.9

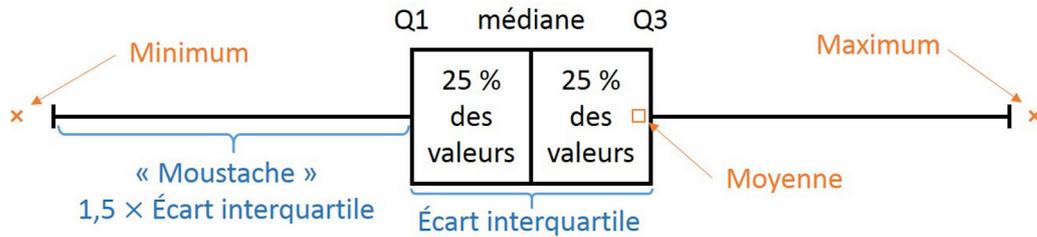


Figure 3.9 – Schéma détaillé sous forme horizontale d'une boîte à moustache selon la méthode de Tuckey [212]

Les températures de cristallisation ainsi obtenues sont présentés dans la figure 3.10 pour les différentes combinaisons de vitesses de refroidissement et de volume (les masses des différents échantillons ont été détaillées dans le tableau A.1 de l'annexe A).

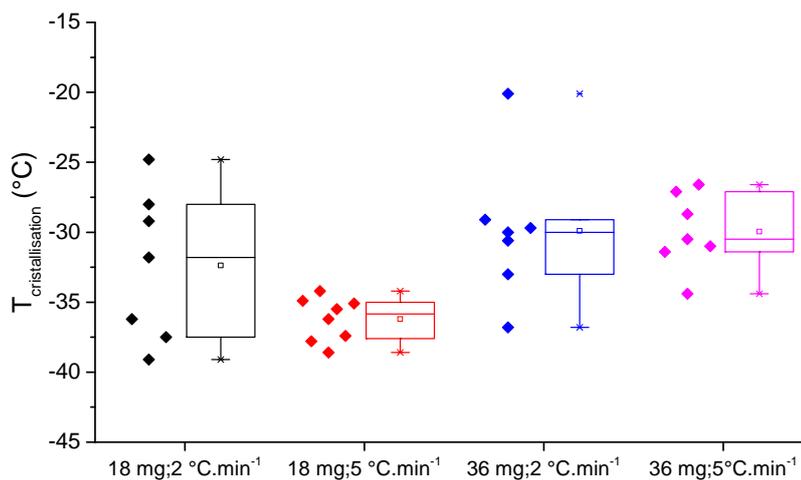


Figure 3.10 – (a) Détermination de la température de cristallisation à partir de l'onset (croisement des tangentes du pic exothermique) et (b) Évolution de la température de cristallisation en fonction de deux conditions de volume et de vitesses de refroidissement

La température de cristallisation est alors située entre -40 et -20 °C pour ces différentes conditions. Malgré le fait que la distribution des valeurs soit peu homogène, notamment pour une combinaison de 18 mg et 2 °C.min⁻¹, une influence du volume sur la température de cristallisation a été constatée. Cette tendance est similaire aux résultats de Combes [65], qui montrait une cristallisation à plus haute température lorsque le volume augmentait. Pour aller plus loin, les températures de cristallisation moyennes et médianes pour chaque combinaison sont reportées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Moyennes (respectivement médianes) des températures de cristallisation (T_C) pour les différentes combinaisons de volumes et de vitesse de refroidissement.

		Vitesse de refroidissement	
		2 °C.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹
Volume	18 mg	-32,3 (-31,8)	-36,2 (-35,85)
	36 mg	-29,9 (-29,9)	-30 (-30,5)

La quantité de matériau a donc un impact, puisque la température de cristallisation diminue de 2 à 6 °C lorsque la masse passe du simple au double. L'impact de cette vitesse de refroidissement est cependant plus difficile à évaluer, d'autant plus que les résultats ne sont pas homogènes. Pour l'analyser, d'autres essais ont été menés sur le BF qui disposait d'une plus large gamme de rampes. Plusieurs cycles ont été appliqués pour une masse d'environ 300 g selon les vitesses de refroidissement suivantes (section 3.1.3) :

- 2,5 °C.h⁻¹ (3 cycles, cf. données BF, tableau 3.2) ;
- 12,5 °C.h⁻¹ (8 cycles) ;
- 16,7 °C.h⁻¹ (2 cycles) ;
- 20 °C.h⁻¹ (2 cycles).

Pour mesurer la température de cristallisation, la figure 3.8 a été reprise (2,5 °C.h⁻¹) en se focalisant sur le pic de solidification. L'onset y est déterminé par l'intersection de deux tangentes représentées par des pointillés noirs dans la figure 3.11 (a) (étape 1). La température équivalente a ensuite été repérée par une flèche bleue (étape 2), et sa valeur est obtenue sur l'axe des abscisses (étape 3), de 51 °C dans ce cas. La même méthode a été reproduite pour chaque cristallisation, et leurs températures sont présentées dans la figure 3.11 (b). Les barres d'erreur correspondent à $\pm 3 \sigma$.

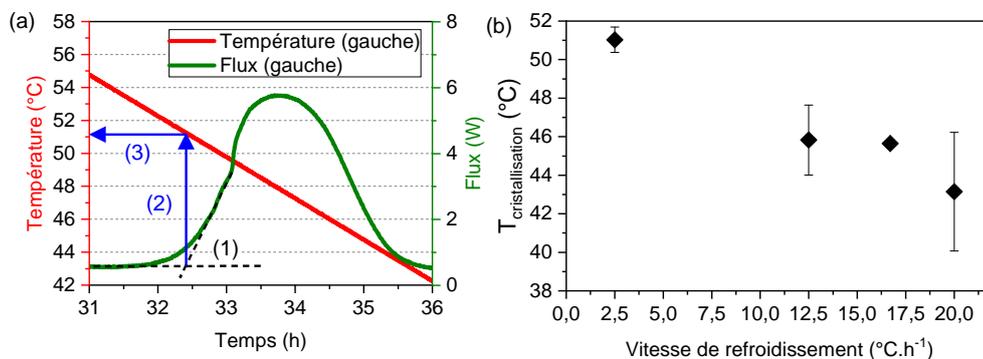


Figure 3.11 – (a) Méthode de détermination de la température de cristallisation et (b) Évolution de cette température avec la vitesse de refroidissement

La cristallisation a ici lieu à plus basse température lorsque la vitesse de refroidissement augmente. En effet, cette température de cristallisation passe de 51 °C à environ 43 °C lorsque la vitesse de refroidissement passe de 2,5 à 20 °C.h⁻¹. Cette vitesse a donc un impact sur le degré de surfusion, mais sa variation doit être importante pour pouvoir être détectable. Wada *et al.* [94] avaient observé une influence similaire de ce paramètre, où des échantillons refroidis très rapidement (1000 °C.min⁻¹ dans l'azote liquide) pouvaient former un solide amorphe. Ils ne cristallisaient que lorsque leur température était à nouveau augmentée, un phénomène appelé cristallisation froide.

3.3.2 Le cas particulier de la cristallisation froide

Cette cristallisation froide est un phénomène qui se produit généralement à très basse température, autour de -40 °C, et qui n'a pu être observé qu'en DSC. Lorsque la vitesse est trop importante ou le volume trop faible, les germes n'atteignent pas la taille critique lors du refroidissement. En effet, la viscosité va rapidement devenir prédominante avec la diminution de la température, et empêcher l'agrégation des molécules. Le matériau devient un solide amorphe, et ne cristallisera qu'après une diminution de la viscosité qui se produira lorsque la température recommencera à augmenter. Il s'agit de la "cristallisation froide", déjà décrite dans la section 2.1.2. La figure 3.12 présente le flux mesuré en DSC entre -50 et 75 °C, relatif aux 4 combinaisons de masses et de vitesses de refroidissement étudiées précédemment en DSC (18 et 36 mg, 2 et 5 °C.min⁻¹).

À faible vitesse (2 °C.min⁻¹) ou à masse importante (36 mg), la cristallisation se fait généralement au refroidissement (pic exothermique sur la courbe noire). Ces conditions sont en effet les plus favorables à l'apparition de la cristallisation, qui s'est généralement produite entre -35 et -25 °C. Certaines cristallisations, (une pour 36 mg et 2 °C.min⁻¹ et une pour 18 mg et 2 °C.min⁻¹) se sont produites à une température inférieure à -35 °C, mais il pourrait s'agir de cas singuliers qui s'expliquent par les difficultés à prédire le comportement pendant la solidification. Par ailleurs, seules deux cristallisations ont lieu à la remontée en température (pic exothermique sur la courbe rouge) pour une masse de 18 mg et une vitesse de 2 °C.min⁻¹. À l'inverse, lorsqu'une faible quantité de matière est refroidie rapidement, elle ne laisse pas le temps au matériau de s'organiser. Dès lors, celui-ci ne s'est cristallisé qu'à la remontée en température suivante. La température de début de la cristallisation est alors plus basse, généralement entre -40 et -35 °C, comme le montrait la figure 3.10. Cela pourrait correspondre à la température minimale où la viscosité serait suffisamment faible pour permettre une réorganisation du matériau.

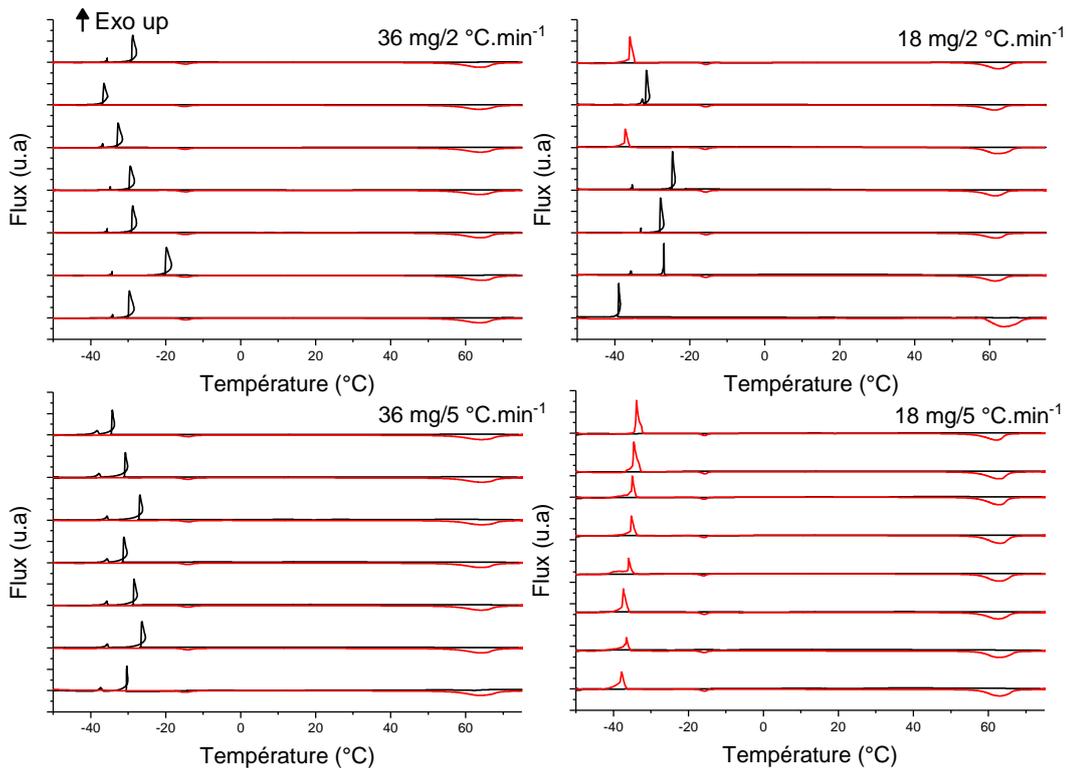


Figure 3.12 – Évolution des pics de cristallisation en fonction des 4 combinaisons de conditions. Les pics en noirs se produisent au refroidissement et ceux en rouge à la chauffe ("cristallisation froide")

La "cristallisation froide" pourrait permettre de maintenir l'échantillon en surfusion pendant une longue durée sans risque de cristallisation spontanée. Cela aurait du sens pour d'autres matériaux [55] qui présentaient une cristallisation froide à 0 °C (érythritol) ou 100 °C (D-mannitol) sous certaines conditions. Cependant, cette température est plus basse pour l'AST (-40 °C), ce qui compliquerait la mise en place d'une réelle application qui utiliserait ce phénomène. De plus, le refroidissement du matériau jusqu'à une température basse (degré de surfusion élevé) occasionnera des pertes par chaleur sensible élevées, qui pourraient diminuer la quantité d'énergie libérée. Cette quantité n'a toutefois pas pu être évaluée, car il n'a pas été possible de discerner le pic exothermique de l'AST de celui de l'eau.

3.4 Influence d'une concentration plus forte en eau

Après avoir étudié en détail les propriétés pour une concentration de 60,3 % massique, une attention particulière a aussi été portée sur un échantillon contenant un surplus d'eau ($w_{AS} = 0,543$). Cette concentration est susceptible, selon Kong *et*

al. [66], de limiter le vieillissement de l'AST en surfusion où les propriétés restaient constantes au cours du temps, ce qui sera privilégié dans la suite des essais. La mesure de concentration a été réalisée par ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique). Il a d'abord été vérifié que la concentration d'un matériau brut était proche des proportions stœchiométriques ($w_{AS} = 0,603$). Puis, cette même méthode a été employée pour connaître la concentration de notre échantillon avec un ajout d'eau. Une fois mesurée, la valeur de concentration a été utilisée pour déterminer les propriétés thermophysiques du matériau. La chaleur spécifique et latente des échantillons a ensuite été comparée aux mesures obtenues avec la DSC ou le BF.

3.4.1 Détermination de la concentration en eau du matériau brut

3.4.1.1 Utilisation de l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'ATG permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon lors d'une chauffe à vitesse contrôlée, jusqu'à l'évaporation complète de l'eau contenue dans l'AST. L'échantillon, d'une masse initiale comprise entre 40 et 60 mg, est placé dans un récipient en alumine percé, afin d'éviter qu'il ne monte en pression à cause de cette évaporation. Il est ensuite chauffé jusqu'à 250 °C à une vitesse de 1 °C.min⁻¹. De plus, la température a été maintenue constante pendant une heure, successivement à 30 °C et à la température maximale (250 °C), pour permettre à la température de se stabiliser. Cette température de 250 °C est supérieure à la température de décomposition de l'AST liquide en sel anhydre et en vapeur d'eau, qui vaut environ 125 °C selon Naumann *et al.* [211]. Puisque cette température est largement dépassée lors des essais réalisés, l'échantillon a été considéré complètement anhydre à la fin de l'essai. Le cycle de température est illustré dans la figure 3.13.

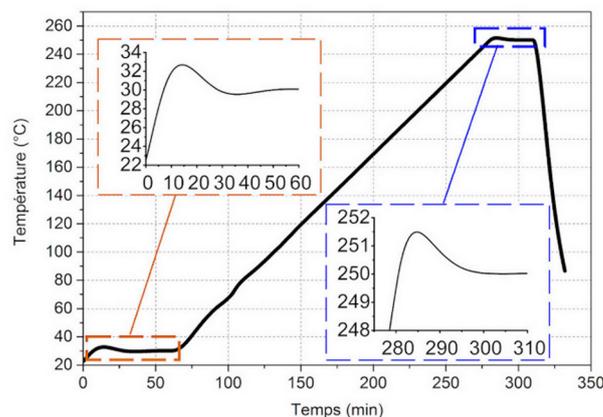


Figure 3.13 – Cycle de température pour la mesure d'ATG, avec des vues en détail des plateaux isothermes

Une première mesure a été réalisée selon ce cycle, dont la perte de masse liée à l'évaporation de l'eau est présentée dans la figure 3.14 (a).

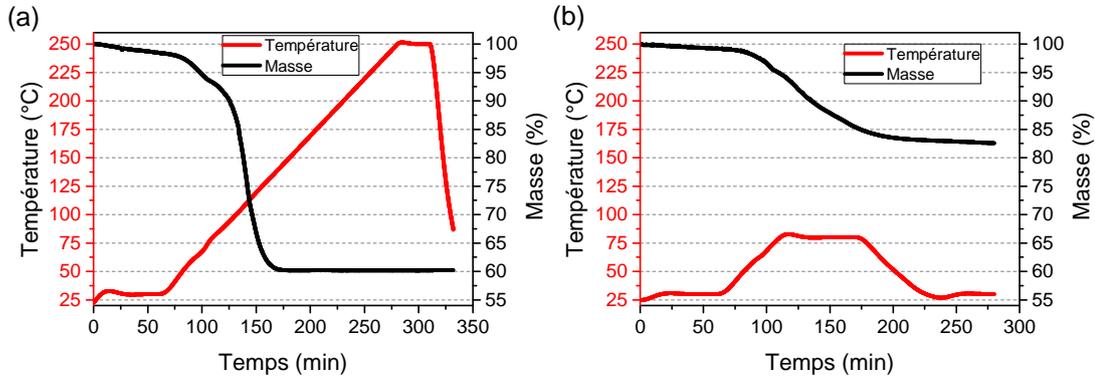


Figure 3.14 – Perte de masse mesurée pour une température maximale de (a) 250 °C et (b) 80 °C

Dans cet essai, l'échantillon a perdu 39,9 % de sa masse avec l'évaporation de l'eau. Sa concentration initiale était donc de $w_{AS} = 0,601$. Une autre observation est que l'échantillon commence à perdre de la masse par évaporation dès 30 °C. Cela pourrait venir de l'utilisation d'un air sec (80 % N₂ - 20 % O₂) comme gaz porteur dans nos essais. En effet, la pression de vapeur saturante est d'environ 2 kPa à 30 °C pour l'AST solide, et elle augmente exponentiellement avec la température [197]. Un tel comportement a donc été vérifié en chauffant un échantillon jusqu'à 80 °C, soit une température inférieure au point de décomposition. L'évaporation est alors de 2 % après le palier isotherme (1 h à 30 °C) et plus intense lorsque la température augmente. Au palier à haute température (1 h à 80 °C), la masse a perdu 10 % de sa valeur sur une même durée de palier isotherme, passant de 95 à 85 %. La décroissance se poursuit ensuite en s'atténuant au fur et à mesure que la température diminue. La circulation d'un air sec empêcherait alors le matériau de se réhydrater à basse température. Pour les essais suivants, le matériau sera isolé de l'air ambiant (couche d'huile ou bouchon) pour limiter l'évaporation en eau et conserver la concentration en eau la plus constante possible. Une fois la courbe de perte de masse de référence obtenue, cette mesure de concentration a été reproduite sur différents échantillons.

3.4.1.2 Dispersion des valeurs de concentration en eau

Plusieurs essais d'ATG ont ainsi été réalisés sur le matériau brut selon ce cycle. La majorité de ces mesures ont été menées sur le même lot que celui des essais DSC. Un essai a aussi été réalisé sur un autre lot, afin de s'assurer que la concentration du matériau était indépendante du lot testé et permettre une comparaison avec les essais

réalisés sur le BF. Les résultats de nos mesures sont présentés dans la figure 3.15.

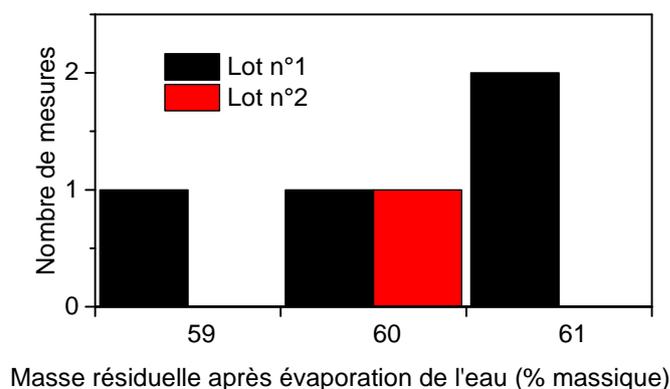


Figure 3.15 – Mesures de concentrations en acétate de sodium réalisées sur des échantillons de matériau brut

La masse résiduelle obtenue varie entre 59 et 61 % massique. L'écart avec la concentration théorique (60,3 % massique) peut s'expliquer par la présence d'impuretés puisque la pureté annoncée pour notre échantillon n'était que de 99 %. La concentration en eau du second lot est également proche, ce qui permet de considérer qu'elle serait indépendante du lot choisi.

3.4.2 Impact d'une concentration en eau différente

La mesure ATG de ces échantillons contenant un surplus d'eau a été employée pour prédire la concentration en eau et en acétate de sodium, et donc les propriétés thermophysiques du matériau.

3.4.2.1 Modification de la concentration après un ajout d'eau

Pour cette étude, plusieurs échantillons ont été préparés dans différents tubes. Une quantité d'AST y a d'abord été versée, puis a été chauffée à 70 °C pendant 12 minutes jusqu'à sa fusion complète. Le tube était bouché, pour limiter l'évaporation de l'eau contenue dans l'AST. Une fois liquide, le volume d'eau nécessaire pour atteindre une concentration de 46 % massique d'eau a été calculé théoriquement à partir de la quantité d'AST. Ce volume a ensuite été ajouté au matériau à l'aide d'une micropipette (SOCOREX, Acura 825, volume maximal de 1000 μ L avec une précision de 1 μ L). Puis, l'échantillon a été secoué manuellement pour homogénéiser la concentration dans le matériau et laissé refroidir à température ambiante. La cristallisation a ensuite été déclenchée dans le matériau surfondu, parensemencement depuis la surface. Environ 50 mg ont ensuite été prélevés en son centre pour être mesurés selon le cycle

d'ATG donné dans la figure 3.13. Les concentrations mesurées sont présentées dans la figure 3.16, et celles du matériau brut y sont aussi rappelées.

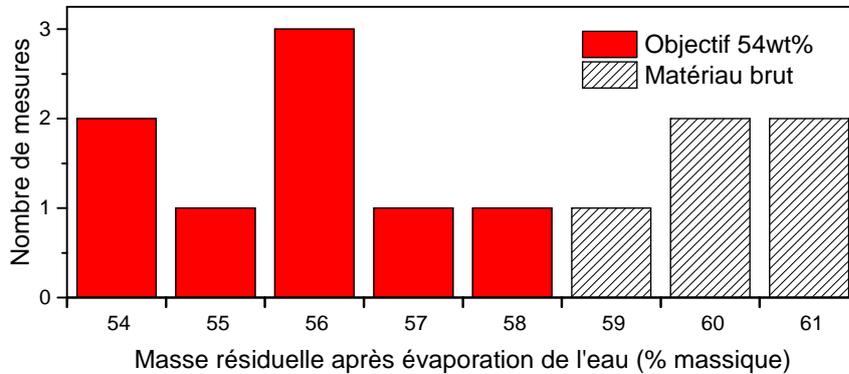


Figure 3.16 – Mesures de concentrations en acétate de sodium réalisées sur des échantillons après un ajout d'eau (objectif $w_{AS} = 0,54$), et rappel des concentrations mesurées sur le matériau brut ($w_{SAvisée} = 0,603$, zone hachurée)

La distribution des valeurs de concentration n'était pas homogène mais variait entre 54 et 58 % massique d'acétate de sodium. Les différences entre les essais peuvent avoir de nombreuses origines. D'abord, la hauteur exacte de prélèvement a un impact, puisque la concentration en eau pouvait être plus forte dans la partie haute du récipient que basse, à cause d'une densité plus faible, comme montré par Kong *et al.* [206] (figure 2.34). Toutefois, une erreur subsiste même lorsque le prélèvement est effectué à une même hauteur, due aux éventuels aléas de préparation. À cause de la dispersion des valeurs, les prochaines mesures se sont basées sur une moyenne de deux valeurs au minimum.

Pour étudier l'impact de l'effet d'échelle, un échantillon dédié aux essais du BF a aussi été préparé. Celui-ci contenait initialement 390 g d'AST qui a été chauffé à 70 °C, auquel 45 g d'eau ont été ajoutés, toujours dans l'objectif d'obtenir une concentration $w_{AS} = 0,54$. La concentration moyenne, mesurée en ATG à partir de deux essais, était alors $57,7 \pm 0,5$ % massique d'acétate de sodium. Ce résultat, bien que différent de la valeur ciblée, reste comparable à ceux obtenus dans la figure 3.16.

En parallèle de ces essais ATG, les propriétés thermophysiques de ces échantillons ont été mesurées pour connaître leur modification après cet ajout d'eau.

3.4.2.2 Détermination des propriétés d'un matériau contenant un surplus d'eau

Ce surplus d'eau va avoir une influence sur les propriétés thermophysiques de notre matériau. En effet, la chaleur latente de fusion, représentée par la loi empirique

de l'équation 2.5, dépend de la concentration, de même que la chaleur spécifique du solide et du liquide. Le diagramme de phase (figure 2.6) prédit une cristallisation à plus basse température lorsque la concentration en eau augmente. Une vitesse de refroidissement faible, ainsi qu'un volume élevé, ont été choisis afin de continuer à observer cette cristallisation et à mesurer l'énergie libérée.

Pour la DSC, la faible compacité des échantillons qui contenaient un surplus d'eau a empêché l'utilisation d'une masse proche des essais précédents (36 mg). Pour ces essais, cette masse était donc plus faible, de 25 ± 2 mg. La variation de température a été imposée entre -50 et 75 °C, à une vitesse de chauffe rapide (5 °C.min⁻¹) et un refroidissement plus lent (2 °C.min⁻¹). Au final, la cristallisation a été observée sur certains échantillons, dont la concentration mesurée en parallèle en ATG (sur un échantillon du même tube) était autour de $56 \pm 0,5$ % massique.

Pour le BF, la vitesse de refroidissement a été choisie relativement lente ($9,35$ °C.h⁻¹). Cependant, après une première fusion à 70 °C, le matériau n'a pas cristallisé au refroidissement jusqu'à 20 °C voire 5 °C. Puisque la solidification est un phénomène stochastique, ce cycle a été reproduit 10 fois, afin d'augmenter la probabilité d'apparition de la cristallisation. Au terme de ces 10 cycles, la cristallisation n'est cependant pas apparue. Il a donc été choisi de la déclencher par contact direct. Pour cela, une baguette de soudure en cuivre a été plongée dans l'AST contenu dans la briquette en PMMA, comme illustré par la figure 3.17.

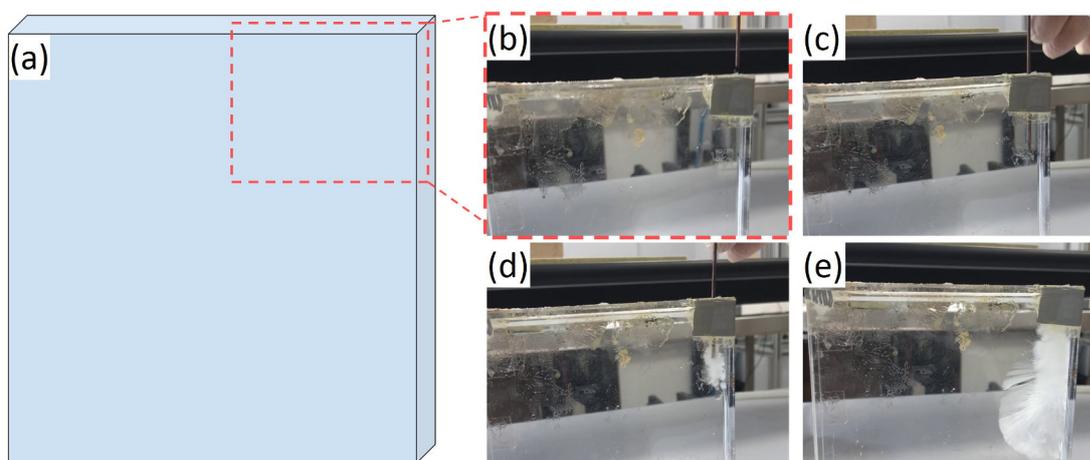


Figure 3.17 – Solidification par ensemencement avec une baguette de soudure. (a) Schéma de la briquette en PMMA sortie du banc pour permettre une visualisation du phénomène. Vue détaillée à (b) l'état initial avant son insertion ; (c) l'insertion ; (d) le démarrage de la cristallisation et (e) la croissance du cristal dans le volume.

La baguette de soudure y est restée pendant 5 cycles, et la cristallisation est ap-

parue systématiquement de manière spontanée à 46 °C avec une vitesse de refroidissement déjà plus rapide (13 °C.h⁻¹) ce qui permettait un meilleur enchaînement des cycles. Au terme de ces 5 cycles, la baguette a été retirée, et 4 nouveaux cycles ont été imposés à une vitesse identique de 13 °C.h⁻¹. La cristallisation se produisait alors spontanément à chaque refroidissement, à des températures similaires d'environ 46 °C. Il serait possible que l'AST ait corrodé une partie du cuivre, dont les particules seraient ensuite restées en suspension et joueraient le rôle d'agent nucléant. Le cuivre serait en effet sensible à la corrosion par l'AST, comme nous l'avons décrit dans la section 2.4.1.1.

La vitesse a encore été augmentée jusqu'à environ 20 °C.h⁻¹ (3 cycles), pour s'assurer que la cristallisation se produisait toujours. Cela s'est vérifié, à une température plus faible (environ 43,5 °C). Ce résultat est intéressant, car il nous permettra d'appliquer des cycles rapides (20 °C.h⁻¹) avec l'apparition de la cristallisation, lors de nos essais de vieillissement (chapitre 7). Le déroulement global de ces essais est présenté dans la figure 3.18. Afin d'améliorer sa lisibilité, certains cycles dont le comportement était identique aux précédents n'ont pas été représentés. Bien qu'un écart existe entre la température des faces gauche et droite, notamment à la fin de la rampe de refroidissement à 20 °C.h⁻¹ où il atteint 1,5 °C (voir figure 3.4), l'intervalle de temps empêche ici de les discerner.

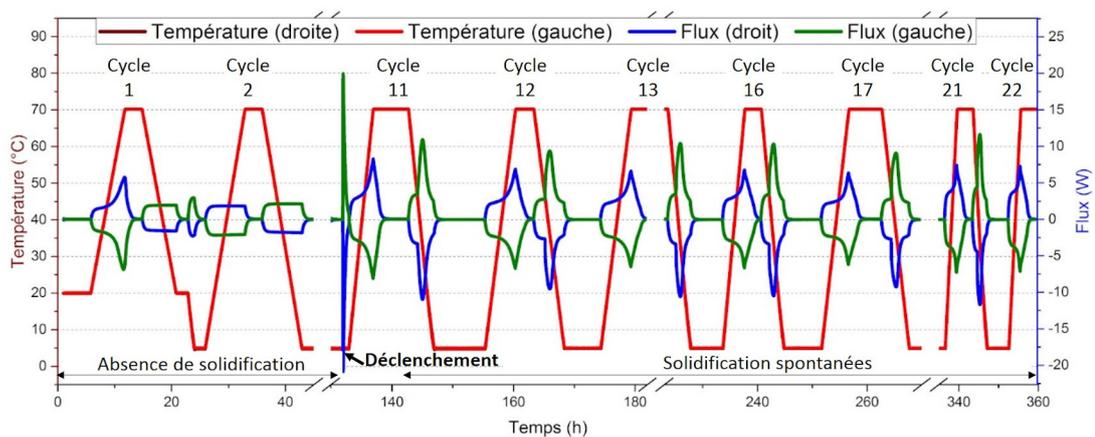


Figure 3.18 – Les différents cycles de température appliqués à un nouvel échantillon ($w_{AS} = 0,577$) sur le BF

Ce graphe peut être découpé en deux zones. Dans un premier temps (les 10 premiers cycles), comme vu précédemment, l'échantillon ne va pas cristalliser. Sans ce changement de phase, seule sa chaleur spécifique à l'état surfondu a pu être mesurée. La valeur moyenne sur 10 cycles entre 5 et 70 °C est de $3181 \pm 15 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la chauffe

et $3217 \pm 14 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au refroidissement. La concentration mesurée ($w_{AS} \approx 0,577$) est différente de celles étudiées par Araki *et al.* [98] dans la section 2.2.2.2, à savoir $w_{AS} = 0,543$ (équation 2.9) et $w_{AS} = 0,603$ (équation 2.10), avec 5 % d'incertitude. Nous avons donc choisi de considérer l'évolution de la chaleur spécifique avec la concentration, à partir d'une interpolation linéaire entre ces deux équations. Nous obtenons alors l'équation 3.3, valide pour une température T située entre 27 et 87 °C et une fraction w_{AS} comprise entre 0,543 et 0,603.

$$C_{P,L}(T, w_{AS}) = 4091 + 5,8 \times T + (-2274 - 2,52 \times T) \times w_{AS} \quad (3.3)$$

Puisque l'approximation est linéaire, la chaleur spécifique a été déterminée à partir de la température moyenne de l'intervalle (32,5 °C). L'écart avec l'équation 3.3 ($3000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$), est entre 5 et 10 %. Au vu de nos incertitudes, elle a été considérée comme acceptable (comme pour l'échantillon brut) pour décrire le comportement du matériau liquide avec une concentration différente en eau. De même que pour le liquide, l'interpolation linéaire de la chaleur spécifique du solide, pour une concentration intermédiaire, est donnée par l'équation 3.4

$$C_{P,S}(T, w_{AS}) = 3367 - 10,74 \times T + (-2412 + 24,67 \times T) \times w_{AS} \quad (3.4)$$

Après ces 10 cycles sans cristallisation, celle-ci a été déclenchée par la baguette de soudure à la fin d'un palier isotherme. La chaleur latente a pu être déterminée, comme avec pour les essais DSC, à partir du protocole défini dans la section 3.2.2. Les valeurs moyennes pour ces deux équipements sont présentées dans le tableau 3.4, où l'incertitude correspond à $\pm 3 \sigma$. Pour le BF, nous avons arbitrairement choisi de nous limiter aux 5 premiers cycles de fusion-solidification, afin d'éviter que les résultats ne soient affectés par un possible vieillissement, qui sera étudié dans le chapitre 7.

Tableau 3.4 – Valeurs de chaleur latente de fusion L de l'AST contenant un surplus d'eau

Équipement	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Masse (g)	w_{AS}	Nombre de mesures	L moyenne (J.g ⁻¹)	Écart avec [98] (%)
DSC	5	$0,026 \pm 0,001$	≈ 56	8	217 ± 16	+9
BF	1/12	326,5	$\approx 57,7$	5	214 ± 3	-2

Dans ce tableau, on observe une mesure avec le BF proche de la loi empirique de l'état de l'art (équation 2.5 [98]), avec une bonne précision. La mesure de DSC est

légèrement plus élevée que les valeurs de l'état de l'art. Cet écart pourrait cependant s'expliquer par les incertitudes de mesure liée à la DSC, aux lois empiriques de l'état de l'art ou à la mesure de concentration par ATG. Il a été considéré que cette loi empirique était pertinente pour décrire l'évolution de la chaleur latente d'un matériau contenant un surplus d'eau. Elle sera donc utilisée par la suite pour décrire le comportement de notre matériau.

3.5 Conclusion sur la mesure des propriétés du matériau

Dans ce chapitre, les propriétés de l'AST ont été déterminées. Ce matériau a une température de fusion de 58 °C, où il absorbe une chaleur latente de 240 J.g⁻¹, largement influencée par la concentration. Sa chaleur spécifique est d'environ 2 J.g⁻¹.K⁻¹ pour le solide, et 3 J.g⁻¹.K⁻¹ et peut notamment varier en fonction des conditions de température et de concentration. Au refroidissement, il cristallise à une température comprise entre -30 °C et 50 °C, ce qui diminuera l'énergie libérée par la solidification à cause des pertes sensibles. Ces propriétés (chaleur latente et chaleurs spécifiques) sont pertinentes par rapport aux lois empiriques de l'état de l'art [98] qui décrivent le comportement de l'AST, indépendamment de l'équipement utilisé (DSC, calorimètre, BF). Il serait alors possible de les utiliser pour prédire le comportement expérimental de nos échantillons dans les essais présentés dans les chapitres suivants. Ces différents équipements de calorimétrie ont aussi permis d'étudier la variation de la température de cristallisation, et donc l'intervalle où le matériau pourrait rester en surfusion, en fonction de différents volumes et différentes vitesses de refroidissement. Cependant, ces résultats ne traitent que de la solidification spontanée. Nous allons maintenant étudier son déclenchement dans la plage de surfusion du matériau, grâce au banc développé dans le cadre de ces travaux et qui sera décrit dans le chapitre 4.

4 Mise au point d'un banc expérimental

4.1	Choix de la méthode de déclenchement	95
4.2	Choix des tubes pour l'analyse de l'effet d'échelle	97
4.3	Calibration des ultrasons à différentes échelles	100
4.4	Une alternative au thermocouple : l'opacification	105
4.5	Mesure de la vitesse de croissance par caméra	109
4.6	Présentation générale du montage	110
4.7	Conclusion sur le montage du banc expérimental	112

Nous avons cherché, dans cette étude, à analyser le déclenchement de la cristallisation. Pour cela, les équipements suivants étaient souhaités :

- Un moyen de déclenchement externe, pour montrer qu'une solidification sans contact est possible. Nous pourrions alors nous distinguer d'une majorité d'études réalisées avec un dispositif intrusif. L'énergie consommée pour déclencher la cristallisation devra également être connue pour être comparée à l'énergie libérée et donner une notion de rendement.
- Plusieurs volumes, pour voir l'influence d'un changement d'échelle sur un possible déclenchement de la cristallisation. Plusieurs auteurs (section 2.1.2.1) mentionnent en effet que cette cristallisation dépendrait du volume ;
- Un moyen de contrôler la température devra être intégré, afin d'appliquer le degré de surfusion souhaité à notre matériau, par exemple avec une circulation d'eau ;
- Des outils de suivi de la solidification, également externes pour être cohérents avec le moyen de déclenchement. Une technique envisagée est la mesure d'opacification, qui a déjà été utilisée dans l'état de l'art comme nous l'avons vu dans la section 2.3.5.3 ;

- Un dispositif d'observation de la solidification, afin d'avoir une représentation spatiale de la position d'apparition du cristal. Cela permet en plus de suivre la croissance du cristal et d'en mesurer sa vitesse.

Un banc expérimental a donc été développé, réunissant différents appareils pour répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés.

4.1 Choix de la méthode de déclenchement

Le développement de ce banc nécessite d'abord de développer un moyen de déclenchement de la cristallisation de l'acétate de sodium trihydraté (AST) surfondu. La meilleure alternative, par rapport à nos critères, était l'utilisation d'ultrasons pour initier la cristallisation. Un dispositif de génération d'ultrasons a donc été réalisé sur mesure, dans le cadre de ces travaux de thèse, par la société SinapTec. Il se compose d'un transducteur à ultrasons en acier inoxydable 304L. Ce transducteur contient plusieurs céramiques piézoélectriques, qui transforment le courant en une onde mécanique. Ce transducteur est intégré dans une cuve rectangulaire en PMMA (Poly-méthacrylate de méthyle). Ce polymère a d'excellentes propriétés optiques, qui favorisent la mesure de l'opacification du MCP (Matériau à Changement de Phase) par laser et l'observation de la solidification par caméra. De plus, ce matériau a une bonne tenue en température entre -20 et 50 °C. Cet intervalle correspond approximativement à la plage de températures où le matériau pourrait rester en surfusion. Il sera donc possible dans nos essais d'imposer un grand degré de surfusion sans endommager la structure. Nous avons finalement borné notre analyse entre 5 et 50 °C, pour limiter l'apparition de cristallisations spontanées dans l'AST.

Les dimensions du transducteur sont indiquées sur le dessin de la figure 4.1. Le conteneur de MCP, que nous décrirons dans la partie suivante (section 4.2) est placé à 10 mm de la sonotrode et a une hauteur de 100 mm.

Cette sonotrode est ensuite reliée à un générateur à ultrasons (SinapTec, Lab750) qui délivre au maximum une puissance de 100 W au transducteur. La fréquence de la sonotrode est de 25 kHz. Cette fréquence favorise l'apparition de la cavitation par ultrasons, qui pourrait être le phénomène responsable de la cristallisation. Lors d'un asservissement en puissance, cette fréquence peut aussi s'ajuster de ± 3 kHz pour maintenir l'énergie constante. Le logiciel dédié à l'équipement permet aussi un réglage de la puissance (± 1 W), le rapport cyclique des impulsions ultrasonores ainsi que leur durée (± 1 ms).

La cuve en PMMA possède aussi deux raccords ($\varnothing 8$ mm) qui permettent une circulation d'eau dont la température est contrôlée par un bain thermostaté externe

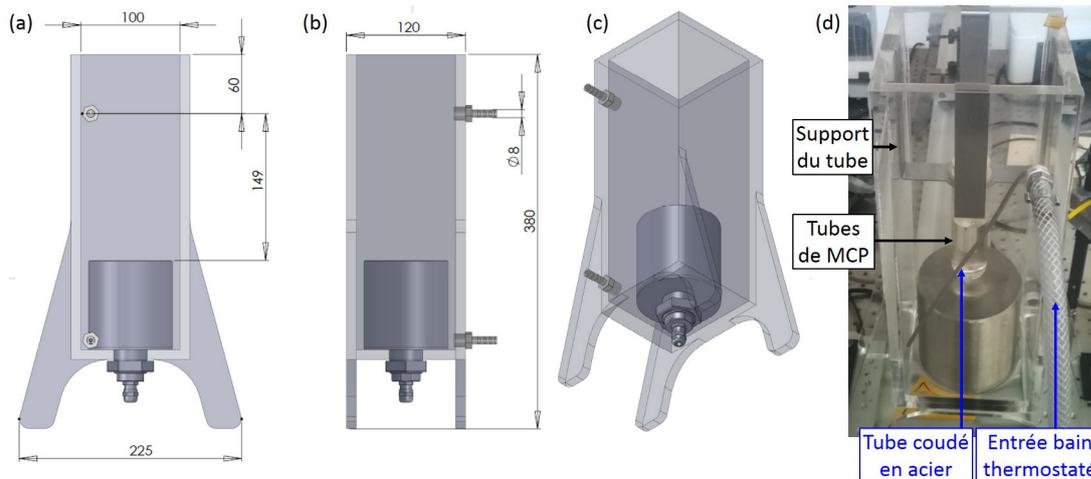


Figure 4.1 – (a), (b), (c) Dessin de la cuve en PMMA intégrant la sonotrode et (d) Photo de la cuve en PMMA intégrant le tube de MCP

(Huber, Unichiller 012w). L'intérêt de ce refroidisseur est de maintenir la température constante autour d'une consigne, pour s'assurer que la surfusion de notre matériau soit identique d'un essai à l'autre. L'eau entre par le haut de la cuve, comme indiqué sur la figure 4.1 (d), au-dessus du support des tubes, et sort par sa base. Au début des expériences, le jet d'eau qui entraît dans la cuve était relativement puissant et venait frapper la paroi opposée de la cuve. Pour éviter des débordements dans le tube et que cela change la concentration de notre échantillon, un tube coudé en acier a été ajouté pour diriger l'eau vers le fond de la cuve. Celui-ci apparaît sous la forme d'un trait oblique à l'arrière-plan des images présentées par la suite.

Le débit est régulé par une mesure à l'intérieur du tuyau d'arrivée d'eau à l'aide d'un débitmètre à turbine. Chaque rotation de la turbine envoie une impulsion à la carte d'enregistrement d'un boîtier d'acquisition (Keysight, 34970A). Ce boîtier totalise les impulsions, qu'il envoie vers un programme Labview qui divise ce total par le temps d'acquisition afin d'obtenir le débit. Pour ne pas immerger ce récipient, il sera nécessaire de maintenir un volume constant autour de 1 L dans la cuve (pour un volume total de 2,3 L). Pour y parvenir, le débit doit être d'environ $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Un tel débit est obtenu par un réglage grossier, à l'aide d'une vanne de contrôle positionnée sur le tuyau d'arrivée d'eau, qui augmente les pertes de charge. Il est ensuite réglé plus finement en modifiant la puissance de la pompe du bain thermostaté. Malgré cette faible valeur de débit, ce bain assure sa fonction de refroidissement. En effet, en l'absence d'ultrasons, un écart inférieur à $1 \text{ }^\circ\text{C}$ a été mesuré entre la température de l'eau dans la cuve et celle dans le bain. Ce dispositif permet alors de contrôler la

température du matériau contenu dans les tubes au début de la cristallisation et de ce fait le degré de surfusion.

4.2 Choix des tubes pour l'analyse de l'effet d'échelle

Dans ces travaux, un autre objectif a été d'étudier l'impact d'un changement d'échelle sur la probabilité de cristallisation. Dans la section 2.1.2.1, il a été montré que le volume, avait une influence sur le maintien en surfusion. En effet, le nombre de sites de nucléation potentiels est plus important pour de grands volumes, ce qui favoriserait la cristallisation.

Pour étudier cet effet d'échelle, nous avons choisi de fabriquer trois tubes cylindriques différents (Verrerie Villeurbannaise), chacun comptant 4 exemplaires pour étudier la répétabilité des phénomènes. Ces trois tubes disposent d'une hauteur identique (100 mm) et d'un rayon variable (4 ; 8 ; 12,5 mm). L'épaisseur est, elle, de 1,5 mm. Cela correspond respectivement à un volume global de 5 ; 20 et 50 cm³ pour chacun des tubes. Ces dimensions ont été reportées dans la figure 4.2 (a)(b)(c). De plus, un fond plat a été choisi car il simplifie la transmission rectiligne des ondes ultrasonores. Ces tubes disposent par ailleurs d'une collerette de 2 mm de large, assurant leur suspension dans la cuve en PMMA *via* un support, lequel est représenté dans la figure 4.2 (d). Ce support pouvait ensuite reposer sur les parois de la cuve en PMMA. Il assure alors le positionnement répétable de la base du tube à 10 mm de la face supérieure de la sonotrode.

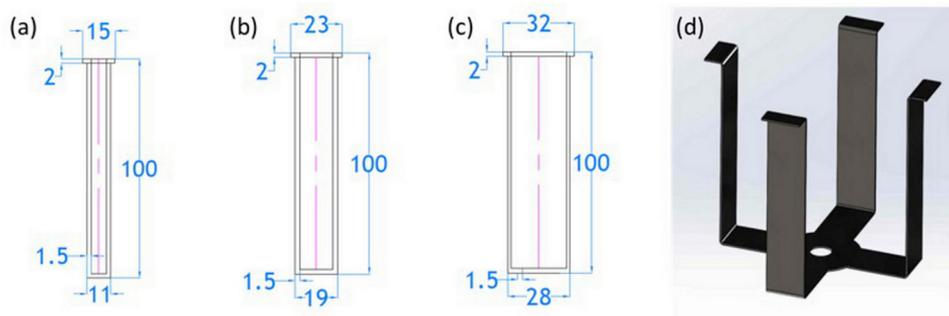


Figure 4.2 – Dimensions du (a) petit tube ; (b) moyen tube ; (c) grand tube et (d) représentation schématique du support

Les travaux de Hozumi *et al.* [177] (figure 2.24) montrent par ailleurs qu'une surface libre en contact avec de l'huile plutôt que de l'air a tendance à limiter la cristallisation par ultrasons. Notre hypothèse serait qu'une tension de surface différente pourrait impacter la cristallisation, sans que les auteurs n'aient approfondis cet aspect. Nous

avons donc choisi d'utiliser une surface libre en contact avec l'air. Le tube est fermé par un bouchon conique en liège afin de limiter la déshydratation du MCP. Une variation de concentration d'eau pourrait être vérifiée par une analyse thermo-gravimétrique, comme dans la section 3.4.1.1.

Après réception des tubes, les dimensions de chacun d'eux ont été contrôlées avec un pied à coulisse électronique (RS Pro, Pied à coulisse numérique 150 mm). La hauteur a été relevée en 4 points pour s'affranchir des éventuelles irrégularités. Le diamètre extérieur a également été mesuré en 12 points, 4 à chaque hauteur (haut, milieu et bas). Il n'a pas été observé de variation significative du diamètre extérieur entre les 3 hauteurs (< 1 %). Le diamètre intérieur n'a pu être mesuré qu'en haut du tube car les équipements à notre disposition empêchaient une mesure à 100 mm de profondeur. Les valeurs moyennes obtenues pour chaque type de tube sont données dans le tableau 4.1, accompagnées d'une incertitude de 3 fois l'écart type. Un 2^e lot de grands tubes y est également présenté. Il a en effet été nécessaire d'en commander à nouveau pendant nos essais ultrasons, suite à la rupture du premier lot à cause de fissures apparues au niveau des collerettes. Une origine possible de ces fissures est la contrainte induite par l'onde ultrasonore en plus du serrage des tubes à leur support pour éviter qu'ils ne bougent pendant l'application de ces ultrasons.

Tableau 4.1 – Dimensions mesurées des tubes.

Type	Faible volume	Volume intermédiaire	Grand volume	Grand volume (2 ^e lot)
$\varnothing_{intérieure}$ (mm)	8,16 ± 0,08	14,39 ± 0,08	23,82 ± 0,12	24,45 ± 0,05
$\varnothing_{extérieure}$ (mm)	10,88 ± 0,02	18,80 ± 0,03	27,90 ± 0,02	28,62 ± 0,03
Hauteur (mm)	100,27 ± 0,07	100,00 ± 0,10	100,12 ± 0,20	100,27 ± 0,41

Afin de pouvoir observer la cristallisation d'un MCP surfondu par ultrasons, les critères principaux pour le choix du conteneur étaient alors :

- un matériau rigide dans la gamme de température des essais, estimée initialement entre -20 et +100 °C ;
- une excellente transparence optique (> 80 %) dans le visible ;
- une mise en forme à un coût abordable ;
- une aptitude à la transmission des ondes acoustiques ;
- une bonne compatibilité chimique avec le MCP ;

L'aptitude à la transmission des ondes acoustiques peut être schématisée par la figure 4.3. Par simplification, nous considérerons que les tubes contiennent de l'eau,

dont l'impédance acoustique Z (masse volumique $\rho \times$ célérité de l'onde c) est proche de celle de l'AST.

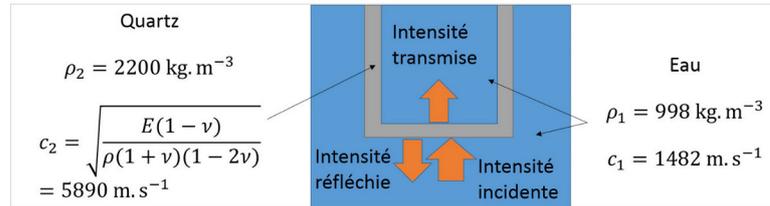


Figure 4.3 – Schéma de principe de la transmission d'une onde sonore à travers une paroi

Nous pouvons donc considérer que le matériau traverse une épaisseur L de quartz (milieu 2) contenue entre deux volumes d'eau (milieu 1). La transmission d'une onde longitudinale progressive sous incidence normale à travers une interface (2) de longueur L est égale à (équation 4.1) ¹ :

$$\text{Transmission acoustique (\%)} = \frac{1}{\cos^2(k_2L) + \frac{1}{4} \sin^2(k_2L) \left(\frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2} + \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} \right)} \quad (4.1)$$

avec k_2 le nombre d'onde (rad.m^{-1}). Différents matériaux pouvaient alors convenir, notamment des polymères ainsi que le verre et ses dérivés. Les caractéristiques de ces différents matériaux sont présentées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Propriétés des différents candidats comme constituant des tubes. La transmission lumineuse est celle d'un échantillon de 1 mm d'épaisseur (longueur d'onde de 633 nm). La transmission acoustique correspond à l'équation 4.1 pour $L = 1,5$ mm. PC : poly-carbonate. PET : poly-téréphtalate d'éthylène. PMMA : poly-méthacrylate de méthyle. PS : poly-styrène.

Matériau	Plage d'utilisation sous forme rigide (°C)	Transmission lumineuse (%)	Transmission acoustique (%)	Compatibilité chimique (30 j)
PC	-40 à +135	88	100	Bonne
PET	-40 à +65	88	99	Excellente
PMMA	-40 à +75	92	100	Excellente
PS cristal	-10 à +75	90	100	Excellente
Verre borosilicaté	< 500	90	97	Excellente
Quartz	< 1100	93	97	Excellente

¹https://bv.univ-poitiers.fr/access/content/user/rlucas/site/peda/licence/M31/cm/LPRO_EAE_M31_poly.pdf

À noter que la transmission acoustique en considérant l'AST à l'intérieur des tubes est plus élevée, avec un minimum entre 99 (céramiques) et 100 % (polymères). En effet, l'impédance de l'AST est plus proche de ces solides que celle de l'eau.

Concernant les polymères, le poly-téréphtalate d'éthylène (PET), le polystyrène (PS) ou le PMMA ont une bonne transparence optique (entre 88 et 92 %), mais sont instables à partir de 65 °C. La marge est donc faible avec la température de fusion (58 °C). Pour pouvoir étudier l'impact de chauffes à plus haute température (*cf* section 2.1.2.3), nous avons préféré ne pas les considérer. Outre le verre, seul le polycarbonate (PC) avait de bonnes propriétés optiques, ainsi qu'une plage de température d'utilisation adaptée. Cependant, l'usinage de ce matériau est difficile, ce qui empêche l'obtention d'une excellente transparence par des techniques à faible coût. Le quartz (SiO₂ cristallisé, pureté > 99,99 %) a donc été choisi, en raison de ses meilleures propriétés.

4.3 Calibration des ultrasons à différentes échelles

Une fois les tubes choisis, nous avons alors cherché à quantifier la puissance ultrasonore qu'absorbait l'AST ainsi que l'eau dans la cuve environnante. Cette énergie apportée par ultrasons se dissipe principalement sous forme de chaleur. Cette chaleur provient de plusieurs phénomènes, comme la cavitation ou la propagation de l'onde dans un milieu [213]. En effet, lorsque cette onde sonore traverse les atomes d'un milieu (solide, liquide, gaz), elle entraîne une déformation élastique. Une partie de l'énergie mécanique est alors absorbée, puis dissipée sous forme de chaleur. Cette absorption dépend de la fréquence et de propriétés intrinsèques du matériau comme son impédance acoustique. Dans les solides, on note également l'apparition d'une onde de cisaillement, qui entraîne des glissements entre les plans cristallins donc une dissipation supplémentaire de chaleur. Pour évaluer cette dissipation de chaleur globale, la calorimétrie est la méthode la plus utilisée, notamment décrite par Kimura *et al.* [179]. On peut la résumer par l'équation 4.2 :

$$P_{US} = m \times C_P \times \frac{dT}{dt} \quad (4.2)$$

Cette méthode se caractérise par une variation d'énergie par chaleur sensible dans le matériau. Certains essais ont été menés avec l'AST, mais l'application d'ultrasons pouvait provoquer la solidification. Cette solidification pendant la calibration n'est pas souhaitée, puisque la température atteindrait directement le liquidus, ce qui créerait une discontinuité de température, donc de puissance. Il a donc été décidé de

calibrer notre dispositif avec d'autres matériaux aux propriétés connues, d'abord avec l'eau. Le produit $m \times C_P$ de l'eau liquide ($4,18 \text{ J.K}^{-1}$ pour 1 mL à 20°C) est proche de celui de l'AST surfondu ($3,6 \text{ J.K}^{-1}$ [98, 100] pour 1 mL à 20°C et $w_{AS} = 0,543$), soit un écart d'environ 15 %. D'un point de vue thermique, l'écart de puissance mesuré serait donc d'environ 15 %, ce qui nous permet d'approximer la puissance réelle.

Pour évaluer la fiabilité de nos mesures de températures donc de la chaleur dissipée par ultrasons, plusieurs thermocouples de type K ont été calibrés. Pour cela, ces différents thermocouples ont été plongés directement dans le bain thermostaté rempli d'eau. Ce bain, décrit dans la section 4.1, a l'avantage de donner une mesure de la température qui peut servir de référence. Des consignes de température entre 5 et 30°C (la température maximale que le bain pouvait contrôler) par palier de 5°C ont été appliquées pendant 30 minutes, après stabilisation de sa température. Pour chaque palier, la variation de température des thermocouples a été enregistrée. Le tableau 4.3 présente la moyenne des températures mesurées par différents thermocouples sur cette durée de 30 minutes (10 acquisitions par seconde). L'incertitude permet d'inclure 99,7 % des valeurs mesurées soit un intervalle de $\pm 3\sigma$, avec σ l'écart-type, autour de cette moyenne.

Tableau 4.3 – Moyennes des températures et incertitudes associée ($\pm 3\sigma$) mesurées par les différents thermocouples. T_R : Température affichée sur le refroidisseur.

$T_R(^{\circ}\text{C})$	5	10	15	20	25	30
$T_{TC1}(^{\circ}\text{C})$	$4,4 \pm 0,5$	$9,3 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,4$	$19,5 \pm 0,4$	$24,6 \pm 0,5$	$29,6 \pm 0,4$
$T_{TC2}(^{\circ}\text{C})$	$5,3 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,6$	$15,1 \pm 0,6$	$20,0 \pm 0,4$	$24,9 \pm 0,4$	$29,8 \pm 0,5$
$T_{TC3}(^{\circ}\text{C})$	$5,3 \pm 1,0$	$10,0 \pm 0,8$	$14,9 \pm 0,7$	$19,9 \pm 0,4$	$24,9 \pm 0,4$	$29,9 \pm 0,3$
$T_{TC4}(^{\circ}\text{C})$	$5,0 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,3$	$14,7 \pm 0,3$	$19,6 \pm 0,3$	$24,6 \pm 0,3$	$29,6 \pm 0,4$
$T_{TC5}(^{\circ}\text{C})$	$4,7 \pm 0,4$	$9,7 \pm 0,4$	$14,6 \pm 0,3$	$19,5 \pm 0,4$	$24,5 \pm 0,4$	$29,5 \pm 0,5$

On sélectionne généralement les thermocouples dont la mesure de température est fiable (écart constant entre la consigne du refroidisseur et la moyenne à différentes températures). Le thermocouple TC2 a été utilisé pour la mesure de la durée de solidification, développée dans la section 5. Les autres thermocouples ont servi à calibrer notre transducteur à ultrasons et avaient la répartition suivante (figure 4.4 (b)) :

- le TC1 était placé à l'interface entre le tube et la cuve ;
- le TC3 était en contact avec l'air ambiant, à proximité de la cuve ;
- le TC4 était positionné placé dans l'eau de la cuve ;
- le TC5 était placé approximativement au centre du tube de MCP.

Le protocole de mesure est le suivant. Le système est d'abord refroidi jusqu'à 10 °C. Le bain thermostaté est ensuite arrêté pour éviter qu'il ne régule la température et masque l'augmentation due aux ultrasons. La hauteur d'eau dans la cuve était alors proche de la surface libre dans le tube. Ces ultrasons ont ensuite été appliqués de 10 à 100 % (par pas de 10 %) de la puissance nominale (100 W) pendant 15 minutes. L'évolution de la température a aussi été mesurée sans ultrasons pendant 15 minutes (courbe "sans US") pour voir l'effet de la température ambiante sur le réchauffement de l'eau de la cuve. Cette durée a été jugée assez longue pour s'affranchir des incertitudes du thermocouple (à faible puissance d'ultrasons). L'augmentation de la puissance suit une tendance proche d'une loi linéaire (équation 4.2), essentiellement due à la dissipation de l'énergie ultrasonore. Un exemple de variation de température mesurée par plusieurs thermocouples pour de l'eau est donné dans la figure 4.4 (a).

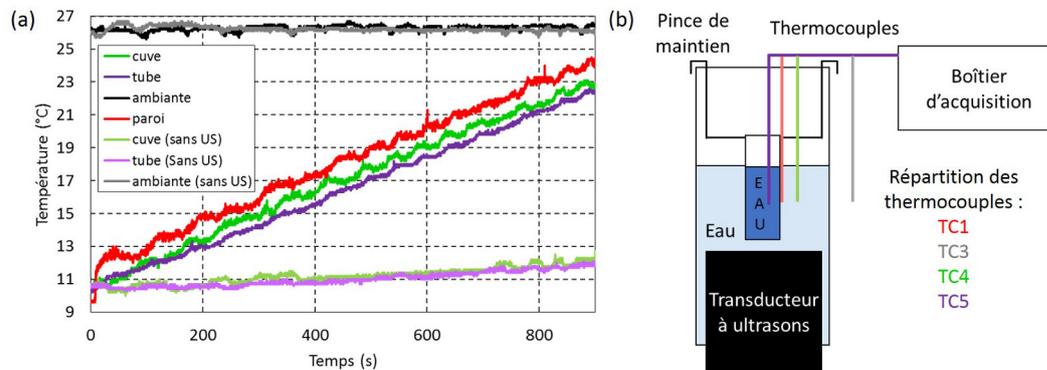


Figure 4.4 – (a) Variation de la température mesurée par quatre thermocouples pour un grand tube avec ultrasons (puissance de 100 %) ou sans ultrasons et (b) répartition des différents thermocouples.

Nous pouvons observer sur cette figure une élévation de température similaire entre celle enregistrée par le thermocouple à l'intérieur (courbe violette) et à l'extérieur du tube (courbe verte). Il a d'abord été supposé que la transmission des ultrasons dans le tube était nulle, et que c'était l'eau contenue dans la cuve qui venait chauffer le MCP. Cependant, cela impliquerait un déphasage (retard de l'augmentation de la température dans le tube), mais aussi que la paroi soit à une température intermédiaire entre l'eau du tube et celle du réservoir. Expérimentalement, cette température en paroi (courbe rouge) était plus élevée que l'eau du tube ou de la cuve, ce qui est cohérent avec sa plus faible chaleur spécifique ($1,6$ contre $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). C'est donc bien l'onde sonore transmise, et non l'eau de la cuve, qui chauffe celle contenue dans le tube.

D'autre part, la cuve n'étant pas isolée, une partie de la chaleur est aussi dissipée

vers l'air ambiant à travers les différentes parois. Sur l'essai présenté dans la figure 4.4, il a alors été mesuré en 15 minutes une augmentation de la température de 1,6 °C sans ultrasons (en mauve et vert clair). Ce flux thermique étant non nul, il devient nécessaire de le soustraire à la puissance totale. L'équation 4.2 a donc été modifiée, pour arriver à l'équation 4.3

$$P_{US} = m \times C_P \times \frac{dT}{dt} - \int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} h_{conv}(T) \times s \times (T_{ambiante} - T) dT \quad (4.3)$$

avec s la surface (m^2), T_{air} la température ambiante et h_{conv} le coefficient de transfert convectif ($W.m^{-2}.K^{-1}$). Au vu du faible débit (environ 1 L.min⁻¹), les calculs réalisés ont montré que la convection naturelle était prédominante (nombre d'Archimède $Ar \approx 8 \times 10^{-2} \ll 1$). Le coefficient de transfert thermique a été calculé théoriquement d'après l'équation 4.4 [214]

$$h = \frac{\lambda}{L_C} \left(0,825 + \frac{0,387 Ra_{LC}^{1/6}}{(1 + (0,492/Pr)^{9/16})^{4/9}} \right) \quad (4.4)$$

Avec L_C la longueur caractéristique (m), Ra le nombre de Rayleigh, Pr le nombre de Prandtl. La pertinence des valeurs évaluées (environ 6,6 W.m⁻².K⁻¹ pour un échange avec l'air et 575 W.m⁻².K⁻¹ pour l'eau) a ensuite été vérifiée par rapport à l'évolution de la température sans ultrasons. L'ensemble des évolutions de température n'étaient par ailleurs pas totalement monotones au cours d'un essai. Nous avons donc choisi de la mesurer à chaque pas de temps (0,1 s) avec un écart $t_{final} - t_{initial}$ de plusieurs centaines de secondes pour s'assurer d'une augmentation de la température. Un échantillon de 2000 valeurs a ainsi été obtenu pour chaque essai.

L'analyse de cette calibration a commencé par la vérification de la répétabilité de la mesure pour 3 volumes d'eau proches. Les résultats sont présentés dans la figure 4.5. Les volumes d'eau dans les tubes étaient d'environ 26 mL d'eau, ce qui correspondait aux volumes d'AST généralement utilisés (les différentes masses et volumes utilisés sont détaillés dans le tableau A.2 de l'annexe A). En raison des écarts importants avec le volume de la cuve (environ 1,1 L d'eau), les valeurs de puissances ont été représentées sur deux graphiques différents. Chaque point des différentes courbes correspond à une moyenne de ces 2000 valeurs de puissance. L'incertitude correspond à l'encadrement de $\pm 3 \sigma$ autour des moyennes. Ces moyennes mesurées dans l'eau de la cuve et du tube ont également été approximées par une loi linéaire. Les équations ont été ajoutées à la légende, ainsi que les coefficients de détermination R^2 correspondants.

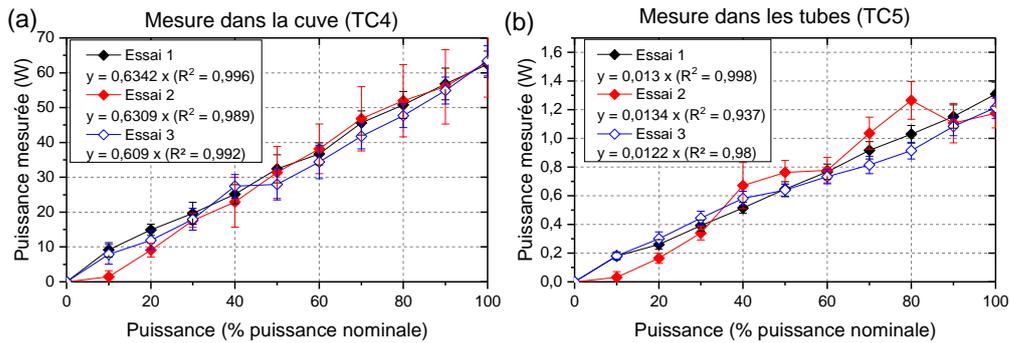


Figure 4.5 – Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l’intérieur de 3 tubes de grands volumes (26 mL d’eau) en fonction de la puissance ultrasonore émise

Les puissances absorbées par l’eau des tubes sont autour de 1,3 W pour les 3 essais avec 100 % de la puissance nominale (100 W). En parallèle, celles absorbées par l’eau la cuve sont autour de 62,5 W pour ces 3 essais.

Les valeurs sont relativement homogènes entre les tubes, avec un coefficient de détermination supérieur ou égal à 0,99 dans la cuve et à 0,98 dans le tube. L’essai 2 (figure 4.5 (b)) a toutefois un coefficient de détermination plus faible (0,94, contre 0,99 et 1 pour les deux autres tubes). Ces incertitudes plus importantes ont pour origine un phénomène transitoire, propre à ce tube, qui nous obligeait à considérer un intervalle restreint de température. Nous pouvons noter qu’une puissance comprises entre 60 et 65 % est transmise à l’eau de la cuve. Après avoir obtenu des tendances relativement proches pour un même volume, nous avons souhaité mesurer les puissances transmises dans les deux autres volumes de tube (volume d’eau autour de 3,5 et 10,5 mL). Nous avons alors obtenu les résultats présentés dans la figure 4.6. De même que précédemment, nous avons approximé les puissances obtenues selon une loi linéaire et présenté les résultats de la même manière.

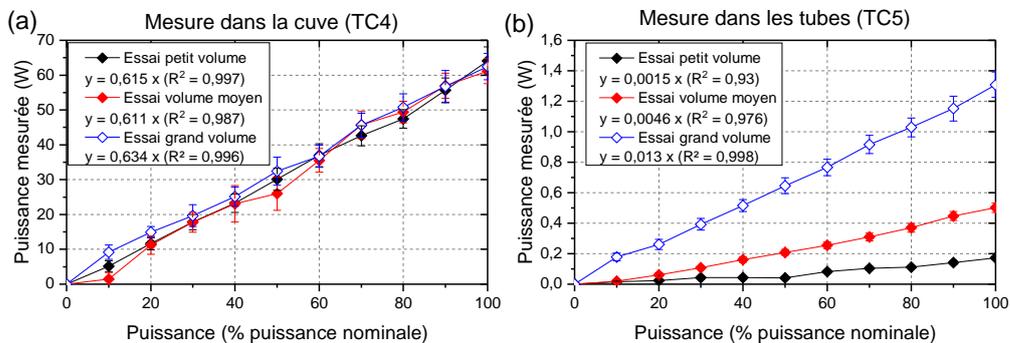


Figure 4.6 – Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l’intérieur de 3 tubes de volumes différents (3,5 ; 10,5 et 26 mL d’eau)

Les puissances absorbées par l'eau des tubes sont respectivement de 0,15 ; 0,46 et 1,3 W pour 100 % de la puissance nominale (100 W) pour les 3 volumes de tube (3,5 ; 10,5 et 26 mL d'eau). Celles mesurées dans la cuve sont autour de 62 W pour ces 3 mêmes essais. Nous observons que la puissance dissipée dans la cuve est proche pour ces 3 essais en tenant compte des incertitudes de mesure. La puissance transmise aux tubes dépend principalement du volume qu'ils peuvent contenir. Ainsi, la variation de puissance entre les 3 essais est cohérente avec la variation de volume entre eux. Nous avons également vu que les interfaces (eau de la cuve, quartz) et leurs épaisseurs étaient similaires. La proportion d'ultrasons absorbés par l'interface ne dépend donc pas du tube considéré.

D'autres essais de calibration ont été menés sur l'éthylène glycol, dont les résultats sont présentés dans l'annexe B. Cependant, il a ensuite été décidé d'utiliser la calibration réalisée avec l'eau, plus proche en terme de propriétés thermiques (produit $m \times C_p$ à volume équivalent).

4.4 Une alternative au thermocouple : l'opacification

Que ce soit pour mesurer une élévation de température, comme précédemment, ou vérifier la surfusion, l'utilisation du thermocouple reste l'une des solutions les plus simples à mettre en œuvre. Il permet aussi de suivre localement la solidification. En effet, celle-ci, une fois débutée, va faire remonter la température du matériau jusqu'au liquidus. Cette température correspond à l'équilibre solide-liquide, 58 °C dans notre cas, et est maintenue constante jusqu'à ce que toute la chaleur latente soit libérée. Cette durée est importante puisqu'elle permet de connaître le temps où la chaleur latente peut être récupérée à température constante. Une fois le matériau complètement solide, la température commence à chuter puisqu'il n'y a plus de libération de chaleur latente.

Toutefois, cette mesure intrusive pourrait favoriser la probabilité d'apparition du solide et influencer indirectement l'étude de l'aptitude des ultrasons à déclencher la cristallisation. Nous avons choisi d'éviter les instruments de mesure au contact du liquide surfondu pour limiter les causes d'apparition de la germination hétérogène. Nous avons préféré utiliser des moyens alternatifs pour suivre la solidification, comme l'opacification du matériau. Généralement, un MCP se comporte à l'état liquide comme un milieu semi transparent, et comme un milieu opaque à l'état solide. Cette transition a été vérifiée pour l'AST grâce à un spectrophotomètre (PerkinElmer, LAMBDA 950). Deux échantillons, l'un surfondu et l'autre solide, ont été placés dans des cuves en verre (Hellma, Grandes cellules, Hauteur × Largeur × Profondeur : 53 mm

× 55 mm × 15 mm). Une image de ces cellules est présentée dans la figure 4.7 (a). Nous avons alors mesuré la transmission spéculaire pour les différents états du matériau, dont les résultats sont présentés dans la figure 4.7 (b).

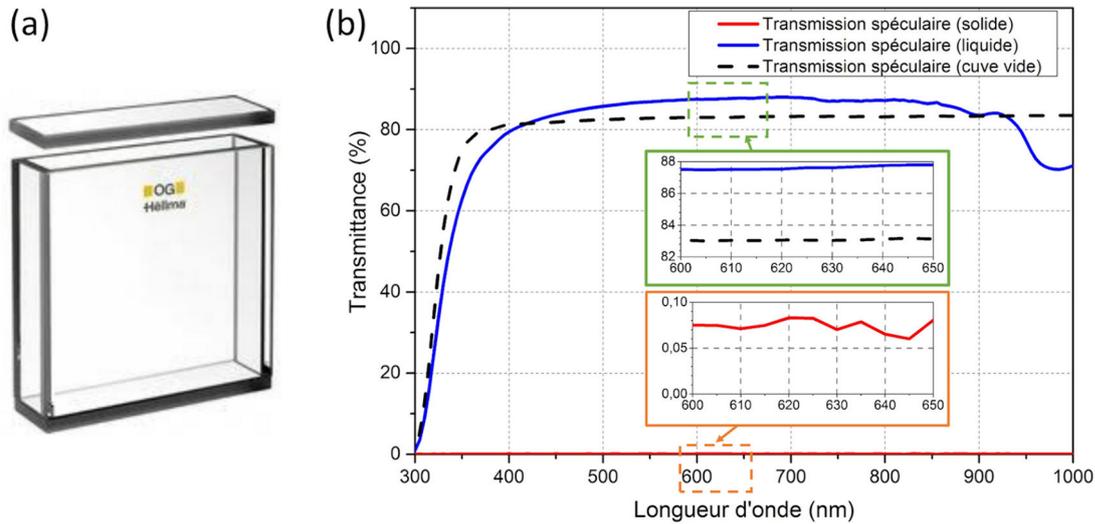


Figure 4.7 – (a) Aspect de la cellule et (b) Valeurs de transmission spéculaire dans le matériau solide et liquide, ainsi que la cellule vide qui sert de référence. Les différentes évolutions sont détaillées pour un intervalle entre 600 et 650 nm.

Nous nous intéresserons dans cette étude à la transmission spéculaire, puisqu'il s'agissait du seul mode de transmission exploitable avec les équipements à notre disposition. Cette valeur est stable et élevée dans le domaine visible (> 80 % entre 400 et 800 nm), où elle dépasse la transparence de la cuve vide. Ce dépassement peut s'expliquer par un changement d'indice de réfraction plus important à l'interface verre-air que verre-acétate de sodium. Dans le matériau solide, la transmission spéculaire y est beaucoup plus faible, d'environ 0,1 %, et elle se fait surtout de manière diffuse (≈ 17 % de transmission diffuse).

Un tel écart de transmission spéculaire entre liquide et solide ferait de l'opacification une alternative intéressante pour analyser la solidification. La transmission dans le liquide est la plus élevée dans l'intervalle 600-700 nm, ce qui maximise son écart avec le matériau solide. Nous avons donc choisi un laser hélium-néon (Melles Griot, 05 LHR 171) émettant avec une longueur d'onde de 633 nm et une puissance maximale de 1 mW. La transmission spéculaire du MCP à cette longueur d'onde est alors stable et vaut 88 % de la puissance nominale dans le liquide et 0,08 % dans le solide d'après la figure 4.7.

En plaçant un récepteur laser (Newport, 818-SL) du côté opposé de la cuve (voir

figure 4.12), il est alors possible d'observer une complète opacification du MCP à la fin de la solidification. Cette puissance est ensuite convertie en tension électrique, ce qui permet l'enregistrement des données. La puissance laser qui traverse le système lorsque le matériau liquide est alors stable autour de $500 \mu\text{W}$ (20 V après conversion). Une fois le matériau solide, la puissance transmise par le laser est entre $0,5$ et $0,9 \mu\text{W}$ (respectivement 20 et 35 mV), une valeur qui peut sembler relativement faible. Pour limiter le bruit de mesure, les lumières parasites ont été limitées et les fenêtres occultées, ce qui fait chuter la puissance lumineuse ambiante à 5 nW une fois le laser éteint. Cette valeur est alors largement inférieure à la puissance transmise dans le solide. La conversion du signal laser en tension a été réalisée au moyen d'un boîtier de mesure de puissance (Newport, 1830-C). Un schéma électronique de celui-ci est donné dans la figure 4.8.

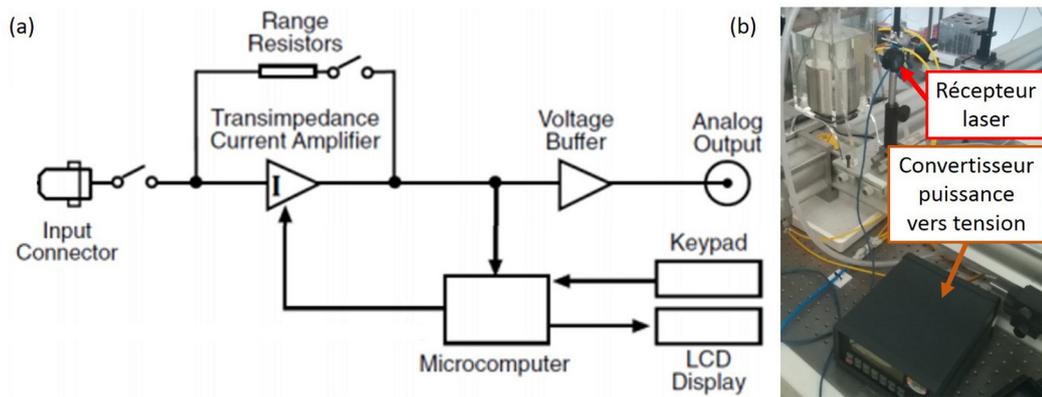


Figure 4.8 – (a) Schéma électronique du convertisseur courant → tension (Newport 1830-C) et (b) Photo du récepteur laser et du convertisseur

Cet appareil peut recevoir un signal laser en courant, qu'il convertit ensuite en tension au moyen d'un amplificateur transimpédance. Ce composant électronique, de résistance variable, est capable de s'adapter à plusieurs calibres de courant (entre 2 nA et 5 mA) pour mesurer avec précision plusieurs puissances lumineuses incidentes du nW au mW . Dans notre cas, le calibre choisi permet de mesurer un signal laser jusqu'à $2 \mu\text{A}$ (environ $5 \mu\text{W}$) ce qui est adapté aux intensités lumineuses qui traversent le MCP pendant sa solidification. La puissance du signal laser (W) était ensuite affichée sur un écran LCD. Le calcul de cette puissance est donné par l'équation 4.5

$$P_{laser} = \frac{I}{R} \quad (4.5)$$

avec I le courant (A) et R la réponse du photodétecteur (environ $0,385 \text{ A.W}^{-1}$ à 633 nm ,

d'après [215]). Au vu de nos essais préliminaire, le signal laser chutait en moins d'une seconde jusqu'à une puissance inférieure à $5 \mu\text{W}$. Un calibre qui affichait une puissance maximale de $6 \mu\text{W}$ a donc été choisi, ce qui saturait le signal qui traversait le liquide mais permettait une bonne résolution sur le phénomène de solidification, de plusieurs dizaines de secondes. En parallèle, le signal électrique, converti en tension, était envoyé vers une sortie analogique. La tension en sortie était au maximum de 2 V.

L'ensemble des mesures (température et signal laser) ont été enregistrées par un boîtier d'acquisition analogique (Graphtec, Midi LOGGER GL220). Cet appareil possède 10 voies d'entrée, il est alors possible d'enregistrer sur une voie la mesure du laser, et de connecter les autres entrées à des thermocouples. La gamme de mesure pour la température varie entre -200 et $+2000$ °C. Le taux d'échantillonnage minimum de ces différentes mesures est de 100 ms.

Afin de calibrer notre laser, nous avons rempli d'eau la cuve sans y mettre d'échantillons. Nous avons relevé la puissance mesurée par le récepteur en plaçant différentes densités optiques sur le trajet du faisceau laser. Ces densités sont référencées par rapport à leur transmission dans le visible, de 1 à 50 % de la puissance nominale du laser (1 mW). Pour plusieurs densités optiques, la puissance reçue, ainsi que la tension correspondante, ont été mesurées. Les résultats sont reportés dans la figure 4.9.

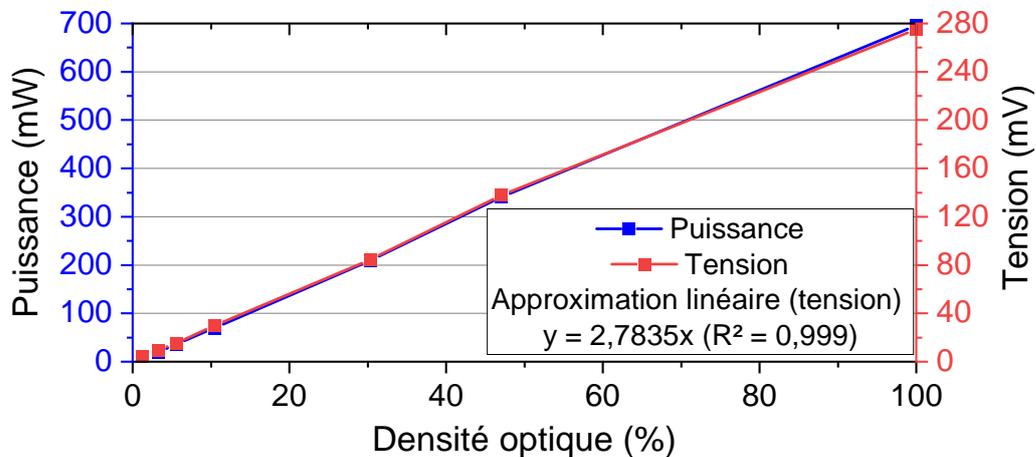


Figure 4.9 – Puissance laser reçue et valeur en tension après conversion, pour différentes densités optiques

Ces mesures montrent que l'évolution du signal laser est cohérente avec la sortie en tension. Le rapport entre la sortie analogique (mV) et la puissance mesurée (en W) est alors d'environ $0,39 \text{ A.W}^{-1}$. Cette valeur est proche de la réponse que nous évoquions dans l'équation 4.5.

4.5 Mesure de la vitesse de croissance par caméra

Une autre méthode pour analyser la solidification est la mesure de la vitesse de croissance du front solide. En reprenant le protocole de Desgrosseilliers [29], nous avons cherché à mesurer la vitesse du front de solidification. Pour cela, nous avons converti la hauteur du tube (cm) en un nombre de pixels. Chaque vidéo a été enregistrée à une vitesse d'acquisition de 10 images par seconde. Les vidéos ont ensuite été analysées grâce au logiciel Matlab. Chaque image est d'abord convertie en noir et blanc, puis le fond est éliminé par soustraction de la dernière image. L'interface entre le front de solidification et le liquide se caractérise sur chaque image par une ligne qui se propage (ligne verte sur la figure 4.10 (a)). On recherche ensuite, à chaque instant, son intersection (au point le plus bas dans ce cas) avec la une droite verticale (en pointillés rouges sur la figure 4.10 (a)) au milieu de l'image, pour déterminer sa position à chaque instant. Sa hauteur peut être tracée en fonction du temps, comme cela est présenté dans la figure 4.10 (b). La mesure ne commence qu'après 2 secondes, ce qui est le temps nécessaire pour que le solide atteigne la zone d'analyse (ligne pointillée rouge) lorsque la solidification apparaît dans l'un des coins (comme pour la figure 4.10 (a)).

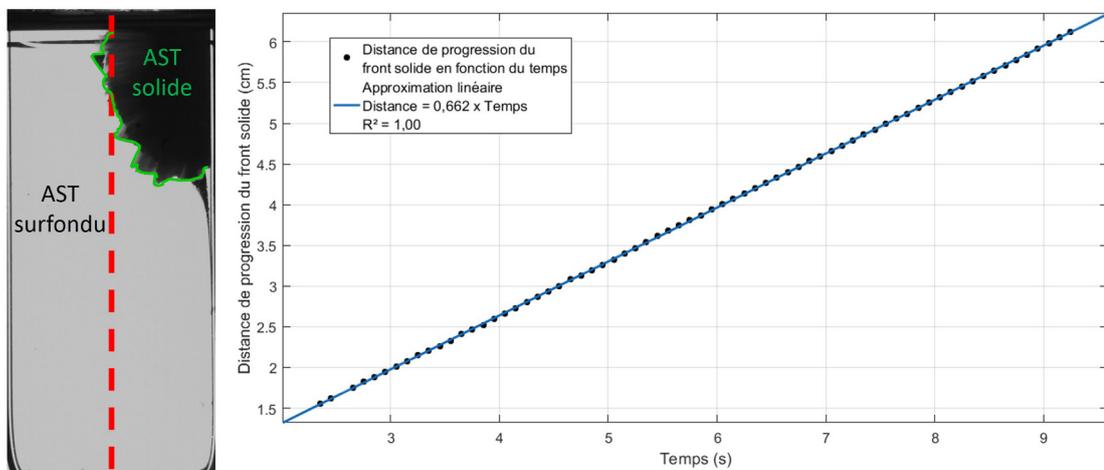


Figure 4.10 – (a) Image de la progression du solide (2 s après la solidification) et (b) Calcul de la position du front de solidification selon la ligne pointillée rouge, et régression linéaire (Matlab, Curve Fitting Toolbox)

Grâce à une régression linéaire (Matlab, Curve Fitting Toolbox), il a été possible de calculer sa vitesse avec un coefficient de détermination supérieur à 0,995 en l'absence d'ultrasons. Une étude détaillée de la vitesse de solidification en présence d'ultrasons a été faite dans le chapitre 6.

4.6 Présentation générale du montage

Nous avons ensuite assemblé, au cours de ces travaux de thèse, les différents éléments que nous venons de décrire au sein d'un banc expérimental. Son but est de déclencher la libération de chaleur latente par cristallisation d'un MCP surfondu selon les différents critères que nous avons présentés au début de ce chapitre. Son apparence globale est présentée dans la figure 4.11.

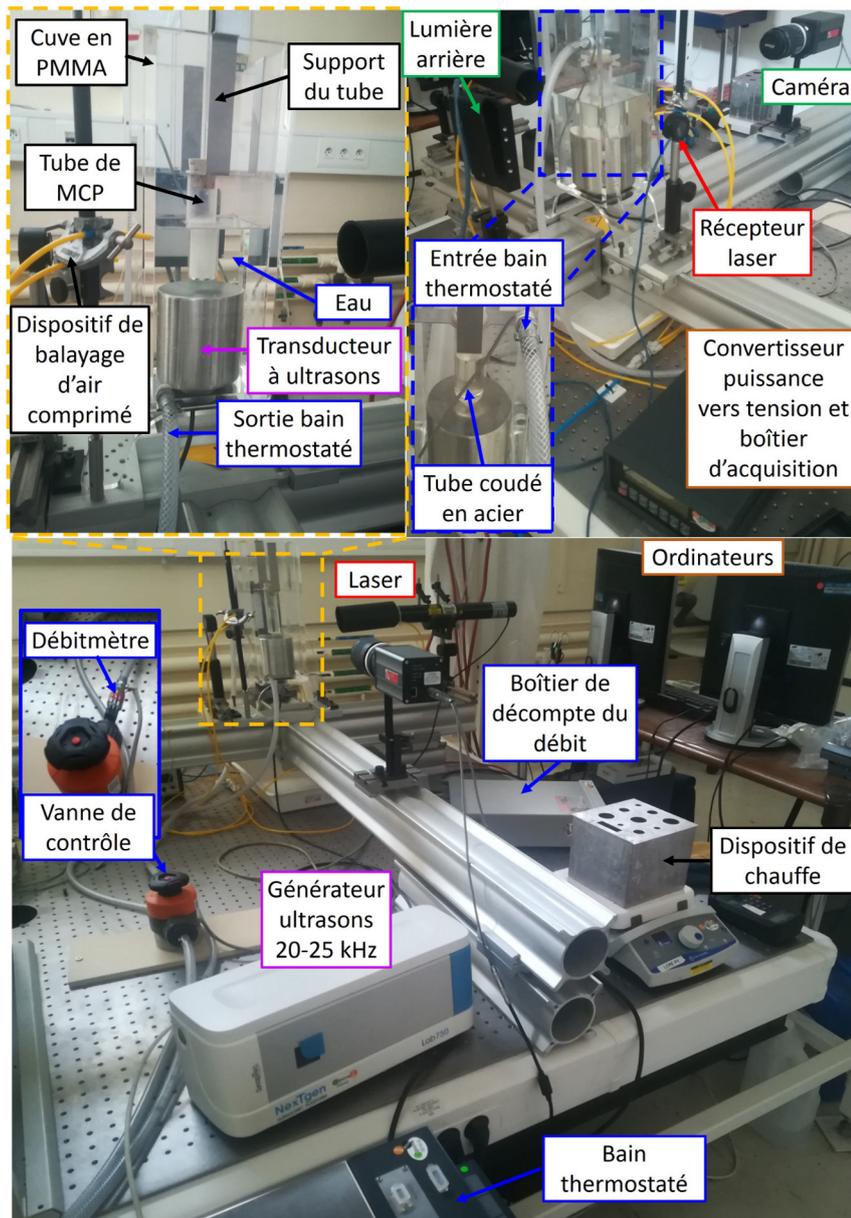


Figure 4.11 – Photos du banc expérimental avec (de haut en bas, de gauche à droite) un zoom sur la face avant, la vue arrière et une vue plus globale des différents organes.

La structure de ce banc expérimental, du point de vue de la caméra, est schématisée dans la figure 4.12.

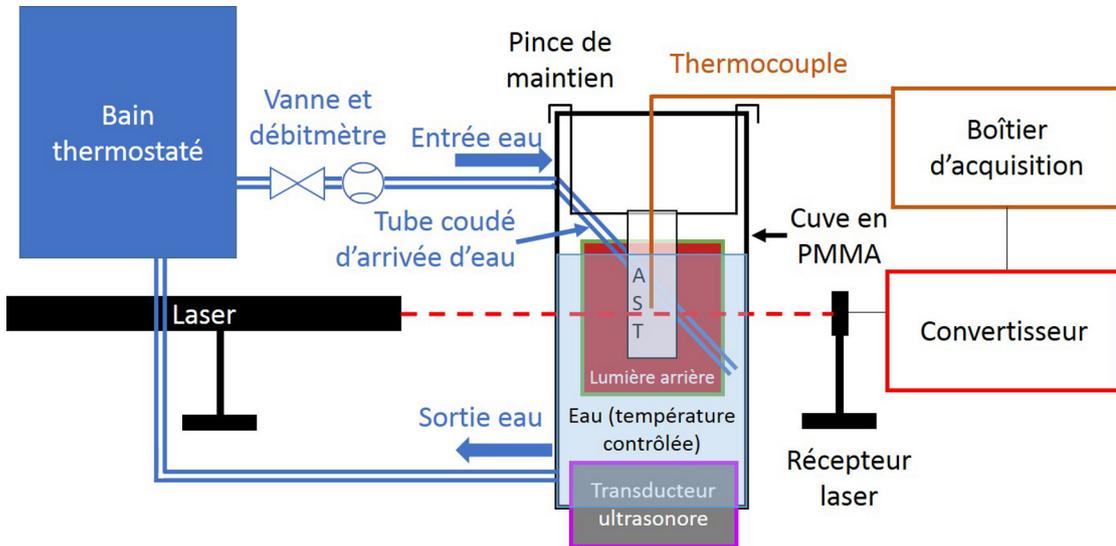


Figure 4.12 – Représentation schématique du banc du point de vue de la caméra

Il peut ainsi se découper en plusieurs groupes :

- Le tube en quartz contenant le MCP, placé au centre du dispositif ;
- L'enceinte en PMMA, qui facilite le positionnement du tube grâce à son support ;
- Le générateur à ultrasons, relié à un transducteur, lui-même placé à la base de la cuve en PMMA ;
- Le bain thermostaté, qui permet le contrôle en température de la circulation d'eau à l'intérieur de la cuve ;
- Les équipements de mesure de l'opacification du MCP, composé de l'émetteur et du récepteur laser ;
- La caméra, qui sert à observer la solidification et à mesurer la vitesse de croissance du cristal. Le contraste est renforcé par l'utilisation d'une lumière arrière. Son fonctionnement saturait toutefois le récepteur laser, ce qui empêchait généralement une utilisation conjointe des deux équipements ;
- Le boîtier d'acquisition, qui permet de comparer les mesures de thermocouples avec le signal laser (après la conversion de celui-ci en une tension électrique). Le thermocouple sera utilisé pour la mesure de libération de chaleur (chapitre 5) et retiré ensuite pour les essais de déclenchement par ultrasons (chapitre 6) ;
- Un balayage d'air comprimé, qui évite la condensation sur les parois qui pourrait elle-même perturber les mesures optiques (laser et caméra).

4.7 Conclusion sur le montage du banc expérimental

Le banc expérimental développé au cours de ces travaux de thèse dispose de plusieurs équipements. Ceux-ci permettent de contrôler différents paramètres (température, volume, durée et puissance d'ultrasons). Le refroidisseur stabilise la température de la cuve sur une gamme comprise entre 5 et 30 °C et régule le volume d'eau. De plus, ce banc permet d'utiliser plusieurs volumes (5 ; 20 et 50 mL) pour analyser l'effet d'échelle. Ce banc possède un générateur à ultrasons dont le rapport cyclique ou la durée de l'impulsion ultrasonore peuvent être configurés. Il est associé à un transducteur externe qui génère une puissance nominale de 100 W. Environ 65 % de cette puissance est absorbée par la cuve et 0,15 ; 0,46 et 1,3 % respectivement pour les 3 volumes de tube (contenant approximativement 3,5 ; 10,5 et 26 mL d'eau). L'influence de ces paramètres sur le déclenchement de la cristallisation a ainsi pu être étudiée dans la suite de ces travaux (chapitre 5 et chapitre 6). De plus, les différents moyens de suivi de la cristallisation (caméra, laser) permettaient de limiter le contact avec le matériau surfondu. Dans un premier temps, l'énergie libérée par la solidification a été étudiée dans le chapitre 5, grâce aux différents équipements disponibles.

5 Durée de solidification déclenchée par ensemencement

5.1 Définition de la démarche expérimentale	115
5.1.1 Remplissage du tube d'AST et ajout d'un surplus d'eau	115
5.1.2 Déclenchement de la solidification	116
5.1.3 Mesure de la concentration <i>a posteriori</i>	117
5.2 Durée de solidification mesurée par thermocouple	119
5.2.1 Calcul de la durée de solidification théorique	119
5.2.2 Propriétés thermophysiques du matériau	122
5.2.3 Durée expérimentale du plateau de solidification	123
5.2.4 Confrontation entre mesures et prédictions théoriques	128
5.3 Corrélation avec la mesure externe faite par laser	131
5.4 Conclusion sur la mesure de durée de solidification	134

Avant d'étudier un possible déclenchement de la solidification par ultrasons, nous avons cherché à évaluer l'énergie qu'il était possible de libérer par la solidification de l'acétate de sodium trihydraté (AST). Nous avons commencé par vérifier que la durée de solidification mesurée par un thermocouple était cohérente avec les prédictions théoriques. Nous avons ensuite cherché à mesurer cette durée par l'intermédiaire du laser. Ce laser sera potentiellement utilisé lors d'essais ultrasons, afin de limiter l'interaction que pourrait générer un capteur intrusif. Nous pourrions alors connaître l'énergie libérée lors d'un déclenchement par ultrasons, à partir des propriétés de l'AST évaluées dans la section 3.4.2.2. De plus, une telle mesure a été faite pour différents degrés de surfusion. Ce type d'étude est absent de la littérature, alors qu'il permettrait de connaître l'énergie qu'il est possible de récupérer lors du déclenchement de la cristallisation à différentes températures.

5.1 Définition de la démarche expérimentale

5.1.1 Remplissage du tube d'AST et ajout d'un surplus d'eau

Pour cette étude, le tube de volume 20 cm^3 (longueur \times $\varnothing \approx 10 \text{ cm} \times 0,8 \text{ cm}$) a été choisi, et l'ensemble des mesures ont été réalisées sur ce même tube d'AST. Le matériau étudié provient du même lot que celui caractérisé dans le chapitre 3 (Sigma Aldrich, Acétate de sodium trihydraté, BioXtra, pureté $> 99 \%$).

Une fois le tube rempli d'AST sous forme de poudre jusqu'au bouchon, il est placé dans un dispositif maintenu en température par une plaque chauffante. Cet équipement en aluminium, présenté dans la figure 5.1, est rempli d'eau et possède un couvercle pour assurer une répartition plus homogène de la température.

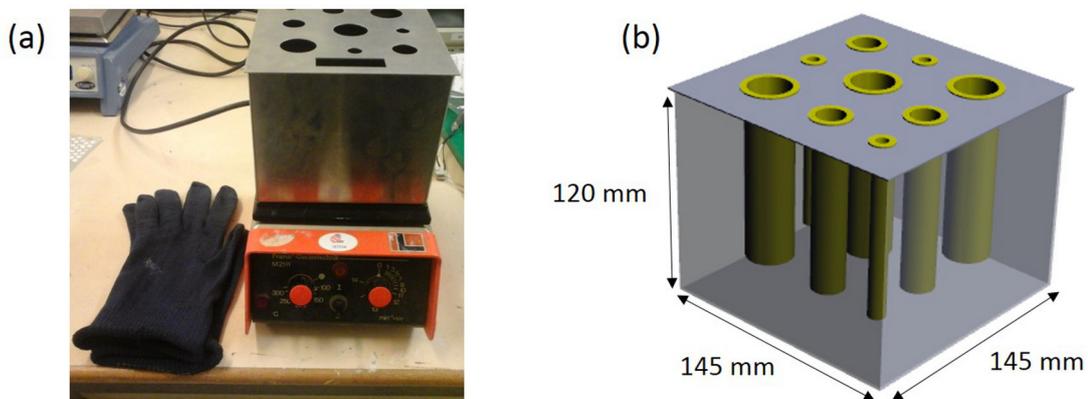


Figure 5.1 – (a) Photo du dispositif utilisé pour faire fondre l'AST contenu dans les tubes et (b) Sa représentation en 3 dimensions (épaisseur de la paroi du dispositif : 1 mm)

Le matériau y est chauffé à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et y reste jusqu'à la fusion complète de celui-ci. La durée nécessaire était variable selon les tubes, jusqu'à 12 minutes pour le plus grand volume. Afin d'obtenir des conditions comparables, cette durée de 12 minutes a donc été choisie comme constante pour la suite des essais. La température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ garantit une surfusion totale de l'AST comme montré par Wada [48]. De plus, la fonte de l'AST augmente sa compacité, puisque l'on passe d'une poudre à un liquide. Ce liquide occupe approximativement les deux tiers du volume initial que représente la poudre.

L'objectif a ensuite été de favoriser la surfusion afin de permettre une solidification contrôlée plutôt que spontanée, mais aussi d'atténuer le vieillissement pour avoir une quantité de chaleur latente libérée proche entre les solidifications répétées. La meilleure solution a alors été un ajout d'eau qui semble, conformément au diagramme de phase, diminuer la température de cristallisation notamment lors d'un refroidisse-

ment rapide. D'après Kong *et al.* [66], une concentration plus forte en eau (45-46 % massique) limite le vieillissement en surfusion, déjà décrit dans la section 2.4.3. Une fois le matériau à l'état liquide, un surplus de 2,2 g d'eau est donc ajouté à l'AST à l'état liquide (pour favoriser l'homogénéisation) contenu dans le tube à l'aide d'une micropipette (SOCOREX, Acura 825, volume maximal de 1000 μL , précision de 1 μL). Cet ajout devrait permettre d'atteindre une fraction massique de $w_{AS} = 0,543$, pour une masse totale d'échantillon de 12,9 g. Le tube a ensuite été secoué, afin d'éliminer les dépôts de sel anhydre formés au fond du tube par ségrégation avant l'ajout d'eau. En effet, la masse volumique du sel anhydre ($1,52 \text{ g.cm}^3$) est plus élevée que celle de l'acétate de sodium trihydraté ($1,28 \text{ g.cm}^3$ dans le liquide). Il apparaît alors un gradient de concentration dans la hauteur, comme illustré par les figures 2.33 et 2.34.

Puis, le tube a été transféré dans la cuve en PMMA, où la température de l'eau était fixée à 20 °C. L'échantillon, alors à 90 °C, a été refroidi et le suivi en température était assuré par une mesure *in-situ* grâce à un thermocouple de type K placé approximativement au centre du tube. Ce thermocouple a servi à comparer les résultats aux modèles de solidification, notamment celui développé par Uzan *et al.* [186]. Puis, l'existence d'une possible correspondance entre la durée de solidification évaluée par laser et celle mesurée par le thermocouple a été étudiée.

5.1.2 Déclenchement de la solidification

Afin d'analyser l'influence de la surfusion sur le comportement du matériau, quatre intervalles de température autour de 20 °C ; 30 °C ; 40 °C ; 50 °C ont été testés, équivalentes à des degrés de surfusion de 38 ; 28 ; 18 et 8 °C. Pour chaque intervalle, au moins 10 essais ont été réalisés, pour un total de 45 essais exploitables. Une fois que le matériau a atteint le degré de surfusion souhaitée, il est solidifié par ensemencement. Cet ensemencement correspond à l'introduction d'un cristal de matériau brut ($w_{AS} = 0,603$) dans le tube. La masse du cristal devait être suffisante (environ 2 mg) pour traverser la couche d'huile de silicone et déclencher la cristallisation à la température souhaitée. Pour permettre cet ajout de matière, le tube n'est pas bouché mais couvert d'une couche de 5 cm^3 d'huile de silicone, qui a pour objectif de limiter l'évaporation de l'eau. Cependant, cette couche ralentit aussi la propagation du cristal d'ensemencement jusqu'au liquide surfondu, ce qui rend plus difficile un contrôle minutieux de la température de cristallisation.

Une fois la solidification initiée, l'opacification du MCP par le laser est comparée à : 1) l'évolution de température mesurée par un thermocouple au centre du tube d'AST et 2) les traitements de vidéos réalisées avec la caméra.

5.1.3 Mesure de la concentration *a posteriori*

La concentration d'eau dans le matériau doit être déterminée puisque cette valeur gouverne les propriétés thermophysiques (chaleur latente de fusion et chaleurs spécifiques) de la solution eau-acétate de sodium, comme cela a été vu dans la section 3.4.2.2. Ces propriétés permettent un calcul théorique de la durée du palier de solidification à la température de liquidus (voir figure 2.26) et donc une comparaison avec les résultats expérimentaux.

Après que le matériau a subi plus de 45 cycles de chauffe de 12 minutes, la fraction massique d'acétate de sodium a été mesurée par évaporation d'eau grâce à une analyse thermogravimétrique (ATG). La méthode d'analyse a été décrite dans la section 3.4.1.1, avec une chauffe d'un échantillon jusqu'à 200 °C afin d'évaporer l'eau, puis un retour à température ambiante pour mesurer la fraction massique résiduelle. Une masse d'environ 50 mg de matériau a ainsi été prélevée à mi-hauteur du tube d'AST solide. Cette position est représentative à la fois de celle du laser et du thermocouple. La fraction massique mesurée correspondrait donc aux propriétés thermophysiques locales du matériau. Cette concentration devait être mesurée *a posteriori*, pour éviter de perturber la concentration en prélevant un échantillon au centre du tube au cours des essais. Le résultat de la mesure d'ATG est présenté dans la figure 5.2.

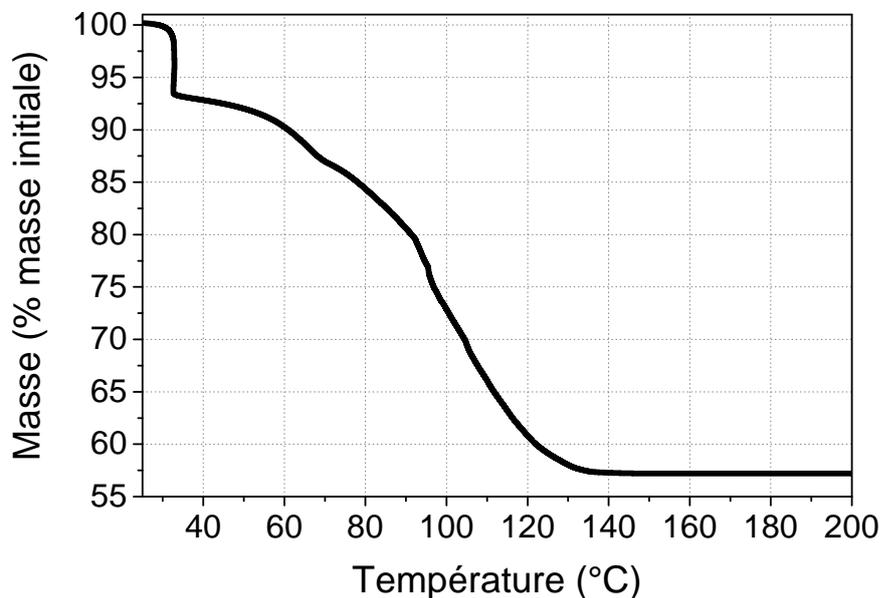


Figure 5.2 – Fraction massique résiduelle d'acétate de sodium après une chauffe d'un échantillon de 50 mg jusqu'à 200 °C

Durant cette mesure, nous avons observé qu'une partie de l'eau (environ 7 % de la

masse totale) commence à s'évaporer à 30 °C, lorsque la température est maintenue constante dans le but de la stabiliser, comme cela a été vu dans la section 3.4.1.1. Après avoir atteint une température de 200 °C, une masse résiduelle (déshydratée) d'acétate de sodium a été mesurée. La mesure a été répétée deux fois, et des fractions massiques de 56,85 et 57,19 % ont été obtenues. Nous avons alors considéré une masse moyenne de 57 % ($w_{AS} = 0,57$) de la masse initiale. Cette concentration en acétate de sodium est plus importante que celle attendue ($w_{AS} = 0,543$). Différentes hypothèses peuvent être discutées quant à l'origine de cet écart :

- Une évaporation préalable de l'eau contenue dans l'AST (avant l'ajout d'eau et d'huile de silicone) ;
- Également une évaporation au cours du temps ;
- Une augmentation de la concentration en AST causée par les ensemencements successifs, les cristaux d'ensemencements ayant une concentration w_{AS} de 0,603 ;
- la remontée en surface d'une partie de l'eau ajoutée, en raison d'une densité plus faible (1 contre 1,28 g.cm³ pour l'AST).

Pour vérifier ces différents points, nous avons préparé 4 autres échantillons avec des masses d'AST proches (± 1 g) que nous avons chauffés pendant 12 minutes. La même quantité d'eau a ensuite été ajoutée, et les tubes ont été testés en ATG. Des concentrations en acétate de sodium de 55,67 ; 56,10 ; 56,11 et 58,25 % massique ont été mesurées. L'écart avec la concentration visée ($w_{AS} = 0,543$) est donc présent sur l'ensemble des essais. De plus, la concentration mesurée à la fin de nos essais ($w_{AS} = 0,57$) est proche de celles mesurées après 12 minutes. Cet écart pourrait donc être due aux aléas de préparation et à une évaporation de l'eau lors de la première chauffe, plutôt qu'à une évaporation au cours du temps. Le premier point semble donc prédominant pour expliquer l'écart avec la concentration visée. Concernant l'ensemencement, celui-ci n'a ajouté à l'échantillon (de concentration plus forte en eau) que 0,15 g d'AST de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) sur l'ensemble des essais. Cette valeur a été considérée comme négligeable puisqu'elle ne représente qu'une augmentation de 0,12 % massique dans le volume total. D'autre part, la présence d'un volume d'eau a été observée en surface, et ce dès le début des essais. Celui-ci a été éliminé lors de la mesure d'ATG et la valeur de concentration mesurée ne devrait pas tenir compte de ce surplus. La concentration mesurée devrait donc être représentative du comportement au centre du tube où s'est concentrée la suite de notre analyse. Nous pouvons alors supposer que la concentration était initialement proche de 57 % massique et qu'elle est restée presque constante pour l'ensemble des essais. Au cours

de ces essais, il n'a pas été observé de tendance par rapport à la durée de solidification, ce qui pourrait soutenir cette hypothèse.

5.2 Durée de solidification mesurée par thermocouple

La mesure par laser est peu utilisée dans la littérature pour obtenir la durée de solidification. Avant de l'appliquer à un suivi de la solidification, nous avons souhaité la comparer à un thermocouple, plus généralement utilisé pour ce type d'études. Ces premiers essais visent à mesurer la durée du plateau de solidification par thermocouple, avec l'évaluation de leur pertinence par rapport aux prédictions théoriques.

5.2.1 Calcul de la durée de solidification théorique

Le calcul de la durée de solidification se base sur les équations 2.33 à 2.37. Cette solidification correspond alors à un plateau isotherme où la température est égale au liquidus du matériau. Cela s'explique par la libération de la chaleur latente du matériau, qui permet de maintenir l'AST en température et de compenser les pertes dissipées dans l'eau de la cuve. Dès lors, pour comprendre comment est libérée cette chaleur latente, il est d'abord nécessaire de s'intéresser à la phase de refroidissement de notre matériau. Pour cela, la vitesse de refroidissement R de l'AST a été déterminée. Cette valeur, propre à notre banc, a été calculée à l'aide de l'équation 5.1, lors du refroidissement initial avant le déclenchement de la solidification par ensemencement. De plus, le matériau est refroidi d'autant plus vite que l'écart de température entre le liquidus et la température de l'eau (à 20 °C) est grand. Il est donc nécessaire de choisir un intervalle de température représentatif de nos essais. Du fait que nous cherchions à évaluer la chaleur dissipée pendant la solidification, nous avons choisi de considérer un intervalle de température de 5 °C autour du liquidus.

$$R = \frac{T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}} \quad (5.1)$$

avec T_{initiale} et T_{finale} les températures respectivement à l'instant initial et final de l'intervalle étudié. Par conséquent, cet intervalle de température de 5 °C permet d'intégrer les différents plateaux de solidification, comme l'illustre la figure 5.3.

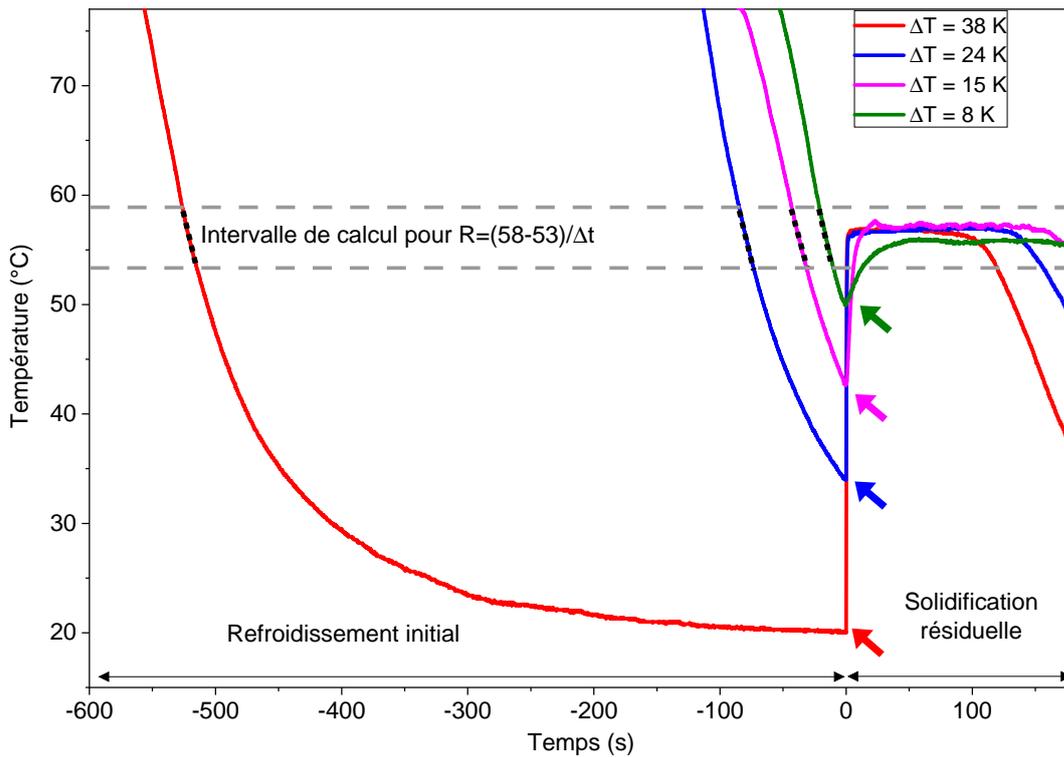


Figure 5.3 – Présentation de la méthode de calcul de la vitesse de refroidissement, dont une approximation linéaire est symbolisée par les lignes pointillées noires (équation 5.1). Les tirets gris représentent l'intervalle de température du plateau de solidification résiduelle. Les flèches indiquent la cristallisation des échantillons surfondus.

Cette vitesse de refroidissement permet de déduire la dissipation de chaleur sensible, représentée par un terme de pertes P_{pertes} (W). Ces pertes thermiques sont évaluées par le produit de la masse de l'échantillon, de la chaleur spécifique du matériau et de la vitesse de refroidissement.

En raison d'un changement de phase liquide-solide, nous avons encadré les résultats par deux comportements extrêmes. Le premier, au début de la solidification, lorsque le matériau est complètement liquide. Des cristaux vont alors commencer à croître tout au long de la solidification. L'autre, à la fin du plateau isotherme, lorsque le matériau sera considéré comme complètement solide. Cet encadrement peut se résumer par les données reportées sur la figure 5.4.

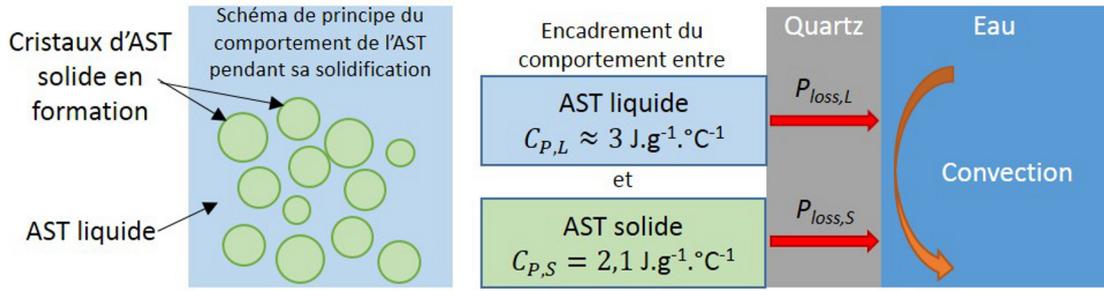


Figure 5.4 – Encadrement du comportement théorique de notre matériau entre celui d'un matériau complètement liquide et complètement solide

De plus, un faible écart est observé entre la vitesse de refroidissement du matériau liquide (avant solidification) et celle du matériau solide (après solidification). De ce fait, la vitesse a été considérée constante. Ces pertes thermiques sont calculées par l'équation 5.2, à partir de l'équation 2.36

$$P_{\text{pertes},i} = h_{\text{conv}} \times s \times (T_{\text{AST}} - T_{\infty}) = m_{\text{totale}} \times C_{P,i} \times R \quad (5.2)$$

avec i pouvant représenter le matériau soit solide soit liquide. Nous rappelons alors le calcul de la fraction solide exprimée dans l'équation 2.34

$$FS = \frac{m_S}{m_{\text{totale}}} = \frac{C_{P,L} \times \Delta T}{L - C_{P,S} \times \Delta T + C_{P,L} \times \Delta T} \quad (5.3)$$

avec m_S la masse du solide au cours du temps

Ici la transformation n'est pas adiabatique, il est donc nécessaire de faire évoluer cette équation afin d'y intégrer l'énergie dissipée pendant la recalescence. Le calcul de la nouvelle fraction solide nécessaire à cette recalescence est obtenu par l'équation 5.4

$$FS_i = \frac{m_S}{m_{\text{totale}}} = \frac{C_{P,L} \times \Delta T + \frac{P_{\text{pertes},i} \times t_{\text{rec}}}{m_{\text{total}}}}{L - C_{P,S} \times \Delta T + C_{P,L} \times \Delta T} \quad (5.4)$$

avec t_{rec} la durée de la recalescence. Nous rappelons également l'équation 2.37 qui permet de calculer la durée de solidification théorique

$$\Delta t_{th} = \frac{(1 - FS) \times L}{C_p \times R} \quad (5.5)$$

Afin d'encadrer la durée de solidification de notre matériau, nous avons adapté l'équation 2.37 pour calculer deux durées théoriques, l'une en considérant que le MCP

est totalement solide pendant le processus de solidification ou totalement liquide pour la seconde. On obtient alors l'équation 5.6

$$\Delta t_{th,i} = \frac{(1 - FS_i) \times L}{C_{P,i} \times R} \quad (5.6)$$

5.2.2 Propriétés thermophysiques du matériau

Certaines propriétés thermophysiques du matériau interviennent dans ce calcul théorique et doivent donc être connues. Tout d'abord, la température de liquidus, qui permettra ensuite de connaître le degré de surfusion du matériau, doit être déterminée. Elle peut être calculée à partir de l'équation 2.4, et vaut 57,6 °C pour la concentration mesurée ($w_{AS} \approx 0,57$). La chaleur spécifique du liquide surfondu doit être également évaluée. Elle représente en effet des pertes lors d'un stockage à plus ou moins long terme dans un matériau surfondu. Comme pour la section 3.4.2.2, la concentration mesurée est différente de celles étudiées dans l'état de l'art, à savoir $w_{AS} = 0,543$ (équation 2.9) et $w_{AS} = 0,603$ (équation 2.10). L'équation 3.3, qui sera utilisée, est rappelée ici dans l'équation 5.7. Cette équation est valide pour une température T située entre 27 et 87 °C et une fraction w_{AS} comprise entre 0,543 et 0,603

$$C_{P,L}(T, w_{AS}) = 4091 + 5,8 \times T + (-2274 - 2,52 \times T) \times w_{AS} \quad (5.7)$$

La chaleur spécifique du solide est également importante à déterminer, puisqu'elle représente l'énergie qu'il faut fournir au matériau une fois solide pour lui permettre de retourner à la température de liquidus. Pour les mêmes raisons que celles du liquide, l'équation 3.4 a été utilisée, et est rappelée ici dans l'équation 5.8. Cette approximation peut être considérée valide dans un intervalle de température qui s'étend de 27 à 57 °C et une fraction massique w_{AS} située entre 0,543 et 0,603

$$C_{P,S}(T, w_{AS}) = 3367 - 10,74 \times T + (-2412 + 24,67 \times T) \times w_{AS} \quad (5.8)$$

Une troisième propriété importante est la chaleur latente, qui définit l'efficacité de notre système de stockage thermique. Ce comportement, également étudié dans la littérature, tend à suivre la loi empirique donnée par l'équation 2.5 qui est rappelé dans l'équation 5.9. Cette équation est valide pour w_{AS} entre 0,45 et 0,6 avec un intervalle de confiance de $\pm 5\%$.

$$L = -4,62 \times 10^5 + 1,18 \times 10^6 \times w_{AS} \quad (5.9)$$

5.2.3 Durée expérimentale du plateau de solidification

Afin de nous comparer à ces équations théoriques, nous avons réalisé plusieurs expériences, séparées en quatre gammes de températures de cristallisation, donc de surfusion. Celles-ci ont été choisies comme suit : une première gamme proche de la température ambiante (20-25 °C), deux gammes de températures intermédiaires (31-37 °C et 39-45 °C) et enfin un dernier intervalle de température (48-52 °C) proche de la température de liquidus du matériau. Au moins 10 essais sont réalisés pour chacun de ces quatre intervalles afin d'évaluer la répétabilité des résultats.

Pour chaque gamme, nous avons d'abord observé le processus de solidification à l'aide d'une caméra (25 images par seconde), qui offre une vue d'ensemble des différents comportements optiques. Nous avons ensuite cherché à quantifier les écarts entre un comportement idéal et un cas réel. Pour cela, les données expérimentales mesurées par thermocouple ont été comparées avec les valeurs théoriques. Puis, nous avons testé la mesure d'opacification par laser comme solution potentielle à l'étude de la solidification d'un matériau surfondu sans contact direct. Les vitesses d'acquisitions des mesures laser et thermocouple étaient identiques (100 ms). L'utilisation d'un capteur non intrusif (récepteur laser) limiterait alors la probabilité de solidification hétérogène, comme nous l'avons déjà précisé, ce qui peut être souhaité pour mieux comprendre les essais de déclenchement de la solidification. Les durées de solidification estimées à partir de la mesure par laser et par thermocouple ont donc été comparées.

La figure 5.5 illustre différents comportements qui apparaissent pendant la solidification d'un matériau après qu'il ait atteint des degrés de surfusion entre 8 et 37 °C. Ces photos correspondent à l'instant $t = 0$ s où une augmentation de température a été détectée par le thermocouple. Ce temps correspond aussi au début de l'opacification locale du matériau. En effet, le laser est éloigné de moins de 10 mm du thermocouple. Avec une vitesse d'environ $6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour cette concentration d'acétate de sodium, le front de solidification coupe le faisceau laser moins de 2 secondes après être arrivé au niveau du thermocouple. Dans ces images, on peut voir (de bas en haut) la progression du matériau solide dans le liquide surfondu, l'excédent d'eau, l'huile de silicone et l'air.

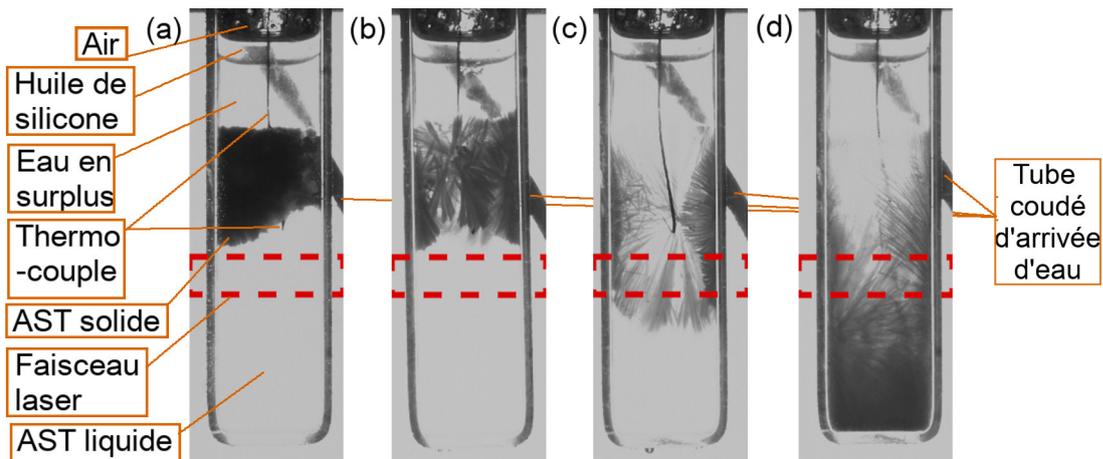


Figure 5.5 – Apparition de la solidification pour différentes surfusions : (a) $\Delta T = 37\text{ °C}$; (b) $\Delta T = 24\text{ °C}$; (c) $\Delta T = 15\text{ °C}$; (d) : $\Delta T = 8\text{ °C}$. Les images ont été prises à l’instant où une augmentation de la température (recalescence) a été détectée par le thermocouple pour le tube de volume intermédiaire (12,9 g de matériau).

Pour un grand degré de surfusion ($\Delta T = 37\text{ °C}$, voir figure 5.5 (a)), l’opacification du matériau semble être importante et rapide avec un front de solidification homogène. Ce comportement est proche de celui observé pour un matériau solidifié après une surfusion de 24 °C . Ce processus évolue lorsque la température de solidification dépasse 38 °C ($\Delta T = 20\text{ °C}$), comme présenté dans la figure 5.5 (c) et (d). Dans le cas de la figure 5.5 (d), la cristallisation est partie des parois (nucléation hétérogène), et environ 10 secondes sont nécessaires avant que la libération de chaleur latente ne soit détectée par le thermocouple (temps = 0 s), comme nous l’avons montré dans une précédente étude [216].

De plus, le laser et la caméra ne pouvaient pas être utilisés simultanément (aveuglement du récepteur laser par la lumière arrière). Ces images correspondent à 4 essais réalisés après les 45 essais de mesure laser. La ségrégation ne semble pas présente au fond du tube, ce qui nous permet de faire l’hypothèse de l’absence de vieillissement de l’AST et d’une conservation des propriétés sur l’ensemble des essais (un lien entre ségrégation et baisse de chaleur latente était présenté dans les figures 2.32 et 2.34).

Au cours de la solidification, l’évolution de la puissance laser qui traverse le matériau et la variation de température correspondante ont été enregistrées pour l’ensemble des essais. Nous en avons sélectionné quatre, dont les températures de cristallisation sont représentatives des quatre intervalles étudiés. Leurs évolutions au cours du temps (température et opacification) sont présentées dans la figure 5.6.

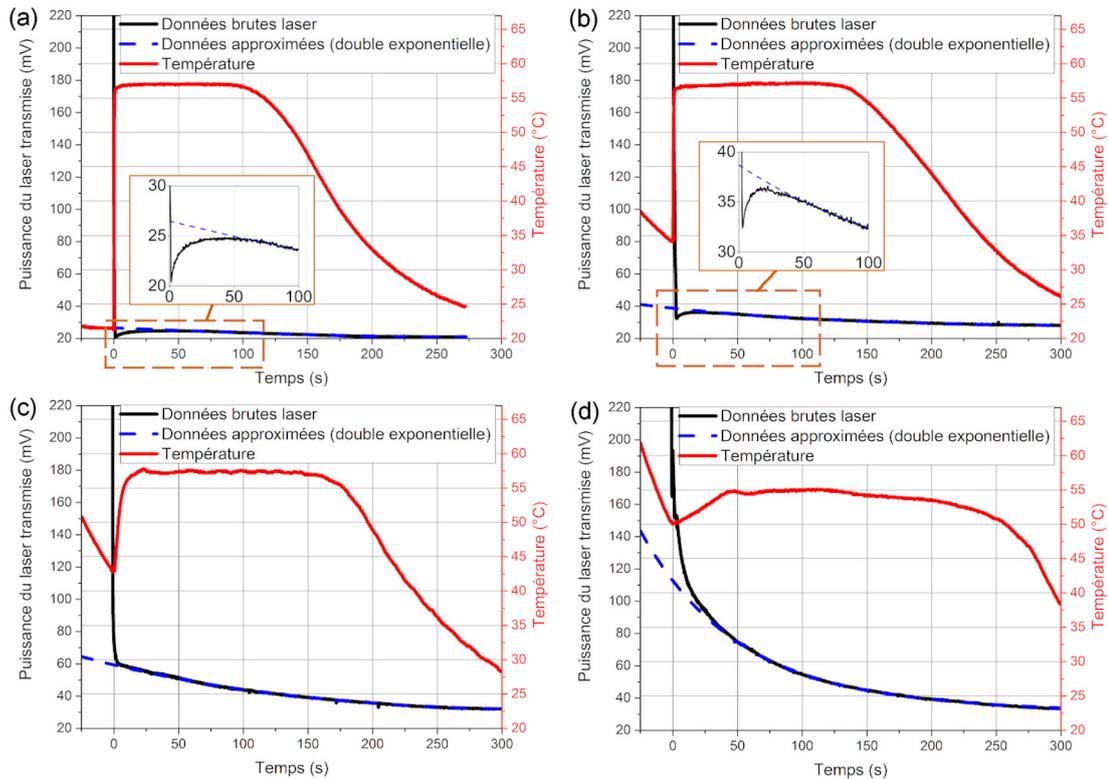


Figure 5.6 – Température et puissance laser reçue au cours du temps pour différentes surfusions : (a) $\Delta T = 37 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $\Delta T = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $\Delta T = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) : $\Delta T = 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. L’instant initial (Temps = 0 secondes) correspond au moment où la recalescence a été détectée par le thermocouple.

Concernant le signal laser, l’opacification des échantillons avec un degré de surfusion inférieur à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (voir figure 5.6 (c) et (d)) commence avec une valeur plus élevée, respectivement 65 et 200 mV (environ 1,6 et $5 \mu\text{W}$ de puissance laser) à $t = 0 \text{ s}$. Cette valeur de transmission est inférieure à celle d’un matériau totalement liquide (dont la transmission pourrait atteindre 20 V, mais le signal arrive avant à saturation). Cette différence est essentiellement due à une cristallisation qui commence sur les parois, comme on peut le voir dans la figure 5.5 (d), et provoque une première atténuation du signal. Puis, le signal décroît doucement en raison d’une croissance concentrique du front de solidification et atteint sa valeur minimum quand le matériau est complètement solide.

Pour un degré de surfusion plus important (figure 5.6 (a) et (b)), le signal laser va d’abord chuter jusqu’à un minimum dans les premières secondes de la solidification, avant de ré-augmenter. Ce phénomène est certainement dû à des effets optiques : déviation du trajet laser dans les premiers temps de la solidification puis retour à une transmission plus directionnelle durant la solidification.

Pour aller plus loin et comparer des durées de solidification obtenues à différents degrés de surfusion, nous souhaitons avoir un comportement monotone du signal laser entre 0 et 300 secondes. Nous n'avons donc pas considéré la singularité qui apparaît dans les 50 premières secondes. Pour cela, nous avons effectué une approximation de l'évolution du signal laser avec une double exponentielle, donnée dans l'équation 5.10. Il est en effet usuel d'approximer la chute du signal lumineux avec une augmentation de l'épaisseur par une décroissance exponentielle [217]

$$f(t) = A \times \exp(B \times t) + C \times \exp(D \times t) \quad (5.10)$$

Cette double exponentielle est affichée en bleu sur les courbes de la figure 5.6. Cette loi empirique s'est bien adaptée aux données expérimentales, avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 99,7 % entre 50 et 300 s. Cet intervalle de temps est sélectionné puisqu'il correspond à l'intervalle de temps où la décroissance du signal laser est monotone pour des degrés de surfusion élevés ($\Delta T > 20$ °C) avec une bonne correspondance ($R^2 > 99$ %).

Pour étudier le comportement en détail, les paramètres clés de ces résultats ont été reportés dans le tableau 5.1. Une fois la solidification déclenchée, la température va augmenter puis se stabiliser au niveau du liquidus (équilibre solide-liquide). En tenant compte des incertitudes de mesure, cette température a été considérée stable dès lors que sa dérivée en fonction du temps était inférieure à un seuil de $0,05$ °C.s⁻¹. Ce critère nous indique la fin de la recalescence, et le temps nécessaire pour l'atteindre correspond au temps de recalescence t_{rec} . Ce phénomène est illustré dans la figure 5.7 (a). Cette recalescence n'a pas été considérée dans le calcul de la durée de solidification, qui ne concerne que la solidification résiduelle, comme exprimée par l'équation 5.6.

Tableau 5.1 – Principaux paramètres de l'évolution des signaux laser et thermocouple.

ΔT (°C)	37	24	15	8
T_C (°C)	21	34	43	50
t_{rec} (s)	7,1	11,6	15,6	29,0
Température maximale atteinte (°C)	57,1	57,2	58	55,1
Valeur du signal laser après 300 s (mV)	20,9	28,1	32,1	33,4

Plusieurs tendances se dégagent à partir de ces résultats. D'abord, la durée de recalescence a été multipliée par un facteur 4 lorsque le degré de surfusion est passé de 37 °C à 8 °C. Par conséquent, une libération de chaleur latente est plus rapide

pour une faible température de cristallisation (ΔT plus élevé). Il est possible que ce phénomène soit lié à la vitesse de croissance du cristal comme le montrent Munakata *et al.* [191]. Cette vitesse de croissance serait alors liée à une extraction de l'énergie plus importante, comme l'ont supposé Dietz *et al.* [190].

Le diagramme de phase, présenté dans la figure 2.6, montre une température du liquidus située entre 57 et 58 °C. Cette température est atteinte dans la majorité des essais. Cependant, le plateau isotherme est plus éloigné de cette valeur lorsque le matériau est peu surfondu ($\Delta T < 10$ °C), comme illustré dans la figure 5.6 (d). Notre hypothèse est alors que la libération de chaleur latente est plus lente, comme le montre la durée de recalescence, et celle-ci ne parvient pas à compenser les pertes thermiques.

La fiabilité de ces résultats est évaluée au regard de la théorie. Les propriétés thermophysiques sont calculées à partir des équations 2.5 ; 5.7 et 5.8, adaptées à une fraction massique $w_{AS} = 0,57$, obtenue grâce à la mesure ATG. Les durées de solidification théoriques ont été déterminées à partir de l'équation 5.6.

Les solidifications expérimentales sont considérées complètes au dernier instant où la dérivée de température par rapport au temps est nulle. Cependant, cette température est enregistrée par pas de 100 ms avec une précision de $\pm 0,1$ °C et sujette à des oscillations pendant la mesure, comme en témoigne la courbe noire de la figure 5.7 (a). Ces oscillations peuvent alors dissimuler une décroissance réelle de la température qui correspondrait à la fin de la solidification. Pour éviter un tel biais dans les calculs de dérivée donc une erreur sur la durée réelle de la solidification, les températures mesurées ont été lissées par une moyenne mobile. Nous avons donc déterminé une valeur de moyenne glissante qui soit capable de mesurer le plateau de solidification de chacun des essais, et de s'adapter aux cas particuliers.

La figure 5.7 présente ainsi le cas spécifique d'un échantillon cristallisé à environ 50 °C ($\Delta T \approx 8$ °C). Dans cet essai, on remarque que la température commence à chuter à partir de 170 s. Elle se stabilise ensuite autour de 215 s, ce que nous avons interprété comme étant la fin de la solidification. La figure 5.7 (b) s'est focalisée sur un intervalle restreint autour de 215 s, pour nous permettre de sélectionner la moyenne glissante. Cette valeur devait être la plus grande possible (afin de limiter les oscillations) tout en considérant l'ensemble du plateau isotherme. Dans cette figure, les lignes pointillées correspondent au temps où la solidification a été considérée comme terminée (dernier moment où la dérivée est nulle) pour différentes valeurs de moyennes glissantes. Par ailleurs, le temps de recalescence, égal à 35 s pour cet essai, correspond effectivement à l'instant où la dérivée de température devient inférieure à $0,05$ °C.s⁻¹.

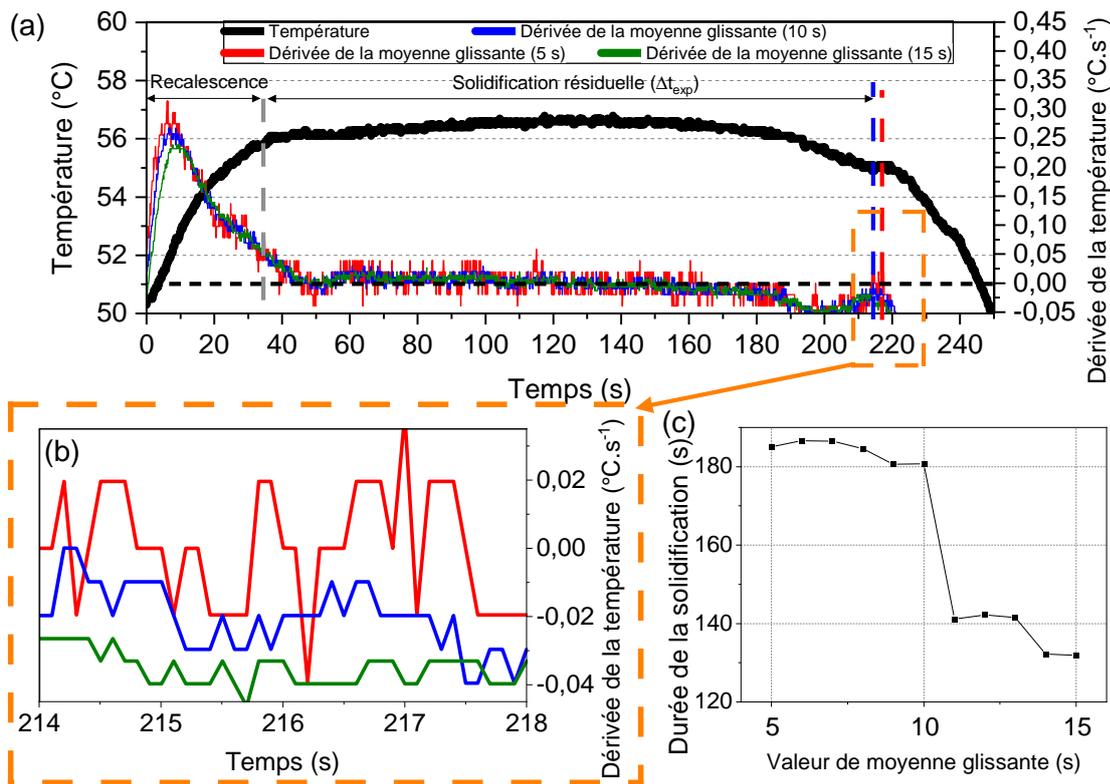


Figure 5.7 – Exemple d’un cas particulier déclenché à 50 °C (a) Représentation des dérivées pour différentes moyennes glissantes. La durée de solidification pour chacune d’elles (5 s, 10 s et 15 s) est indiquée par les lignes pointillées, et la fin de la recalescence par la ligne pointillée grise ; (b) Zoom sur l’intervalle de temps entre [214 s ; 218 s] ; (c) Évolution de la durée de solidification calculée en fonction de la taille de l’intervalle. La durée de recalescence était soustraite du temps total pour obtenir la durée de solidification résiduelle.

A partir de la figure 5.7, une moyenne glissante avec un intervalle de 9 s a été considérée comme la plus représentative de la durée totale du plateau isotherme pour l’ensemble des 45 essais réalisés. En outre, cette valeur de 9 s a été évaluée comme stable, puisque les résultats obtenus étaient proches pour des moyennes glissantes de ± 1 s (cf. figure 5.7 (c)). La durée de solidification expérimentale Δt_{exp} correspond à la durée entre la fin de la recalescence (dérivée inférieure à 0,05 °C.s⁻¹) et le dernier instant où cette dérivée est égale à 0 (fin du plateau de solidification). Dans les deux situations, cette dérivée est basée sur une moyenne glissante de la température de 9 s.

5.2.4 Confrontation entre mesures et prédictions théoriques

Les durées de solidification, évaluées à partir d’une moyenne glissante de 9 s, sont comparées aux calculs théoriques. Ces résultats, présentés dans le tableau 5.2, sont les valeurs moyennes obtenues pour les 4 intervalles de températures. Les

incertitudes sur les propriétés du matériau (L , C_P) correspondent aux $\pm 5\%$ précisés par la littérature [98]. À propos des incertitudes sur les paramètres expérimentaux (ΔT , R , t_{rec} , Δt_{exp}), elles ont été calculées pour inclure 99,7 % des valeurs ($\pm 3\sigma$), avec σ l'écart-type. Enfin, les incertitudes des propriétés théoriques (FS , Δt_{th}) ont été déterminées par la méthode de propagation d'erreurs. Pour améliorer sa clarté, nous avons séparé le tableau en 4 parties : température de cristallisation et surfusion (jaune), propriétés matériaux (bleu), calculs intermédiaires (rouge) et résultats finals (verts).

Puisque l'étude intègre un changement de phase, les durées théoriques de solidification extrêmes sont calculées, à partir de deux valeurs de pertes thermiques. Ces deux valeurs sont respectivement basées sur les chaleurs spécifiques du solide et du liquide.

Tableau 5.2 – Paramètres de calcul de la durée théorique de solidification et comparaison avec les résultats expérimentaux.

T_C (intervalle, °C)	20-25	31-37	39-45	48-52
ΔT (°C)	35,6±1,8	24,2±1,8	15,4±1,7	8,1±1,0
L (kJ.kg ⁻¹)	211±11	211±11	211±11	211±11
C_{PL} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,89±0,14	2,94±0,15	2,98±0,15	3,01±0,15
C_{PS} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,07±0,10	2,10±0,11	2,13±0,11	2,16±0,11
R (valeur absolue, K.s ⁻¹)	0,474±0,016	0,469±0,019	0,470±0,022	0,460±0,020
$P_{pertes,L}$ (W)	18,4±1,1	18,3±1,1	18,3±1,1	17,9±1,1
$P_{pertes,S}$ (W)	13,2±0,8	13,1±0,8	13,1±0,9	12,8±0,8
t_{rec} (s)	7,1±0,7	11,6±4,6	15,6±4,3	29,0±5,6
FS_L (%)	48,1±3,4	36,3±3,0	27,6±2,6	24,5±1,8
FS_S (%)	46,9±3,4	36,3±3,0	27,6±2,6	24,5±1,8
$\Delta t_{th,L}$ (s)	76±8	91±9	102±10	106±9
$\Delta t_{th,S}$ (s)	108±12	131±13	149±14	158±14
$\Delta t_{exp,thermocouple}$ (s)	87±9	118±12	128±12	148±19

À partir du tableau 5.2, il est évident que le plateau de solidification résiduelle est plus long pour des températures de cristallisation par ensemencement plus élevées. En effet, le matériau aura perdu moins d'énergie par chaleur sensible lors du refroidissement à partir du liquidus jusqu'à la température de cristallisation. Il faudra donc au préalable solidifier une fraction moins importante du matériau pour la phase de recalcence, et davantage d'énergie sera ensuite disponible une fois le liquidus

atteint. La moyenne des temps expérimentaux mesurés par un thermocouple (entre 87 et 148 s) est bien encadrée entre les durées prédites par la théorie pour le liquide (entre 77 et 107 s) et le solide (entre 110 et 161 s). Les résultats obtenus expérimentalement semblent donc cohérents avec les prédictions théoriques. Il s'agit toutefois de moyennes pour chacun des quatre intervalles de température.

La durée du plateau de solidification pour chaque essai en fonction de sa température de cristallisation est donnée dans la figure 5.8. Ces durées sont mesurées grâce à la moyenne glissante, pour un intervalle de 9 s. En raison de l'incertitude sur le choix de cet intervalle, les barres d'erreur illustrent les écarts pour des intervalles de ± 1 s, respectivement 8 s pour la barre supérieure et 10 s pour la barre inférieure. Les valeurs calculées théoriquement sont représentées par des courbes rouges et noires, correspondant respectivement à un comportement du matériau solide et liquide. Nous avons également ajouté en pointillés les courbes qui tiennent compte des incertitudes de mesure.

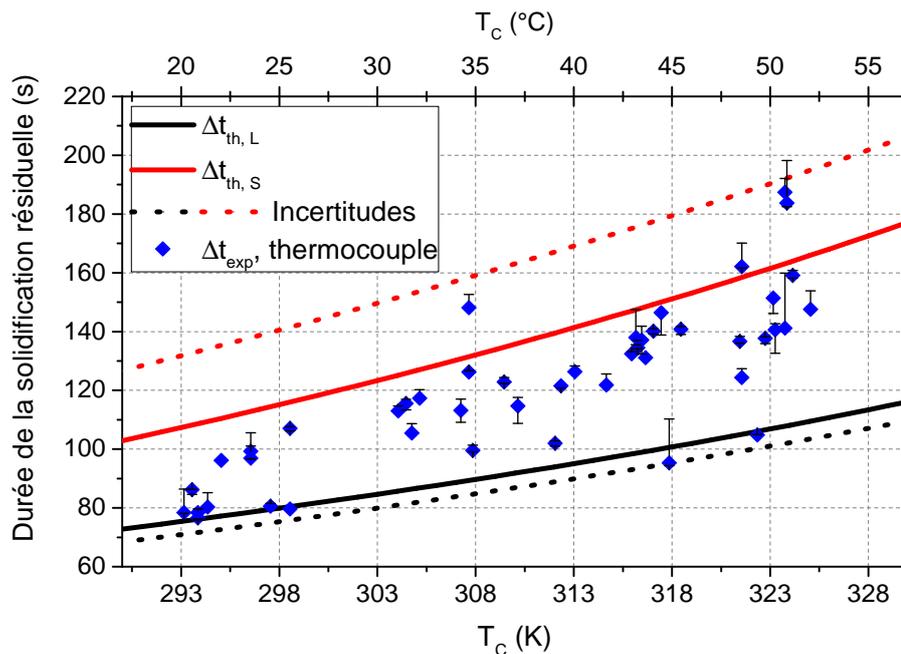


Figure 5.8 – Durées de solidification expérimentales et théoriques en fonction de la température de cristallisation.

La figure 5.8 nous montre que les durées expérimentales de solidification suivent une tendance relativement linéaire pour une température de cristallisation située entre 20 et 50 °C, proche des prédictions théoriques. En effet, environ 85 % des résultats sont inclus dans l'intervalle solide-liquide, ce qui est considéré comme

acceptable pour la validité de nos essais en comparaison de la théorie. Les différences pourraient en partie être expliquées par les incertitudes que nous avons présentées dans le tableau 5.2, basées sur les mesures des propriétés de l'AST ou des conditions d'essai. De plus, l'écart entre les valeurs de chaleur spécifique entre l'état liquide et solide étant très large, les estimations peuvent être très différentes selon que l'on considère l'une ou l'autre. L'idéal serait de faire un calcul de l'évolution de la fraction solide au cours du temps, mais qui est ici inconnue. De plus, nous avons considéré la vitesse du refroidissement du liquide pour étudier le comportement du solide en raison d'une proximité entre ces deux valeurs. La vitesse de refroidissement solide était en réalité légèrement plus faible (environ $0,43 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ au lieu des $0,46\text{-}0,474 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ utilisés dans le calcul). Dans ce cas, la chaleur latente est extraite plus lentement, ce qui permettrait d'inclure les 4 points ayant des temps de solidification plus longs.

5.3 Corrélation avec la mesure externe faite par laser

La durée de solidification mesurée grâce à un thermocouple semble donner des résultats cohérents avec la théorie. Ces valeurs ont donc été comparées avec celles déterminées avec un laser, qui permet d'éviter le contact entre le capteur et l'échantillon. En effet, la présence de ce thermocouple pourrait favoriser la solidification hétérogène et limiter le degré de surfusion [21, 118] lors d'une solidification pilotée de manière externe (non intrusive). Dans cette campagne expérimentale, le thermocouple n'a pas d'influence puisque le déclenchement de la solidification externe n'a pas encore été étudié, celle-ci étant simplement initiée jusqu'ici par ensemencement (parfaitement répétable).

La mesure de l'opacification se concentre sur la stabilisation d'un signal laser (une fois le matériau devenu opaque) pour indiquer la fin du plateau de solidification résiduelle. Nous avons vu que l'évolution du signal laser pouvait être ajustée par une double exponentielle, donc que sa variation tendait vers une asymptote au cours du temps. Un signal met donc une infinité de temps à se stabiliser, ce qui n'a pas de sens physique. Dès lors, nous avons considéré que le matériau était devenu solide après un temps de 300 s. Ce temps est suffisamment long pour que le plateau isotherme mesuré par thermocouple soit terminé sur l'ensemble des essais (*cf.* exemples reportés sur la figure 5.6). Comme l'évolution du signal laser est presque constante, nous avons alors fixé un critère, basé sur un pourcentage du signal après 300 s, pour marquer la fin de la solidification. Cette valeur de critère a été déterminée à partir de l'équation 5.11

$$\text{Limite supérieure (mV)} = \text{Signal laser après 300 s (mV)} \times (1 + \text{critère}) \quad (5.11)$$

Une fois que la puissance laser transmise, approximée par la double exponentielle (donnée dans l'équation 5.10), devient inférieure à cette limite, le matériau est considéré solide. Le temps correspondant est fixé comme durée de la solidification. La figure 5.9 présente donc l'évolution du signal laser reçu en fonction du temps, pour deux valeurs extrêmes de degré de surfusion ($\Delta T = 8\text{ °C}$ et 34 °C). La valeur du critère est représentée par des tirets horizontaux bruns sur les deux courbes. En parallèle, des photographies du tube ont été prises à des temps représentatifs (t_1, t_2, t_3, t_4). Le trajet du laser est par ailleurs indiqué par un rectangle pointillé rouge.

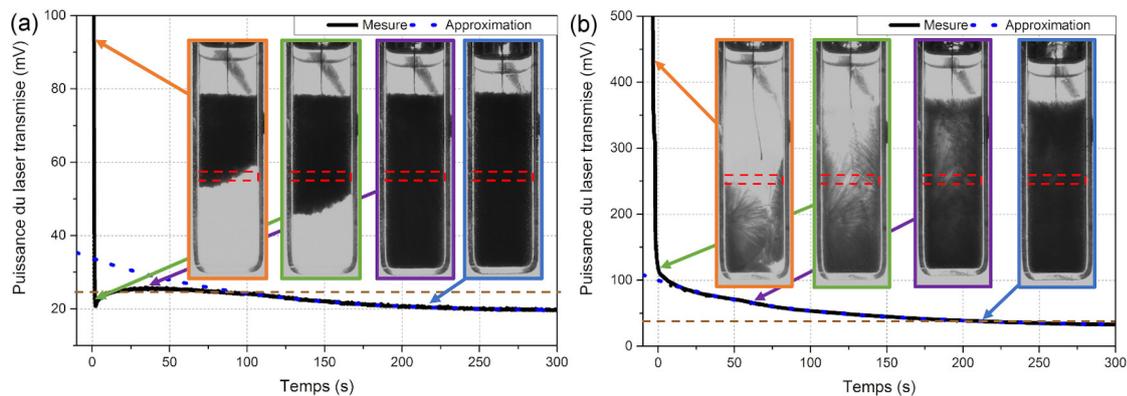


Figure 5.9 – Opacification du matériau mesurée et approximée pendant la solidification pour un échantillon surfondu de (a) 34 °C et (b) 8 °C . Les échelles de signal laser sont différentes pour une meilleure visibilité de sa variation, plus faible à grande surfusion. Les tirets bruns représentent la valeur du critère (entre 25 et 40 mV). Le rectangle rouge pointillé symbolise le trajet du faisceau laser.

Pour fixer ce critère, nous avons comparé la durée de libération de chaleur latente mesurée par le thermocouple (considérée comme proche de la théorie) à celle estimée du laser. Puisqu'il n'était pas possible de dissocier la recalescence de la solidification résiduelle dans le cas du laser, elle a aussi été intégrée dans la durée de solidification mesurée par le thermocouple. Nous avons alors trouvé qu'un critère de 0,25 permettait de minimiser l'écart entre les durées de solidification déterminée par thermocouple et par laser. Pour évaluer la différence entre ces deux types de mesures, nous avons choisi un niveau de confiance de $\pm 20\%$ pour évaluer les écarts entre les mesures du thermocouple et du laser. La comparaison des résultats est présentée dans la figure 5.10 (a). Puis la figure 5.10 (b) donne un aperçu des durées de solidifications évaluées par le laser, en fonction du degré de surfusion. Comme pour la figure 5.8, les barres d'erreur dans la figure 5.10 (a) illustrent des résultats qui pourraient être obtenus avec une moyenne glissante de $\pm 1\text{ s}$.

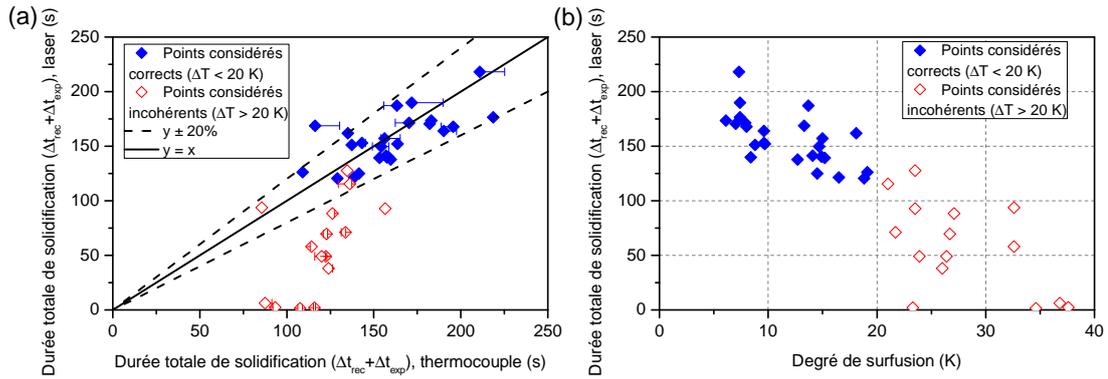


Figure 5.10 – Durée estimée par laser en fonction (a) des mesures du thermocouples et (b) du degré de surfusion, pour un critère de 0,25

Les données reportées dans ces figures montrent que l'évolution de la durée de solidification avec le laser peut être divisée en deux parties. La première correspond à un degré de surfusion dépassant 20 °C, et une durée de solidification par laser inférieure à 125 s. Les valeurs concernées sont représentées par des symboles ouverts de couleur rouge sur la figure 5.10. Lorsqu'on observe en détail, on voit que moins de la moitié des données apparaissent sur les graphiques. Cela s'explique par la figure 5.9, où on constate que le signal laser est déjà proche du critère dès le début de la solidification. Ce constat reste vrai même si la courbe est approximée par une double exponentielle. En effet, comme cela apparaît sur les photos prises à différents instants, le matériau devient immédiatement opaque après le début de la solidification (contrairement à d'autres MCP, cf. figure 2.29). Cette opacification rapide entrave brutalement la propagation du faisceau laser. Dans ce cas, le matériau présente un comportement particulier, pas uniquement dépendant de ses propriétés mais aussi de paramètres optiques. Nous pouvons alors conclure qu'une mesure de durée par laser ne peut pas être appliquée pour des degrés de surfusions aussi importants.

La seconde partie des résultats, pour un degré de surfusion inférieur à 20 °C, correspond à des durées de solidification mesurées par le laser supérieures à 125 s. Pour de telles valeurs, cette durée correspond bien aux résultats obtenus avec le thermocouple, puisque 96 % des valeurs sont incluses dans l'intervalle de ± 20 %. D'après la figure 5.6 (c) et (d), le signal laser a une décroissance monotone au cours du temps dans cette gamme de températures. Nous avons donc considéré que la durée de solidification est correctement évaluée pour ces cas spécifiques. C'est pourquoi une plus grande confiance peut être mise dans la durée de solidification mesurée par laser pour un degré de surfusion inférieur à 20 °C, cohérente avec la mesure par thermocouple.

5.4 Conclusion sur la mesure de durée de solidification

Le banc expérimental développé a permis l'évaluation de la durée de solidification à différents degrés de surfusion. Elle a d'abord été déterminée avec un thermocouple, en mesurant la durée du plateau isotherme de la solidification. Ces durées expérimentales ont été comparées aux prédictions théoriques, ce qui a montré une bonne cohérence. Il aide ainsi à connaître la durée de libération de la chaleur après la cristallisation d'un MCP surfondu et aide au déploiement d'un système de stockage thermique qui utiliserait cette approche. Cette énergie libérée a largement été influencée par le degré de surfusion à cause de pertes sensibles. Elle pouvait ainsi durer jusqu'à 200 s quand la cristallisation était déclenchée à un faible degré de surfusion (8 °C) mais elle était divisée par un facteur 2 lorsque le degré de surfusion était augmenté jusqu'à 34 °C. Ce matériau pourrait ne pas être adapté aux très basses températures (typiquement inférieur à 0 °C) pour lesquelles une faible quantité d'énergie serait libérée à la température du liquidus. Il serait alors judicieux de choisir un matériau plus adapté (*cf.* tableau 2.1).

Une deuxième approche a ensuite été utilisée pour suivre la solidification. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un signal laser lors de son passage dans l'AST. Pour une faible température de cristallisation ($T < 38$ °C soit $\Delta T > 20$ °C), le matériau était déjà largement opaque dès le début de la solidification et la décroissance du signal laser reçu n'était pas monotone. Cette approche n'a pas été considérée comme pertinente pour une grande surfusion. Pour un déclenchement à une température plus élevée ($T > 38$ °C soit $\Delta T < 20$ °C), l'opacification était plus lente et l'intensité du signal laser reçu avait une décroissance monotone, ce qui a permis d'obtenir une meilleure cohérence avec la mesure par thermocouple. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse des images obtenues par une caméra dans le visible. Celle-ci aiderait alors à observer l'apparition de la solidification et suivre sa progression dans le volume, lorsqu'un contact avec le matériau surfondu n'est pas souhaité. Après avoir permis d'obtenir une bonne correspondance de la durée expérimentale avec les prédictions théoriques, le banc expérimental a été utilisé, dans le chapitre 6, pour chercher à déclencher la cristallisation par ultrasons.

6 Libération par ultrasons de la chaleur latente stockée

6.1 Description de la démarche expérimentale	137
6.1.1 Premiers essais dédiés au choix de la température de chauffe .	137
6.1.2 Étude du déclenchement avec un plan d'expérience	140
6.1.3 Compensation de l'élévation de température due aux US . . .	143
6.1.4 Possible limitation d'une ségrégation par ultrasons	144
6.2 Analyse des résultats du plan d'expérience	146
6.2.1 Nombre d'impulsions nécessaires à la cristallisation	146
6.2.2 Origine de la cristallisation : positions d'apparition du cristal .	152
6.2.3 Mesure du temps d'induction	155
6.2.4 Détermination de l'énergie nécessaire à la cristallisation	160
6.2.5 Mesure de la vitesse de croissance du front solide	162
6.2.6 Synthèse de l'impact des différents facteurs	169
6.3 Conclusion sur le déclenchement de la cristallisation	171

Après avoir mesuré la durée de libération de l'énergie avec le banc expérimental (détaillé dans le chapitre 4), nous avons ensuite travaillé sur notre objectif principal à savoir le déclenchement de la cristallisation d'un matériau grâce aux ultrasons (US). Cependant, ce type de cristallisation appliqué à l'acétate de sodium trihydraté (AST) est controversé dans la littérature, puisque certains auteurs montrent le succès de cette approche [114, 165] tandis que d'autres [69, 156] doutent de son efficacité. Des essais ont d'abord été lancés selon des conditions que l'état de l'art présentait comme favorables (voir section 2.3.4). Ce banc a permis de tester plusieurs paramètres pour voir leurs influences respectives sur l'apparition de la cristallisation. Le but a d'abord été d'identifier les facteurs les plus critiques (probabilité de cristallisation

et temps d'induction) et d'en déduire l'énergie nécessaire au déclenchement. Puis, la vitesse de cristallisation en fonction de ces mêmes paramètres a été étudiée, pour analyser l'influence des ultrasons sur la libération de l'énergie stockée. Il a également été possible de proposer des hypothèses concernant les divergences avec certains auteurs [69, 156].

6.1 Description de la démarche expérimentale

6.1.1 Premiers essais dédiés au choix de la température de chauffe

6.1.1.1 Préparation de tubes en limitant les sources alternatives de cristallisation

Avant de débiter notre étude de déclenchement de la solidification par ultrasons, la température maximale à laquelle le matériau à changement de phase (MCP) doit être chauffé a été déterminée. En effet, Wada *et al.* [48] indiquaient que leurs échantillons (8 g d'AST à $w_{AS} = 0,603$) avaient une probabilité moins importante de cristalliser quand la température de chauffe augmentait. Pour choisir cette température, son effet sur la probabilité de cristallisation a été étudié dans deux configurations différentes (75 et 90 °C). Dans chaque cas, trois tubes différents de grand volume (50 mL) ont été utilisés. Ceux-ci ont alors été remplis avec environ 30 g d'AST (Sigma Aldrich, BioXtra 99 % pureté). Une première série de 3 tubes a été chauffée jusqu'à 75 °C (l'autre jusqu'à 90 °C) pendant 12 minutes pour faire fondre l'AST. Une fois liquide, une masse d'environ 3 g d'eau dé-ionisée a été ajoutée pour atteindre une concentration $w_{AS} = 0,54$, conformément à la procédure décrite dans la section 5.1.1. L'homogénéisation de la concentration dans le volume a été faite d'une part en secouant manuellement le tube.

Plusieurs modes de cristallisations accidentelles ont été identifiés, dont l'une des principales est l'ensemencement par un cristal d'AST solide. Dans le but de l'éviter et de vouloir s'assurer que les ultrasons soient les seuls responsables de la solidification, des précautions particulières ont été prises pour limiter ce mode de cristallisation. Tout d'abord, lors de la fusion du matériau (avant le rajout de l'eau) ou du mélange (pour homogénéiser l'eau ajoutée et l'AST), une partie de l'AST aurait pu se déposer sur les parois, formant des cristaux après le refroidissement. Ces cristaux pourraient être remis en contact avec le liquide surfondu lors de l'agitation de la surface libre liée à la propagation de l'onde de pression et provoquer sa solidification. Après sa préparation, le tube a été remis à chauffer pendant 12 minutes pour permettre à ces éventuels cristaux de retomber dans le volume par gravité. De plus, la répétition du processus de fusion-solidification devrait éliminer les cristaux qui auraient pu se

former sur les parois. Au cours des cycles, il a donc été considéré que ces cristaux avaient de fortes chances d'être éliminés. Il a aussi été remarqué que des cristaux étaient présents entre le tube et le bouchon. Ils pourraient alors tomber dans le liquide surfondu et déclencher la solidification si le tube était trop secoué par les ultrasons. Ceci a été limité par une fixation rigide du tube à son support, empêchant d'éventuels mouvements.

6.1.1.2 Déclenchement par ultrasons pour deux températures de chauffe

Une fois qu'un liquide visuellement homogène a été obtenu, le tube a été mis en position dans la cuve à ultrasons, dont la température était réglée à 10 °C à l'aide du bain thermostaté. Cette faible température a été sélectionnée car elle semblait faciliter l'apparition de la cristallisation d'après [165]. Le tube a été laissé à refroidir pendant 12 minutes jusqu'à atteindre un degré de surfusion ΔT de 48 °C. Les ultrasons ont ensuite été lancés par impulsions de 2 s avec une puissance de 100 % de la puissance nominale (environ 1,3 W était absorbé par le tube, d'après la section 4.3) suivies de 60 s de repos, jusqu'à ce que la cristallisation soit observée. Ces conditions (forte puissance, grande surfusion, grand volume) étaient alors considérées comme les plus favorables à un déclenchement de la cristallisation, d'après la section 2.3.4. Elles ont effectivement permis de déclencher la cristallisation, dont un exemple est donné dans la figure 6.1 où un temps de 0 s correspond au démarrage des ultrasons.

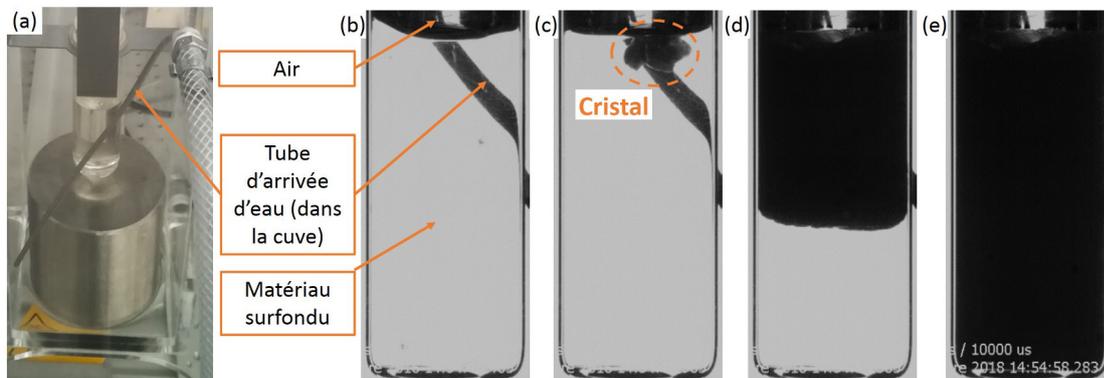


Figure 6.1 – Images de la solidification par ultrasons à différents instants pour une température de 10 °C ($\Delta T = 48$ °C) : (a) photo du tube d'arrivée d'eau (issue de la figure 4.11) (b) $t = 0$ s ; (c) $t = 2$ s ; (d) $t = 9$ s ; (e) $t = 15$ s.

Les ultrasons ont été arrêtés après une impulsion de 2 s puis l'éventuelle apparition d'un cristal (figure 6.1 (b)) est observée. Ce cristal s'est propagé en quelques secondes dans l'ensemble du volume avec un front de solidification de plus en plus homogène (figure 6.1 (c)). Environ 15 secondes après le début des ultrasons, le front solide a

atteint le fond du tube. Une fois solide, le matériau est remis à fondre, et ce processus est répété jusqu'à obtenir 10 solidifications dans chacun des tubes. Il est alors possible de compter le nombre d'impulsions nécessaires à chaque cristallisation, *i.e.* trois impulsions dans l'exemple donné dans la figure 6.2.

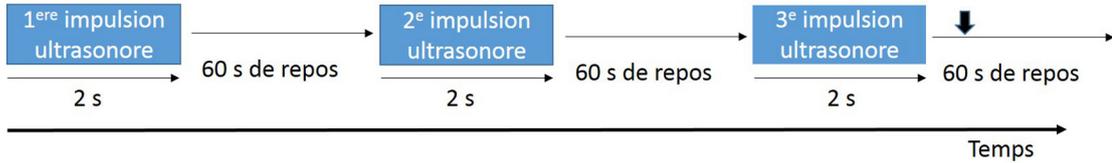


Figure 6.2 – Détermination du nombre de cycles nécessaires à la cristallisation

On en déduit ensuite la probabilité de cristallisation pour chaque nombre d'impulsions $P_C(I)$ (%), à l'aide de l'équation 6.1

$$P_C(I) = \frac{N_C(I)}{N_{C,total}} \times 100 \quad (6.1)$$

avec $N_C(I)$ le nombre de cristallisations pour ce nombre d'impulsions I et $N_{C,total}$ le nombre total de cristallisations à cette température de chauffe. Les probabilités ainsi calculées sont reportées dans la figure 6.3.

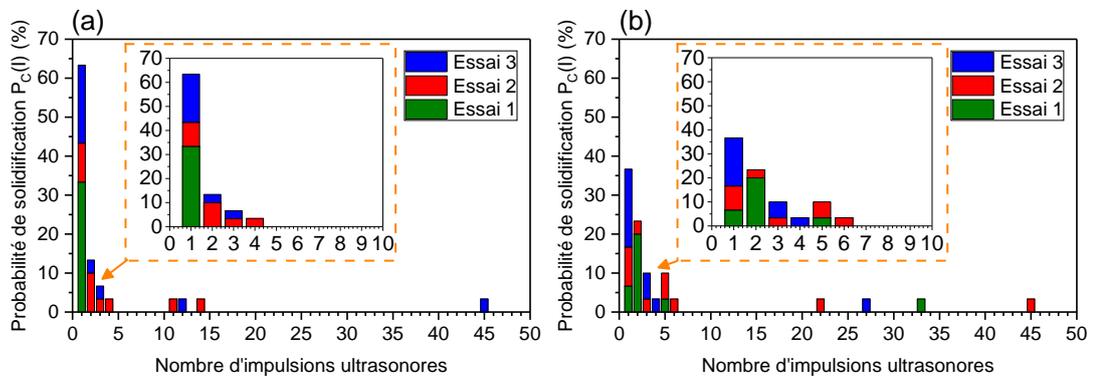


Figure 6.3 – Probabilité en fonction du nombre d'impulsions pour deux températures de chauffe : (a) 75 °C et (b) 90 °C

Il apparaît alors que l'AST peut cristalliser sous ultrasons. Par exemple, le tube 1 (vert) chauffé à 75 °C a toujours solidifié (10 fois) à la première impulsion ultrasonore, soit une probabilité 100 %. Si on le ramène au nombre de cristallisations totales pour cette température de chauffe (30), il contribue au tiers de la probabilité totale $P_C(I)$ soit 33 %, comme cela apparaît sur la figure 6.3. Un nombre restreint de matériau

pourra nécessiter un plus grand nombre de cycles pour cristalliser. En considérant les deux séries d'essais, seulement 9 solidifications sur 60 (4 après une chauffe à 75 °C, 5 pour 90 °C) se sont produites au-delà de la 5^e impulsion. Nous pouvons aussi observer que le résultat est indépendant du tube considéré, puisque les 3 tubes donnent une distribution de probabilité assez proche. L'origine de cette cristallisation n'est pas clairement identifiée, bien qu'elle pourrait être due à la cavitation ultrasonore comme l'ont présenté Hickling [138] ou Hunt *et al.* [155] (voir section 2.3.4).

En l'absence d'ultrasons, aucune solidification n'a pu être observée sur une durée de 2 heures (équivalente à 116 impulsions de 2 s suivies de 60 s de repos). Il apparaît donc que les ultrasons favorisent largement la cristallisation, et pourraient être capables de déclencher la libération de chaleur à la demande. Grâce à ces premiers résultats concluants, ce banc expérimental a pu être utilisé pour un déclenchement répétable de la cristallisation et de la libération de chaleur latente sur un faible nombre de cycles.

Une température de 75 °C favorise ainsi la cristallisation, puisque celle-ci se produit à la première impulsion dans 63 % des cas. Lorsque le matériau est chauffé jusqu'à 90 °C, cette probabilité n'atteint que 40 % lors de cette première impulsion. Cette observation qu'une plus haute température favoriserait la surfusion en diminuant la probabilité de solidification rejoint ainsi les travaux de Wada *et al.* [48].

Un plan d'expérience a ensuite été défini pour analyser comment la cristallisation pouvait être influencée par différentes conditions expérimentales. Pour favoriser son apparition et pouvoir comparer les essais entre eux, une température de chauffe de 75 °C a été privilégiée. De plus, cette température était inférieure à 77 °C, ce qui pouvait limiter l'impact sur le vieillissement d'après la section 2.4.1.2.

6.1.2 Étude du déclenchement avec un plan d'expérience

Nous avons abordé dans la section 2.3.4 le fait que de nombreux auteurs avaient étudié le processus de solidification par ultrasons, avec plus ou moins de succès. Il est apparu que chaque méthode expérimentale avait des paramètres d'ultrasons spécifiques qui pourraient influencer la solidification par cavitation ultrasonore. Grâce aux premiers essais, il a pu être montré qu'un déclenchement par ultrasons est possible dans certaines conditions. Cependant, l'effet d'un changement de condition sur le déclenchement de la cristallisation est généralement incertain. C'est pourquoi elles ont été variées à travers un plan d'expérience, dans le but d'identifier les valeurs les plus favorables à un déclenchement répétable, comme ont pu le faire Seo *et al.* [165]. Lors de ces essais, l'influence de 4 facteurs (inspirée par les résultats de l'état de l'art,

section 2.3.4) a été étudiée, avec 3 niveaux d'intensité différents pour chacun d'entre eux.

Le premier de ces facteurs est le degré de surfusion du matériau. Selon la théorie de la cristallisation (équation 2.24), il s'agit d'un paramètre qui influe directement sur le taux de nucléation. Une augmentation de ce degré de surfusion favorise d'abord cette cristallisation, pour ensuite devenir un obstacle avec l'augmentation de la viscosité (voir figure 2.11 (a)). Trois degrés de surfusion ont été sélectionnés : 28 ; 38 et 48 °C, équivalents à des températures du bain thermostaté de 30 ; 20 et 10 °C. Ces différentes températures pourraient correspondre à un déclenchement autour de la température ambiante, ce qui est généralement souhaitable dans le cadre d'une application comme les chauffe-eaux solaires.

Le second facteur est le volume (effet d'échelle), connu pour influencer la probabilité de cristallisation [38]. Cependant, l'impact d'un changement de taille de conteneur sur le changement de phase en présence d'ultrasons n'a, à notre connaissance, pas encore été quantifié dans l'état de l'art. Les différents tubes disponibles permettraient d'étudier son influence sur la probabilité de cristallisation, mais aussi sur la croissance du front solide. Les volumes des 3 tubes sélectionnés sont d'environ 5 ; 20 et 50 mL (figure 4.2) ; l'AST occupe, après fusion, approximativement les deux tiers du volume total (des valeurs précises sont données dans le tableau A.3 de l'annexe A). L'influence du volume dans la cristallisation par ultrasons avait été étudiée par Hozumi *et al.* [177] (figure 2.24), où un volume plus important semblait favoriser la cristallisation de l'eau par ultrasons.

Le troisième facteur qui a été testé est la puissance des ultrasons, également bien connue pour influencer la probabilité d'apparition d'un cristal. Durant la phase de calibration (section 4.3), nous avons mesuré le pourcentage de la puissance fournie qui était absorbée par l'eau contenue dans les tubes (voir figure 4.6). Ce pourcentage était de 0,15 ; 0,46 et 1,30 %, respectivement aux tubes de 8 ; 16 et 25 mm de diamètre. La hauteur d'eau dans les tubes était proche de celle de l'AST (environ 6 cm) pour un volume d'eau de 3,5 ; 10,5 et 26 mL dans ces trois tubes. De plus, cette puissance absorbée était linéaire en fonction de celle fournie (entre 10 et 100 % de la puissance nominale, par pas de 10 %) et ce phénomène était répétable pour chacun des 3 tubes (voir figure 4.6). Trois valeurs de puissances fournies ont été sélectionnées, à savoir 33 ; 66 et 100% de la puissance nominale.

Le dernier facteur est la durée d'application des ultrasons, qui ont été utilisés en mode pulsé afin d'observer si la cristallisation se produit plutôt au début, pendant ou à la fin de l'impulsion ultrasonore. L'impact de la durée d'une impulsion sur la

crystallisation par ultrasons n'a, à notre connaissance, été étudié que par Chow *et al.* (figure 2.25) [170] dans un mélange eau-saccharose. Une étude plus large serait intéressante. Il a ainsi été décidé d'analyser l'influence de trois durées d'impulsions ultrasonores différentes, de 2 ; 10 et 60 s. *In fine*, l'objectif était aussi de voir si la cristallisation pouvait être déclenchée avec une impulsion relativement courte, donc une faible dépense d'énergie.

Le plan factoriel complet ainsi défini comptait au départ 81 configurations (4 facteurs de 3 modalités). Cependant, le temps nécessaire pour tester chaque configuration pouvait atteindre 20 jours au maximum. Ce plan a été optimisé mathématiquement¹ pour obtenir un plan orthogonal (9 configurations d'essais). Celui-ci permettait de garder un temps d'expérimentation raisonnable et d'analyser précisément l'influence des paramètres principaux. Pour chaque configuration d'essai, le nombre d'essais de solidification destiné à étudier la répétabilité a été réduit de 30 à 15 (5 pour chacun des 3 tubes) pour les mêmes raisons. Nous appellerons dans la suite un "essai" une série d'impulsions ultrasonores ayant pour but de déclencher la cristallisation, et une "configuration" un groupe d'essais réalisés dans les mêmes conditions. Le plan ainsi défini est donné dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 – Conditions du plan d'expérience. $P_{US, fournie}$: Puissance ultrasonore fournie par les ultrasons (% de la puissance nominale)

Numéro des configurations	Surfusion ΔT (°C)	Volume du tube (mL)	$P_{US, fournie}$ (%)	Durée de l'impulsion ultrasonore (s)
1	28	20	66	10
2	48	50	33	10
3	38	5	100	10
4	28	50	100	60
5	48	20	100	2
6	38	50	66	2
7	28	5	33	2
8	48	5	66	60
9	38	20	33	60

L'influence de ces facteurs sur la probabilité de solidification ou sur le temps nécessaire à l'apparition d'un cristal a été analysée, ce qui a aussi permis de déterminer

¹<https://blog.minitab.com/blog/quality-data-analysis-and-statistics/reducing-the-size-of-your-general-full-factorial-design>

l'énergie à fournir pour aboutir à une éventuelle cristallisation. De plus, ces résultats ont été comparés à une cristallisation spontanée sans ultrasons, afin de mieux appréhender l'influence de ces facteurs sur la cristallisation. D'autre part, l'effet des ultrasons sur la vitesse de cristallisation n'a, à notre connaissance, pas non plus été étudiée dans la littérature. Seuls Ona *et al.* [182] ou Miyasaka *et al.* [183] ont montré un lien entre ultrasons et libération de chaleur latente. L'évolution de cette libération de chaleur latente pourrait dépendre de cette vitesse de croissance cristalline.

Nous avons considéré trois degrés de surfusion (28 ; 38 et 48 °C) pour nos essais (tableau 6.1). Or, il a été vu lors de la calibration des tubes (section 4.3) que la température du MCP pouvait augmenter de 10 °C en 15 minutes sous ultrasons et en l'absence du refroidisseur à eau. Ces degrés de surfusion pourraient alors être impactés par la présence d'ultrasons, notamment si l'impulsion ultrasonore est suffisamment longue pour empêcher un retour à la consigne de température pendant la phase de repos. Pour cette raison, il a été nécessaire, avant de lancer les essais, d'évaluer la capacité du refroidisseur à maintenir le degré de surfusion souhaité.

6.1.3 Compensation de l'élévation de température due aux US

Pour tester l'efficacité du refroidisseur à stabiliser la température, celui-ci a été placé dans les conditions de nos essais les plus favorables à un échauffement du matériau :

- Un tube de grand volume, plus long à refroidir à cause de son diamètre important ;
- les tubes contenaient un volume de 26 mL de liquide pour garder une cohérence avec les essais de calibration ou d'ultrasons (voir annexe A). De plus, de l'eau était utilisée plutôt que de l'AST pour éviter une cristallisation pendant l'essai.
- Une température de 10 °C, pour un écart de température maximal avec l'ambiante (à environ 26 °C) ;
- Une durée d'impulsion ultrasonore de 60 secondes, suivie d'une période de repos de 60 secondes ;
- Une puissance nominale du générateur fixée à 100 W ;
- La hauteur d'eau maintenue constante (± 1 cm par rapport à la hauteur dans le tube), afin d'avoir des conditions d'échange par convection proches entre les essais ;

Par ailleurs, le refroidisseur était en fonctionnement durant tout l'essai. À partir de ce protocole, nous avons mesuré la variation de température dans le tube et dans la cuve en PMMA sur une durée de 1 heure. Les résultats sont présentés dans la figure 6.4,

dans laquelle l'axe de gauche correspond aux températures, et celui de droite à la puissance ultrasonore.

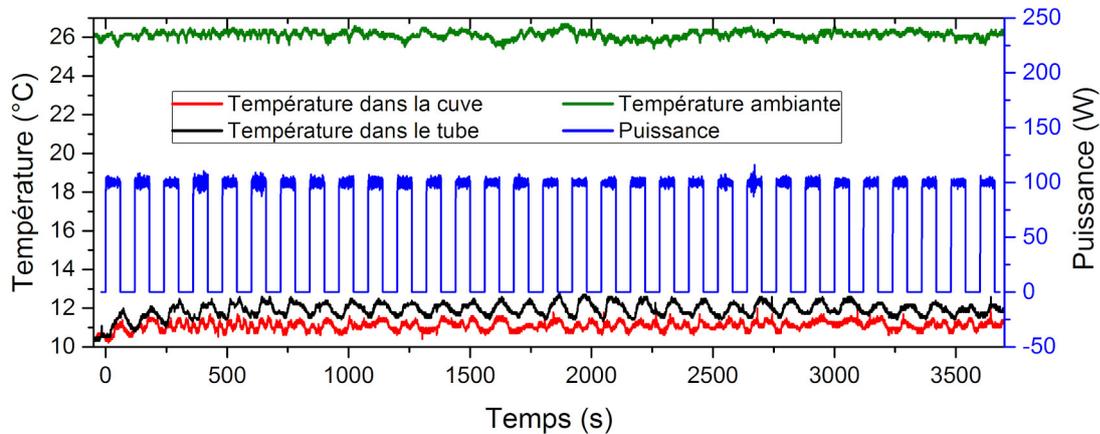


Figure 6.4 – Évolution de la température dans le tube (courbe noire) et dans la cuve (courbe rouge) en fonction des impulsions ultrasonores pour 1 heure d'essai

Dans cet essai, nous voyons que la température varie de manière cyclique, avec une augmentation en présence d'ultrasons, et une diminution une fois qu'ils sont arrêtés. Pour la cuve (courbe rouge), la température va monter de 1 °C (soit de 10 à 11 °C) pendant l'impulsion ultrasonore et le refroidisseur permet à la fin de chaque impulsion de compenser cette élévation de température. Nous avons dès lors considéré que la température de la cuve était relativement stable au cours d'un même essai. En parallèle, nous avons mesuré la variation de puissance dans le tube (courbe noire). On retrouve le même processus cyclique que dans la cuve, avec des écarts de température jusqu'à +3 °C par rapport à la consigne du refroidisseur à eau.

Nous pouvons conclure que, dans un cas qui réunit les conditions les plus extrêmes, la température augmentera au maximum de 3 °C. Cette valeur pourra être légèrement plus élevée dans l'AST, qui a un produit (masse \times chaleur spécifique) plus faible que l'eau (environ 3,6 contre 4,2 J.g⁻¹.°C⁻¹). Mais cet essai correspond à des conditions extrêmes et la variation pourrait être largement minorée pour une impulsion plus courte, un écart de température plus faible ou une puissance inférieure. Il a ainsi été considéré que la température de notre échantillon au cours de nos essais était proche de celle imposée par le refroidisseur.

6.1.4 Possible limitation d'une ségrégation par ultrasons

D'autre part, nous avons supposé, au regard de nos expériences, que les ultrasons venaient brasser et homogénéiser la répartition de l'eau dans le liquide surfondu. Le

vieillessement de l'AST par ségrégation, que nous évoquons dans la section 2.4.1.2, pourrait alors être atténué, puisque ce brassage favoriserait la remise en contact de l'eau qui s'était dissociée de l'acétate de sodium. En particulier dans le petit tube, le fait de secouer n'était pas vraiment efficace puisque ce tube était étroit et haut. Il pouvait alors rester un résidu au fond du tube. Sous l'action des ultrasons, ce précipité pouvait être décroché et remis en contact avec le liquide. Ce comportement est illustré par la figure 6.5.

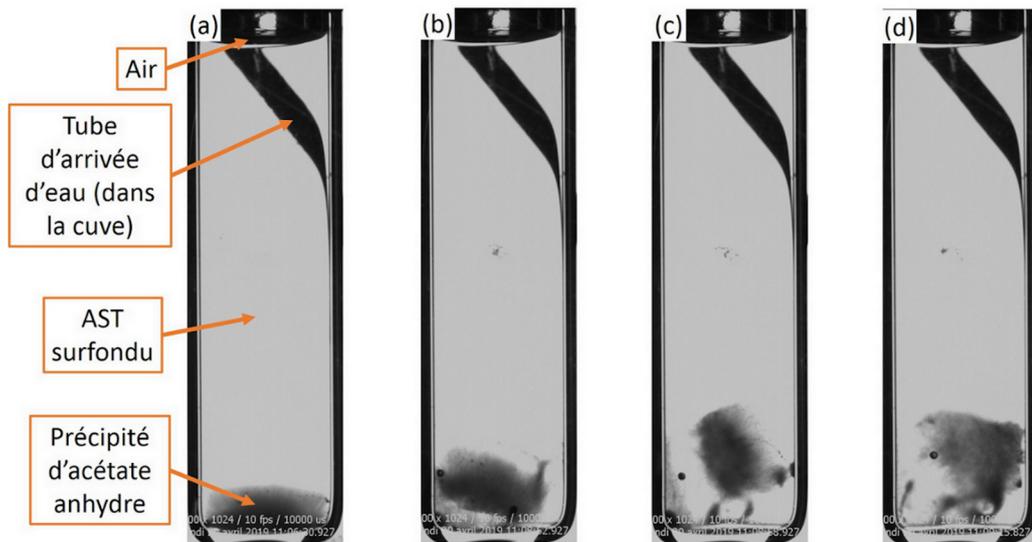


Figure 6.5 – Images du décrochement d'un précipité d'AST sous l'action des ultrasons à différents instants : (a) avant l'impulsion ; (b) 2 s après l'impulsion ; (c) 8 s après l'impulsion ; (d) 25 s après l'impulsion.

Après la cristallisation et la fusion suivante, ce précipité n'était plus présent, et il pourrait avoir été à nouveau dissous dans le MCP. Cette agitation serait ainsi susceptible d'avoir une action sur le vieillissement car elle éviterait la ségrégation et la diminution de la chaleur latente au cours des cycles (*cf.* figure 2.33). Cependant, la chaleur latente n'a pas pu être mesurée au cours des solidifications, mais cette analyse pourrait faire l'objet de futurs travaux. De plus, ce précipité représentait une surface supplémentaire dans le volume susceptible de faciliter la cristallisation hétérogène et d'influencer nos mesures. Après leur préparation et avant le début des essais ultrasons, le contenu de chaque tube de petit volume était mélangé avec une pipette en plastique (un métal était évité pour limiter les effets de corrosion) afin d'éliminer ce précipité.

6.2 Analyse des résultats du plan d'expérience

L'impact des quatre facteurs (température, volume, puissance et durée de l'impulsion) sur la probabilité de cristallisation a d'abord été étudié. Ensuite, leur influence sur le temps que met le cristal à apparaître après le début des ultrasons (temps d'induction) a été mesuré. Puis, la manière dont ce cristal se propage dans le matériau (vitesse de cristallisation) a été analysée par une modification des configurations expérimentales. Les valeurs les plus favorables à ce déclenchement de la solidification ont ainsi été identifiées, et comparées aux résultats de l'état de l'art et à la théorie.

D'autre part, il peut exister des interactions entre les facteurs, mais celles-ci n'ont pas pu être étudiées dans ces travaux à cause d'un nombre restreint d'essais. Nous présenterons graphiquement les liens entre les facteurs dans l'annexe D.

6.2.1 Nombre d'impulsions nécessaires à la cristallisation

Un premier résultat caractéristique de la cristallisation est sa probabilité d'apparition, calculée en reprenant la méthode des premiers essais (équation 6.1) et présentée dans la figure 6.6. Pour chacune des 9 configurations, 15 essais de solidification ont été effectués (5 par tube). Pour chaque cycle, les impulsions ultrasonores ont été lancées jusqu'à l'observation de la cristallisation, avec un maximum de 100 impulsions. La contrainte principale était temporelle, un essai de 100 impulsions pouvait déjà durer 4 heures pendant lesquelles une présence humaine était nécessaire. Si la cristallisation se produisait au-delà, les ultrasons étaient stoppés, l'échantillon cristallisé par ensemencement puis remis à fondre, et l'essai indiqué par la mention ">100". Les résultats obtenus sur chacun des tubes sont représentés par des couleurs distinctes, afin de distinguer les éventuelles différences de comportement entre eux.

Sur cette figure, la configuration la plus favorable à un déclenchement de la solidification est la n°4 (100 % de cristallisations à la première impulsion). Viennent ensuite les configurations 8 (80 %) et 6 (60 %). Il faut aussi préciser que des fissures sont apparues dans les tubes de grand volume au cours des essais des configurations 2 et 4, probablement liées aux ultrasons et aux contraintes imposées par la fixation au support. La configuration 6 a été réalisée avec un nouveau lot de tubes (nommé "Grand volume (2^e lot)" dans le tableau 4.1). À titre de comparaison, la configuration n°4 a été répétée avec ce nouveau lot, et une probabilité de cristallisation identique (100 %) a été mesurée. Ensuite, la probabilité de cristallisation des configurations 2 ; 3 et 7 a été autour de 40 %. Enfin, les configurations sur la diagonale (1 ; 5 et 9), réalisés avec des tubes de volume intermédiaire, ont une probabilité de cristallisation inférieure à 20 % lors de cette première impulsion. De plus, plusieurs essais réalisés

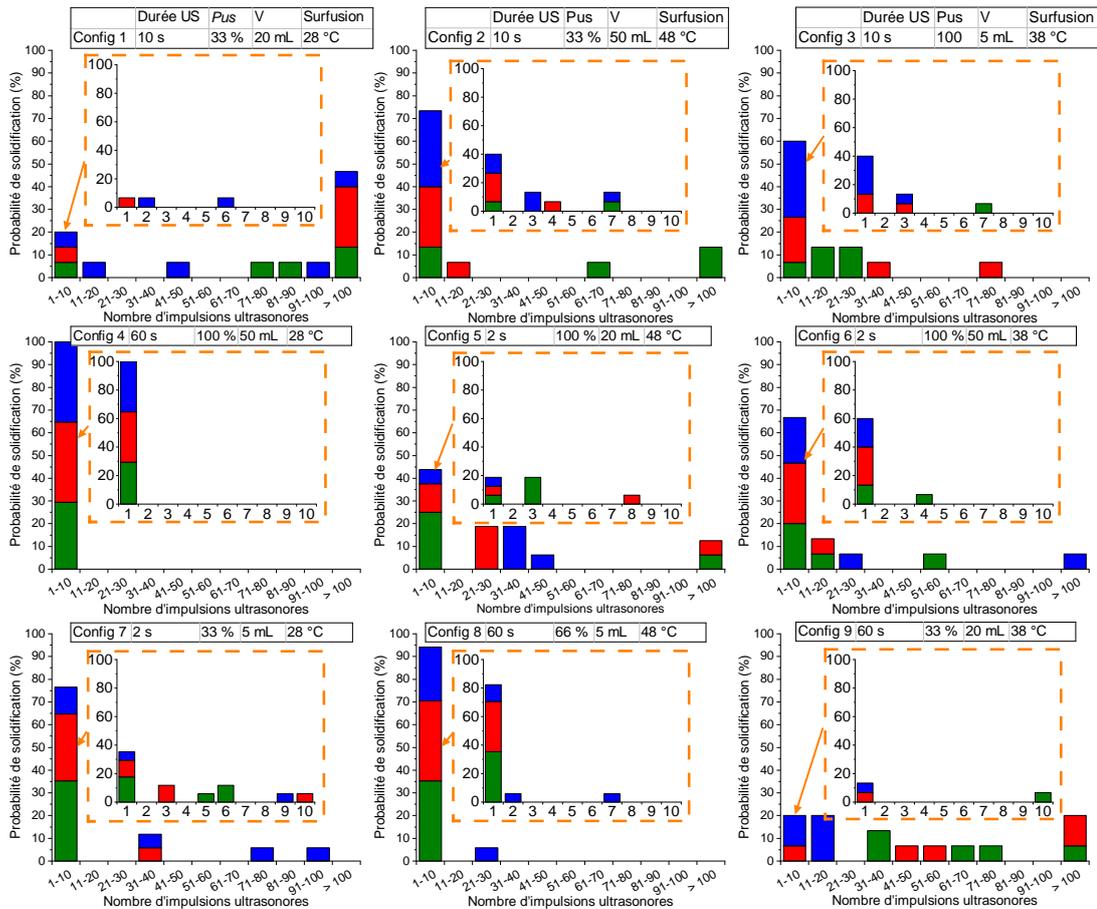


Figure 6.6 – Probabilités de solidification, calculées par l'équation 6.1, pour les différentes configurations d'essai du plan d'expérience. Config : configuration, V : Volume, Pus : Puissance fournie par ultrasons (% puissance nominale). En vert : tube 1 ; en rouge : tube 2 ; en bleu : tube 3. Une vue détaillée des 10 premiers cycles apparaît aussi pour l'ensemble des configurations d'essais

avec ces tubes n'ont pas cristallisé au cours des 100 premières impulsions ultrasonores (présentés comme "> 100"). Dans la suite de ce chapitre, seuls les essais qui ont mené à une cristallisation ont été analysés, et les essais "> 100" n'ont pas été considérés. L'exclusion de ces valeurs pourrait impacter l'analyse sur les différents volumes car elle ne serait plus basée sur un même nombre de valeurs (12 valeurs sur 45 ont été exclues pour le volume intermédiaire, contre 0/45 et 3/45 pour le petit et le grand volume, respectivement). L'étude des autres facteurs (degré de surfusion, puissance et durée de l'impulsion ultrasonore) pourrait aussi être influencée par cette exclusion, dans une moindre mesure. Afin de mesurer l'impact des 4 facteurs sur la probabilité d'apparition de la cristallisation en fonction du nombre d'impulsions ultrasonores,

nous allons maintenant étudier leurs effets respectifs, à commencer par le volume.

6.2.1.1 Influence du volume des tubes

Le choix du volume du tube semblait déjà avoir un effet sensible sur la probabilité de cristallisation dans la représentation globale des essais. Ce résultat est encore plus marqué lorsqu'on présente la probabilité de solidification pour les 3 volumes, comme dans la figure 6.7. Comme cela avait été précisé, le nombre d'essais non considéré (" >100 ") est beaucoup plus important pour le tube intermédiaire, ce qui pourrait encore diminuer la probabilité de cristallisation pour ce tube. Cette figure regroupe les résultats obtenus selon des conditions de température, de durée et de puissance ultrasonores différentes (une distinction a été faite dans l'annexe D).

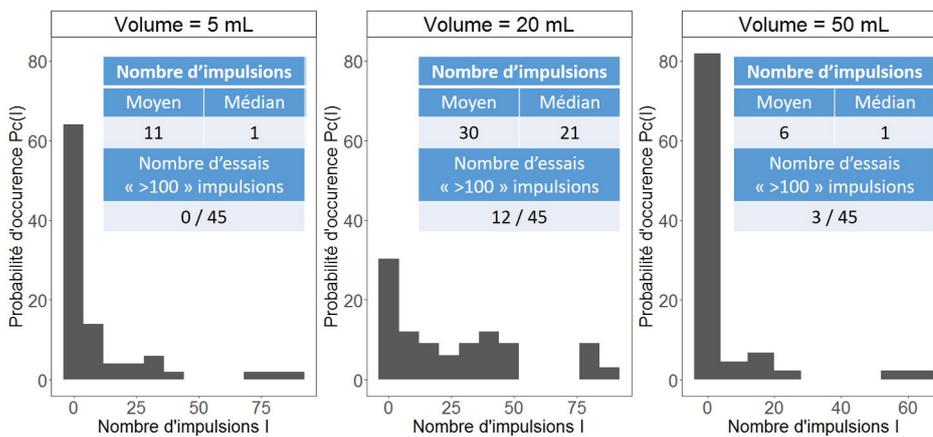


Figure 6.7 – Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différents volumes

Le nombre de cycles moyen était alors de 11 pour 5 mL. Il augmente ensuite jusqu'à 30 cycles pour un volume de 20 mL pour finir par diminuer (6 cycles) pour un volume de 50 mL. L'action des ultrasons a donc une probabilité plus faible de cristalliser notre MCP contenu dans le tube de 20 mL. Cette évolution est probablement liée au choix du tube plutôt qu'à son volume. Une possible origine serait l'état de surface des tubes (rugosité, taille de cavités), comme le montrait la figure 2.2, ce qui a été étudié dans l'annexe C. Les résultats obtenus n'ont cependant pas permis de conclure quant à l'impact du volume sur la probabilité de cristallisation. D'autre part, son influence n'était pas liée à un autre facteur (la surfusion, la puissance ou la durée d'une impulsion), comme cela est détaillé dans l'annexe D.

6.2.1.2 Influence de la durée de l'impulsion ultrasonore

Après le volume, nous avons également voulu étudier l'impact de la durée d'une impulsion ultrasonore, toujours en fonction des autres facteurs. Les résultats sont présentés dans la figure 6.8. Le nombre de cycles non considérés (" >100 ") est alors un peu plus équilibré pour ces résultats.

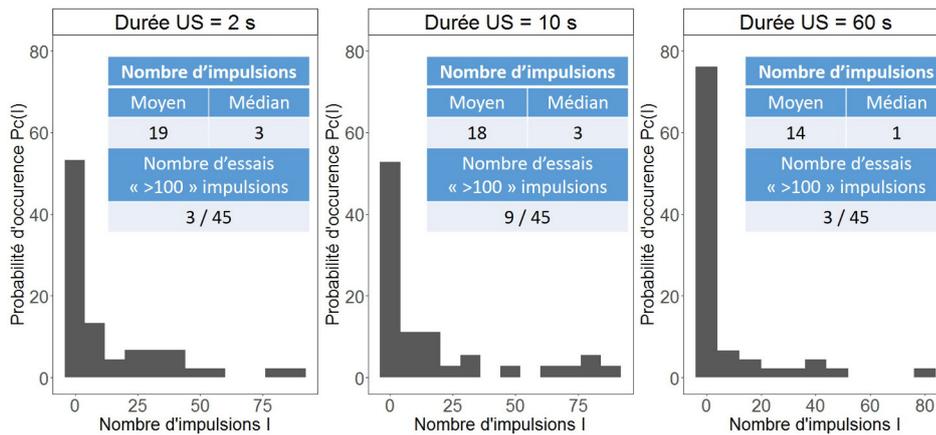


Figure 6.8 – Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différentes durées d'ultrasons, sans distinction des autres paramètres

On observe alors une probabilité plus forte de cristalliser le matériau lorsque la durée de l'impulsion ultrasonore augmente. Ce comportement a notamment pu être influencé par le volume (*cf.* figure D.4). En effet, lorsque la durée d'ultrasons était de 60 s, les essais réalisés avec le tube de 20 mL cristallisaient en moyenne après 44 impulsions, alors qu'une seule impulsion était généralement nécessaire pour les tubes de volume différent (5 et 50 mL). L'effet d'une longue durée d'ultrasons serait alors accru si l'on avait utilisé qu'un seul tube. Un comportement proche avait été montré par Chow *et al.* [170] pour un mélange d'eau-saccharose, que nous avons présenté dans la figure 2.25. Ce mélange pouvait alors solidifier à plus faible surfusion lorsque l'impulsion était plus longue.

Il faut également préciser que l'énergie fournie par les ultrasons dépendait de la durée d'impulsion. En effet, il existait un état transitoire pour passer 0 à 100 W, qui dure approximativement 0,5 secondes. Lorsque l'impulsion ne durait que 2 s, cet état transitoire occupait une grande proportion de la durée totale, ce qui avait un impact sur la puissance générée. Après intégration de la puissance sur une durée d'impulsion de 2 secondes, la puissance réellement délivrée était d'environ 90 % d'une puissance attendue de 100 W, alors qu'elle était de 98 % sur une durée de 10 s et presque 100 % quand cette durée était de 60 s. Ce phénomène est illustré sur la figure 6.9.

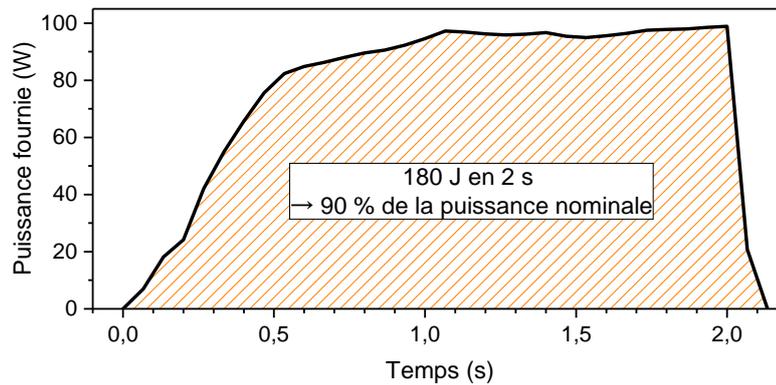


Figure 6.9 – Évolution transitoire de la puissance fournie pour une courte impulsion ultrasonore à 100 % de la puissance nominale du générateur

Dès lors, une durée plus longue pourrait favoriser la cristallisation en apportant davantage d'énergie au système et donnerait aussi plus de temps aux ultrasons pour se stabiliser. La puissance serait alors délivrée à la valeur "haute" pendant un temps plus long, ce qui pourrait aider le germe en formation à atteindre l'énergie critique nécessaire à la cristallisation.

6.2.1.3 Influence de la puissance ultrasonore

Pour vérifier le lien entre énergie et probabilité de solidification, nous avons ensuite mesuré l'impact d'une variation de puissance. Les résultats sont présentés dans la figure 6.10. À nouveau, cette figure regroupe les résultats obtenus selon différentes valeurs de volumes, de durées d'ultrasons et de températures (distinguées dans l'annexe D).

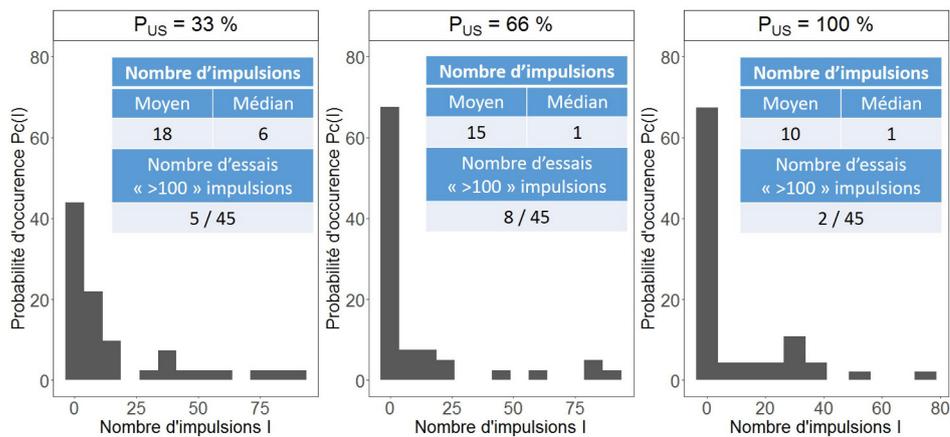


Figure 6.10 – Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différentes puissances fournies

La probabilité de cristallisation semble être favorisée par une puissance plus importante. Cet apport d'énergie supplémentaire pourrait aider un cristal à atteindre sa taille critique, ce qui lui permettrait d'être stable et de se propager dans l'ensemble du volume (figure 2.9). Cependant, il peut être vu dans l'annexe D que cette probabilité de cristallisation dépend d'autres facteurs (volume, durée ultrasons), notamment à 33 %. Il a ainsi été considéré, pour ce plan d'expérience, que la variation de puissance n'avait qu'un faible impact sur la probabilité de cristallisation.

6.2.1.4 Influence du degré de surfusion

L'effet du degré de surfusion a également été analysé à partir de nos essais et les résultats sont présentés dans la figure 6.11, sans distinction par rapport aux autres conditions (détaillées dans l'annexe D).

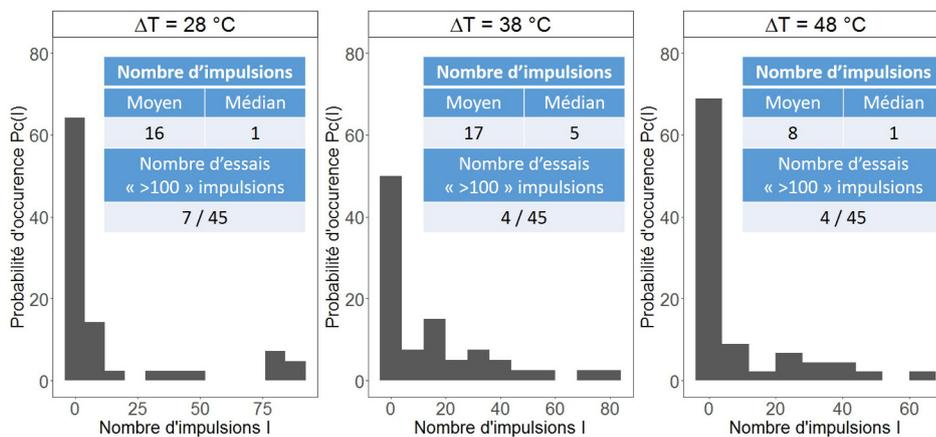


Figure 6.11 – Distribution des probabilités de cristallisation en fonction du nombre de cycles, pour différents degrés de surfusion

Un degré de surfusion de 38 °C aurait moins tendance à produire la cristallisation. Ce résultat pourrait avoir été influencé par la configuration n°9 (longue durée d'ultrasons mais volume de 20 mL), comme précédemment (voir annexe D). Le degré de surfusion ne semble donc pas avoir influencé la probabilité de cristallisation au cours de ces essais.

6.2.1.5 Conclusion sur la probabilité de cristallisation

Pour conclure sur l'impact de ces différents facteurs sur la probabilité de cristallisation, une longue durée de l'impulsion ultrasonore (60 s) augmente la probabilité de solidification. Par ailleurs, le choix du tube a un impact, mais qui n'est pas seulement lié à son volume. La puissance et la surfusion ont probablement été influencées par la variation des deux autres facteurs, ce qui empêche de tirer des conclusions claires.

Nous avons également cherché à identifier la position d'apparition de la cristallisation, qui peut renseigner sur le type de cristallisation (homogène ou hétérogène).

6.2.2 Origine de la cristallisation : positions d'apparition du cristal

Dans la section 2.3.4, nous avons évoqué les différentes théories qui pourraient expliquer le déclenchement de la solidification dans l'eau, généralement attribuée à la cavitation ultrasonore. L'hypothèse de Hickling [138] était notamment que la vitesse de croissance de la glace était suffisante pour qu'un germe atteigne sa taille critique pendant l'application de la pression due à l'implosion de la bulle de cavitation (équation 2.30). Cette hypothèse a été reprise par Rogerson *et al.* [156] pour l'AST. Les auteurs ont alors montré que la vitesse de croissance ($4,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), qu'ils avaient mesuré pour un AST avec un surplus de 10 % d'eau, était trop faible pour permettre à un germe d'atteindre le rayon critique de 10^{-9} m en 3 ns (équation 2.31). Ceci a également été confirmé par une étude expérimentale de Günther [69]. Cependant, cette approche est controversée, puisque d'autres travaux plus récents comme ceux de Wei *et al.* [114] ou de Seo *et al.* [165] montrent qu'il est possible de déclencher la solidification par ultrasons dans l'AST, comme dans nos propres résultats. L'une des principales différences avec les travaux de Rogerson est que la nucléation de nos essais est probablement hétérogène. Ce type de cristallisation, beaucoup plus commun, est facilité par la présence d'un substrat (parois, impuretés, cristaux solides, *etc.*) [21]. Pour identifier une possible cristallisation hétérogène, l'ensemble des positions d'apparition des germes, pour les 3 tubes, a été représentée sur la figure 6.12. L'image en arrière-plan illustre un exemple de cristallisation (le cristal en train de croître est repéré par des pointillés, ainsi qu'une flèche orange) et sa position d'apparition a, comme pour le reste des cristallisations, été relevée et indiquée sur la figure par une croix rouge.

Dans nos essais, presque la totalité des cristallisations se sont produites à la surface libre du matériau surfondu en contact avec l'air. Il serait alors possible que cette interface favorise la solidification hétérogène en diminuant l'énergie libre nécessaire à l'apparition d'un cristal. Les résultats pourraient être différents de ceux de Günther, qui avaient pu être réalisés sous vide. Une des cristallisations est aussi apparue dans le volume, mais celle-ci s'est produite en l'absence d'ultrasons et n'est pas représentative de la tendance globale. Une analyse plus en détail de la cristallisation sans ultrasons a été faite.

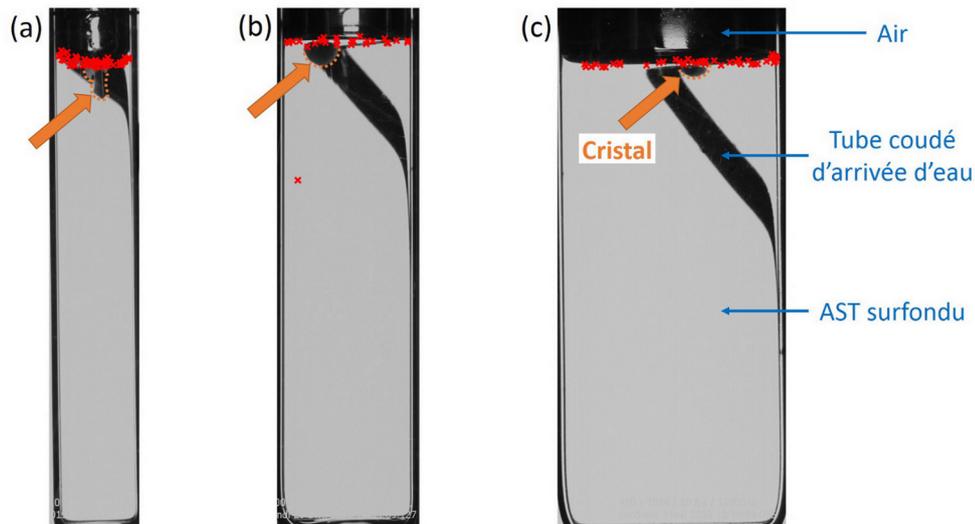


Figure 6.12 – Exemple d’une cristallisation, et répartition des positions d’apparition de l’ensemble des cristallisations (croix rouges) pour des tubes de (a) 5 mL ; (b) 20 mL et (c) 50 mL. Seules sont représentées les cristallisations qui ont été observées (nombre de cycles < 100). Certaines croix peuvent aussi se chevaucher, notamment pour un diamètre réduit.

6.2.2.1 Comparaison avec le temps d’apparition sans ultrasons

Une étude de la cristallisation spontanée (sans ultrasons) a ensuite été effectuée pour vérifier que les ultrasons étaient réellement responsables de la cristallisation. Après avoir été solidifié 5 fois par ultrasons, une majorité des tubes de MCP ont été immergés dans l’eau de la cuve et la même température (qu’avec les ultrasons) a été imposée par le refroidisseur pendant 180 minutes ou bien jusqu’à ce que la solidification spontanée soit observée. Le temps nécessaire à l’apparition de cette solidification spontanée a alors été comparé au temps que les échantillons avaient passé en surfusion avant qu’ils ne cristallisent sous ultrasons $t_{C \text{ avec US}}$ (min). Ce temps avant la cristallisation est calculé par l’équation 6.2, en considérant la minute de repos entre chaque impulsion.

$$t_{C \text{ avec US}}(\text{min}) = \text{Nombre d'impulsions moyen} \times (\text{Durée d'une impulsion} + 1) \quad (6.2)$$

Ce temps était alors une moyenne pour chaque configuration d’essai. En parallèle, le temps nécessaire à une cristallisation spontanée ou déclenchée pour les différents essais est donnée dans le tableau 6.2. La mention "Pas de crist." indique les essais où la solidification n’a pas été observée après 180 minutes. Par ailleurs, une comparaison avec l’absence d’ultrasons n’a été considérée qu’après certains essais, elle n’a donc pas été mesurée pour certains d’entre eux (cellules hachurées). Les essais

où la solidification spontanée a été observée dans les 180 minutes sont marqués en rouge. La mention (+12) pour le temps de cristallisation sous US rappelle la durée du refroidissement préalable (12 min) avant le début des ultrasons.

Tableau 6.2 – Comparaison entre solidification spontanée et provoquée pour les différents configurations d'essai du plan d'expérience. T_{MCP} : Température du MCP. V : Volume du tube. Zone hachurée : Absence de mesure. Pas de crist. : Absence de cristallisation après 180 min

N° de configuration	T_{MCP} (°C)	V (mL)	$t_{C,sans\ US}$ (min)			t_C avec US (min, +12)
			Tube 1	Tube 2	Tube 3	
1	30	20				80
2	10	50			90	25
3	20	5			Pas de crist.	16
4	30	50	Pas de crist.	Pas de crist.	Pas de crist.	1
5	10	20	30	Pas de crist.	30	29
6	20	50	60	60	80	16
7	30	5	Pas de crist.	Pas de crist.	80	18
8	10	5	Pas de crist.	Pas de crist.	Pas de crist.	6
9	20	20			180	88

Dans ce tableau, on observe que le temps durant lequel les échantillons pouvaient rester en surfusion variait en fonction des configurations d'essais. Certaines (n° 2 ; 5 ; 6) étaient moins favorables que d'autres au maintien en surfusion. L'apparition d'une solidification spontanée semble favorisée par un volume ou un degré de surfusion plus importants. La solidification du 3^e tube de l'essai 7 (30 °C, 5 mL) en 80 minutes est surprenante, mais reste un cas particulier qui ne s'est produit qu'avec un seul des 3 tubes testés avec cette condition. De plus, les ultrasons semblent favoriser la cristallisation avec un temps d'apparition plus court, pour les essais les plus favorables (4 et 8). Aucune solidification ne s'était alors produite spontanément, alors qu'elle est presque instantanée sous ultrasons, probablement à cause d'une longue durée d'ultrasons (60 s). Dans le cas contraire, notamment les essais avec un tube de volume intermédiaire (dont nous avons déjà mentionné le comportement particulier), la durée nécessaire à la cristallisation avec et sans ultrasons était proche et leur impact semble moins évident.

Puis, le temps d'induction, ainsi que son évolution en fonction des 4 mêmes facteurs que précédemment (volume, température, durée et puissance US) a été évalué.

6.2.3 Mesure du temps d'induction

Le temps d'induction correspond à l'écart temporel entre le début de l'impulsion ultrasonore et de l'apparition du cristal. En reprenant le schéma de la probabilité de cristallisation (figure 6.2), ce temps a été déterminé au cours d'une impulsion par la méthode présentée dans la figure 6.13.

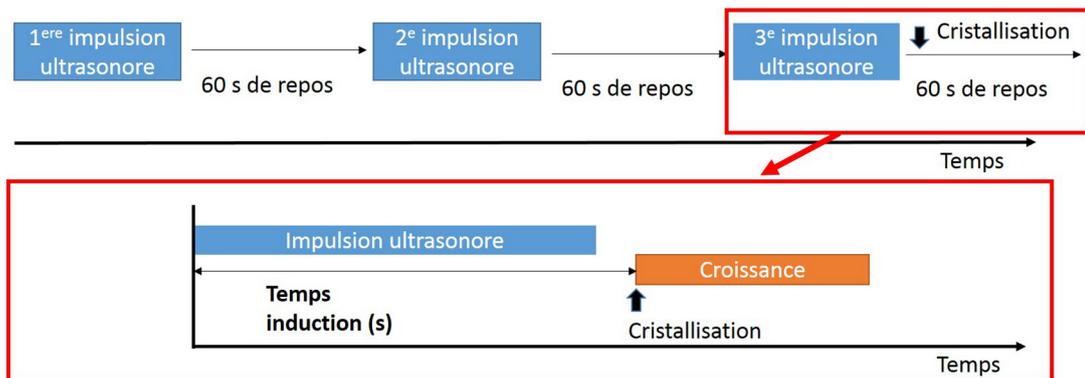


Figure 6.13 – Détermination du temps d'induction au cours de l'impulsion ultrasonore responsable de la cristallisation

Il permet ainsi d'évaluer le temps qui s'est écoulé entre le début de l'impulsion et l'apparition d'un cristal et il est d'autant plus court que la cristallisation apparaît rapidement. Il est ainsi complémentaire à la probabilité de cristallisation, qui évaluait le nombre d'impulsions nécessaire au déclenchement de la libération de l'énergie stockée. Ensemble, ces deux paramètres permettent de connaître l'énergie nécessaire à la cristallisation par ultrasons. Elle a ainsi pu être comparée à celle qu'il est possible de récupérer par la solidification. Pour cela, le temps d'induction en fonction des 4 facteurs a d'abord été mesuré, à commencer par le volume.

Pour illustrer une possible influence d'un autre facteur, chaque graphique a été présenté en trois exemplaires. En plus d'une représentation standard des valeurs, les différents graphes intègrent une représentation sous forme de boîtes à moustache, déjà présentée dans la figure 3.9, pour mieux visualiser leur répartition. Les "boîtes" intègrent ainsi 50 % des valeurs, équitablement réparties autour de la médiane (trait horizontal) et la moyenne y est également représentée par un symbole carré ouvert (□).

6.2.3.1 Influence du volume des tubes

L'évolution du temps d'induction pour différents volumes et le lien avec les autres facteurs sont présentés dans la figure 6.14. Les valeurs minimales de ce facteur sont

indiquées en bleu, puis en vert pour les valeurs intermédiaires et en rouge pour les valeurs maximales. Dans cette figure, ainsi que les suivantes, les points sont distribués horizontalement de manière aléatoire pour permettre une meilleure lisibilité.

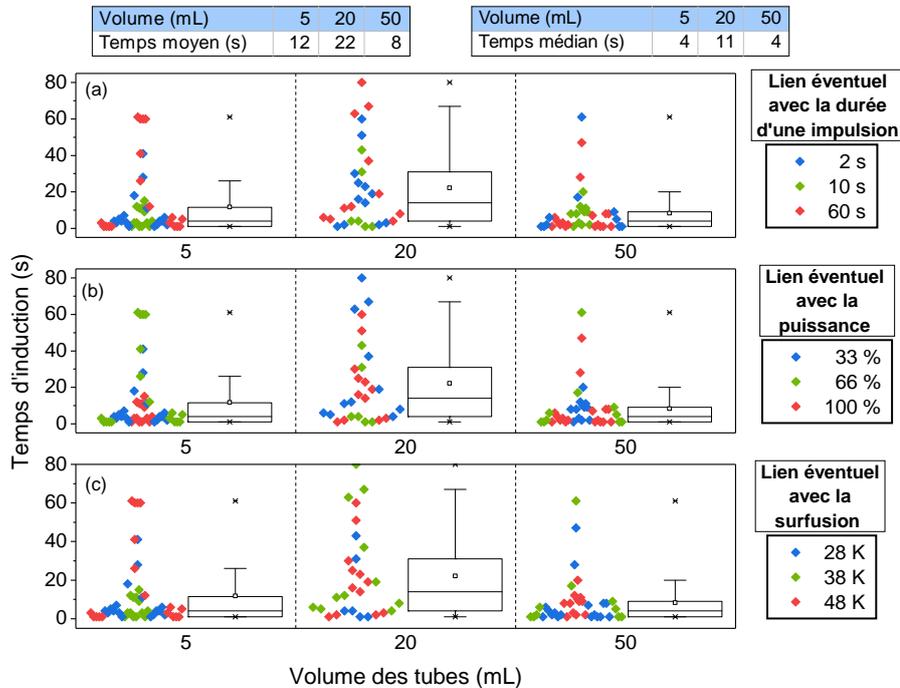


Figure 6.14 – Temps d'induction en fonction du volume, en considérant d'éventuels liens avec les autres facteurs

Il peut être constaté que le tube de volume intermédiaire est moins favorable à la formation du solide, comme cela avait déjà été vu avec la probabilité de cristallisation. Par ailleurs, les points sont moins dispersés pour un volume de 50 mL, avec une moyenne plus faible, ce qui semblerait indiquer l'apparition plus rapide d'une cristallisation après le début d'une impulsion. Ce comportement ressemble à celui obtenu par un maintien du degré de surfusion constant en l'absence d'ultrasons, décrit par Adachi *et al.* [38] où le temps d'induction diminue avec l'augmentation du volume. Il peut être envisagé qu'un plus grand volume présenterait davantage de sites de nucléation, ce qui augmenterait le taux de nucléation (nombre de germes critiques formés par unité de temps et de volume) et réduirait le temps nécessaire à la formation de ce germe critique. Cependant, le comportement différent du volume intermédiaire, rend cette hypothèse difficile à vérifier.

6.2.3.2 Influence de la durée de l'impulsion ultrasonore

Cette durée des ultrasons est un facteur important de la cristallisation, comme cela avait été vu plus tôt. Son impact sur le temps d'induction a ensuite été évalué, et les résultats représentés dans la figure 6.15.

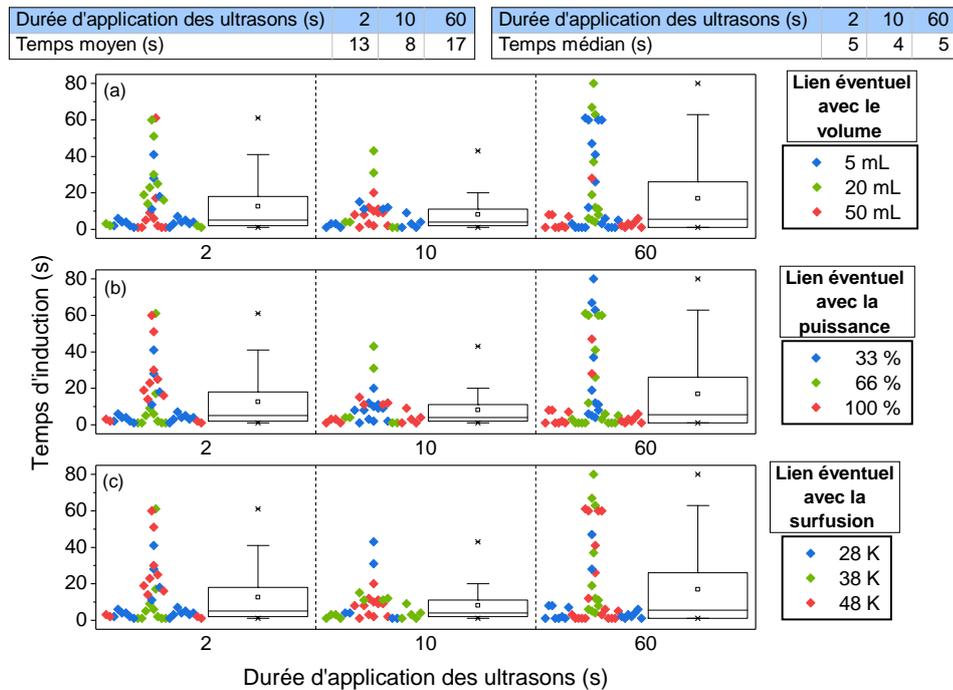


Figure 6.15 – Temps d'induction en fonction de la durée d'une impulsion ultrasonore, en considérant d'éventuels liens avec les autres facteurs

Ces résultats nous montrent d'abord que la cristallisation n'apparaît pas forcément pendant l'impulsion ultrasonore. En effet, une impulsion de 2 secondes n'entraînera pas immédiatement la solidification (15 % de solidifications pendant ces 2 secondes). Puis, on observe que des impulsions ultrasonores plus longues permettent davantage l'apparition de la cristallisation. Ainsi, la solidification s'est produite majoritairement pendant les ultrasons lorsqu'ils étaient appliqués pendant 10 secondes (75 % des valeurs), jusqu'à 92 % lorsque l'impulsion durait 60 secondes.

Nous voyons aussi que pour une durée de 2 s, une majorité des temps d'induction plus longs correspondent à une seule configuration d'essai, réalisé avec un volume intermédiaire (symboles verts sur la figure 6.15 (a)) dont l'effet était déjà décrit dans la section précédente. Ce comportement se répète pour les deux autres durées d'ultrasons (10 et 60 s), où les essais avec un temps d'induction plus élevé correspondent généralement à ce même symbole vert. Ce résultat pourrait être influencé

par le tube lui-même, sans que des différences n'aient clairement pu être observées (annexe C).

6.2.3.3 Influence de la puissance ultrasonore

L'impact de l'énergie des ultrasons sur le temps d'induction se caractérise aussi par leur puissance. L'évolution de ce temps d'apparition du cristal en fonction de la puissance est illustrée dans la figure 6.16.

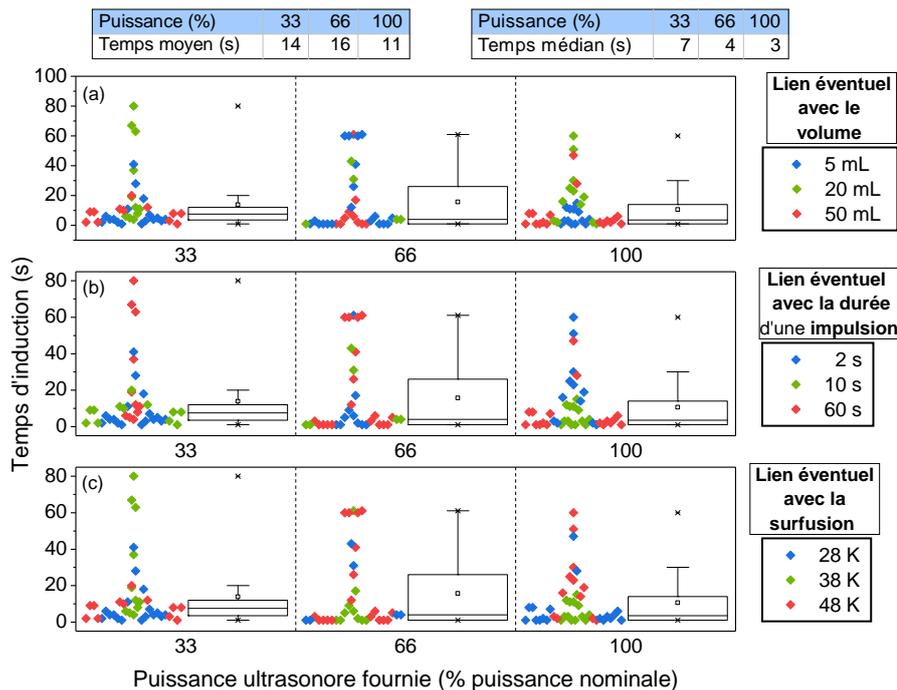


Figure 6.16 – Temps d'induction en fonction de la puissance, en considérant d'éventuels liens avec les autres facteurs

En première observation, la puissance des ondes ultrasonores a un impact, sans qu'il soit significatif. La figure 6.16 (b) devient intéressante puisqu'elle considère également le temps d'ultrasons, donc l'énergie fournie au système. Plus précisément, on peut regarder les symboles de couleur rouge qui correspond à une longue durée d'application des ultrasons (60 s). Le temps d'induction semble alors diminuer avec l'augmentation de la puissance nominale des ultrasons. En effet, le temps d'induction moyen pour cette durée de 60 s est de 28 s ; 19 s et 7 s pour des puissances respectives de 33 ; 66 et 100 %. Cette tendance ressemble aux résultats de Seo *et al.* [165], pour des conditions relativement proches (60 s d'ultrasons entre 1 et 3 W, échantillon de 16 g surfondu entre 38 et 68 °C, $w_{AS} = 0,53$). Nous pourrions donc conclure que les

ultrasons doivent être appliqués pendant un temps assez long pour que l'impact de la puissance soit plus visible.

6.2.3.4 Influence du degré de surfusion

Un dernier facteur d'impact est la surfusion du matériau, dont l'influence sur le temps d'induction est présentée dans la figure 6.17.

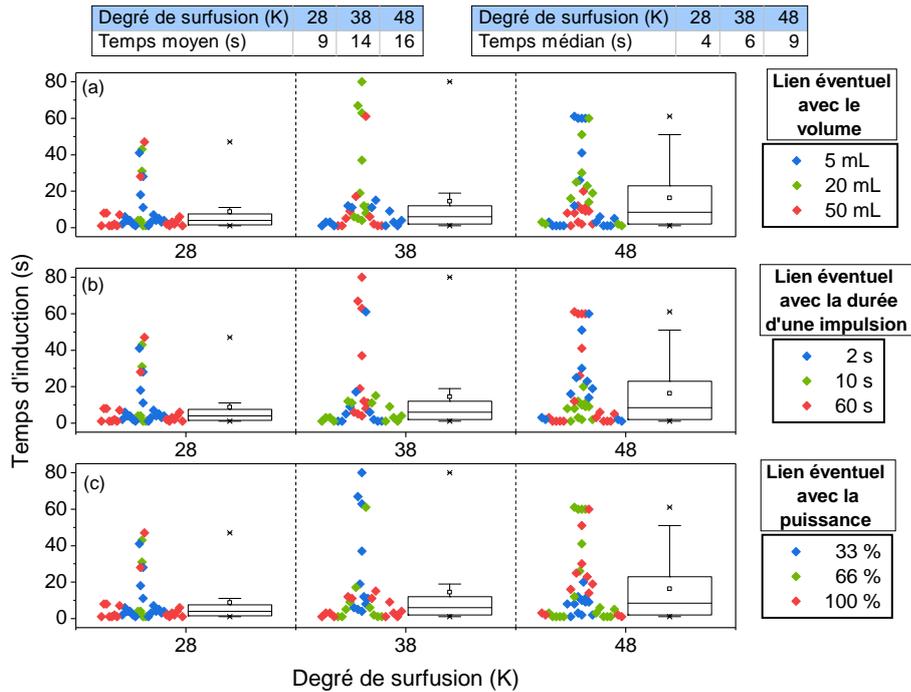


Figure 6.17 – Temps d'induction en fonction de la surfusion, en considérant d'éventuels liens avec les autres facteurs

Le temps d'induction semble augmenter avec l'accroissement du degré de surfusion, comme il est plus facile de le visualiser à l'aide de la boîte à moustache. En effet, sa valeur moyenne passe de 9 s ($\Delta T = 28$ K) à 14 s ($\Delta T = 38$ K) et atteint finalement 16 s à une grande surfusion ($\Delta T = 48$ K). Il semblerait donc que l'agrégation des molécules soit plus lent à grande surfusion. Notre hypothèse est que l'AST serait plus visqueux à plus basse température (10 °C). Sa viscosité dynamique, dont les valeurs sont présentées dans la figure 2.11, augmente ainsi de 50 % entre 28 et 38 K de surfusion, passant approximativement de 0,030 à 0,045 Pa.s. Cette augmentation de la viscosité pourrait alors limiter l'attachement des molécules entre elles au cours d'une impulsion ultrasonore, ce qui ralentirait la formation d'un germe de taille critique capable d'initier la cristallisation. Cette taille n'a cependant pas pu être déterminée, à cause de l'incertitude sur la tension de surface liquide/solide (voir section 2.3.1.3).

Le temps passé sous ultrasons (nombre de cycles et temps d'induction pour le cycle en cours) a pu être mesuré pour les différents essais. Cela a permis de déterminer que la puissance qui est absorbée par le tube peut être intégrée sur cette durée pour calculer l'énergie cumulée nécessaire à la cristallisation.

6.2.4 Détermination de l'énergie nécessaire à la cristallisation

Après avoir déterminé la probabilité de solidification et le temps d'induction pour différents facteurs, leur combinaison va nous permettre d'évaluer l'énergie à fournir pour la cristallisation. Pour la calculer, il a d'abord fallu déterminer la puissance volumique $P_{US,V}$ (W.mL⁻¹) absorbée dans le tube, donnée dans l'équation 6.3

$$P_{US,V} = \frac{P_{US,fournie} \times P_{calorimetrie}}{V_{eau}} \quad (6.3)$$

avec $P_{US,fournie}$ la puissance fournie par le générateur (33 ; 66 ou 100 % de la puissance nominale, indiquée par le tableau 6.1). $P_{calorimetrie}$ est la puissance mesurée par calorimétrie (section 4.3, figure 4.6) d'une valeur de 0,15 ; 0,46 et 1,3 % de cette puissance fournie, respectivement pour des volumes d'eau V_{eau} d'environ 3,5 ; 10,5 et 26 mL (le détail des masses est donné dans l'annexe A. Il a en effet été considéré que les propriétés thermiques de l'AST ($m \times C_p = 3,6 \text{ J.K}^{-1}$) étaient proches de celles de l'eau ($m \times C_p = 4,18 \text{ J.K}^{-1}$).

Une fois la puissance volumique obtenue, elle a été multipliée par le temps passé sous ultrasons pour déterminer l'énergie volumique absorbée par le tube $E_{C,V}$ (J.mL⁻¹) nécessaire à la cristallisation. Celle-ci est calculée à partir du temps passé sous ultrasons lors des impulsions précédentes, auquel s'ajoute le temps d'induction $\Delta t_{C,US}$ (si la cristallisation se produit pendant une impulsion), comme énoncé dans l'équation 6.4

$$E_{C,V} = P_{US,V} \times ((\text{Nombre d'impulsions} - 1) \times \text{Durée d'une impulsion} + \Delta t_{C,US}) \quad (6.4)$$

Nous avons ainsi obtenu l'énergie volumique nécessaire à la cristallisation que nous avons représentée dans la figure 6.18 sous forme de trois séries d'histogrammes (chacun des tubes a sa propre calibration donc une puissance reçue différente).

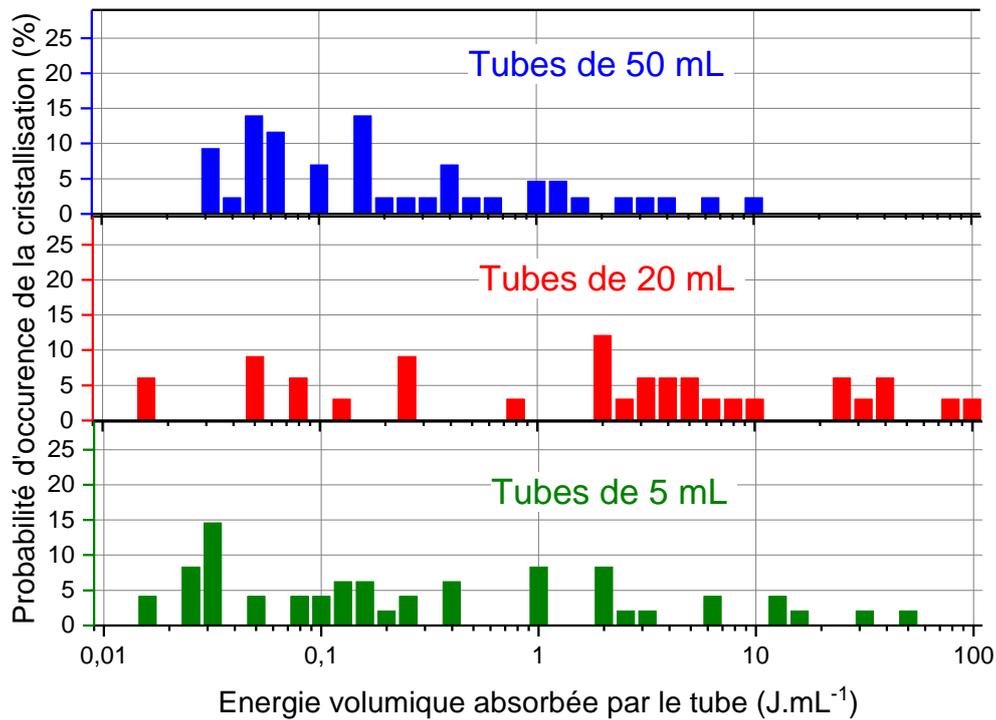


Figure 6.18 – Mesure de l'énergie volumique nécessaire à la cristallisation, pour 3 volumes de tube. Un certain nombre d'essais (12 pour un volume de 20 mL et 3 pour 50 mL) n'ont pas cristallisé après 100 impulsions et n'ont pas été considérés

L'énergie volumique nécessaire à la cristallisation était variable en fonction des tubes. Il a déjà été constaté que le tube intermédiaire (20 mL) était moins favorable à la cristallisation. On peut voir que la quantité maximale d'énergie qu'il fallait fournir à ce tube est plus élevée que les deux autres (100 J.mL^{-1}) et dépend essentiellement d'une plus faible probabilité de cristallisation. D'autre part, les essais menés avec ce tube présentent à de nombreuses reprises l'absence de cristallisation (nombre de cycles " > 100 " dans la figure 6.6). Pour ces essais, le nombre de cycles, le temps d'induction ainsi que l'énergie nécessaire à leur cristallisation sont inconnus. Les résultats des essais pour ce volume de tube ont été considérés comme peu représentatifs d'une énergie nécessaire. Il semble surtout nécessaire d'identifier l'origine de cette différence (annexe C) pour le développement d'une application de déclenchement de la cristallisation.

L'objectif était ensuite de savoir quelle énergie ultrasonore serait nécessaire pour arriver à cette cristallisation. L'apport en énergie pour faire fondre le matériau (considérée comme un surplus) et l'extraction de l'énergie (propre au système) n'ont pas

été considérés ici. L'énergie volumique nécessaire à la cristallisation par ultrasons a été convertie en énergie massique à partir d'une masse volumique de $1,25 \text{ g.cm}^3$ (équation 2.6) et comparée à la quantité de chaleur latente libérée par la solidification du matériau. Il a été mesuré dans le tableau 5.2 que la fraction solide nécessaire à la recalescence (remontée en température du matériau) était de 40 et 50 % pour une température de déclenchement de la cristallisation respectivement à 30 et 20 °C. Plus de 50 % du matériau pouvait alors libérer sa chaleur latente (autour de 213 J.g^{-1}) à la température du liquidus. Cette énergie libérée, par unité de volume, représentait alors plus de 100 J.g^{-1} .

Elle a ensuite été comparée à l'énergie volumique nécessaire à la cristallisation, généralement située entre $0,01$ et 1 J.g^{-1} (80 % des cristallisations) pour une température comprise entre 10 et 30 °C. Cette énergie fournie par ultrasons est ainsi négligeable dans une majorité de cas en comparaison de l'énergie qu'il est possible de récupérer. Pour les 20 % restants, l'énergie nécessaire était au maximum de 10 J.mL^{-1} (environ 8 J.g^{-1}) pour les tubes de grand volume, et de 40 J.mL^{-1} (environ 32 J.g^{-1}) pour les tubes de petit volume. Bien que plus proche, cette énergie reste quand même inférieure à l'énergie qui peut être libérée, ce qui montre l'intérêt de l'utilisation des ultrasons comme moyen de déclenchement. Cependant, cette demande en énergie est plus importante pour le tube de volume intermédiaire, et une compréhension de l'origine de ce comportement reste nécessaire. Après l'analyse du phénomène de cristallisation et de l'énergie volumique nécessaire, la croissance du front solide et son possible impact sur la libération de chaleur latente ont été étudiés.

6.2.5 Mesure de la vitesse de croissance du front solide

La manière dont progressait le solide a ainsi été analysée. Pour cela, une première approche a été de mesurer la vitesse de croissance du front solide, qui pourrait être liée à l'extraction de l'énergie stockée selon Dietz *et al.* [190]. Il serait en effet possible que le matériau doive solidifier plus vite pour compenser une extraction rapide de l'énergie et ainsi maintenir la température au liquidus constante. Pour déterminer cette vitesse, la procédure décrite dans la section 4.5, sera reprise. Nous distinguerons alors trois cas : celle de la croissance totalement sous ultrasons, partiellement sous ultrasons, ou sans ultrasons. En reprenant les schémas donnés précédemment (figures 6.2 et 6.13), ces 3 cas sont illustrés dans la figure 6.19.

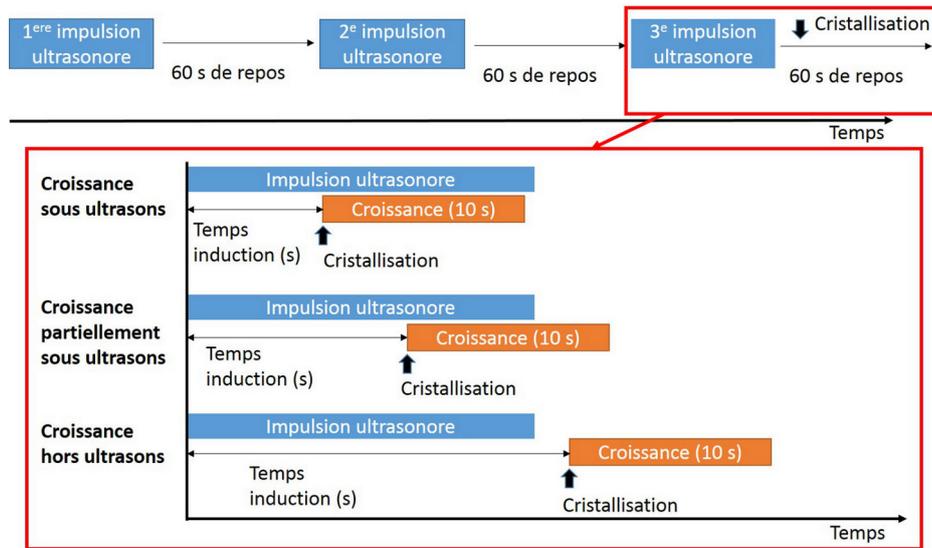


Figure 6.19 – Schéma de la méthode de mesure de la vitesse de croissance, pour les 3 cas

De plus, il semblerait que les ultrasons (qui viennent du bas) puissent perturber la progression du cristal, qui se fait généralement du haut (au niveau de la surface libre) vers le bas. En effet, ces ultrasons progressent dans le sens opposé et pourraient influencer la croissance du front solide, la rendant ainsi moins homogène. Un tel phénomène est illustré sur la figure 6.20, avec les données brutes (points noirs) et l'approximation linéaire en bleue, plus généralement appropriée à une croissance sans ultrasons (*cf.* figure 4.10). Les tirets rouges sur les images symbolisent la ligne selon laquelle la hauteur du front solide est calculée.

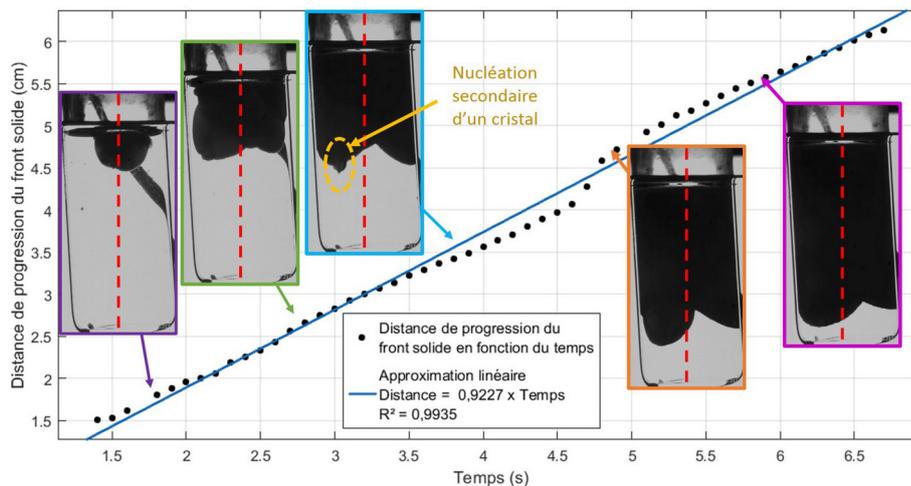


Figure 6.20 – Progression du front solide sous ultrasons et images associées (tube de grand volume)

Les ultrasons semblent aussi avoir d'autres effets, comme l'érosion de cristaux qui entraînerait une nucléation secondaire (indiquée en jaune) et pourrait perturber notre analyse. En effet, lorsque ce nouveau cristal atteint la zone d'étude (tirets rouges), cela provoque un saut de la hauteur du front de cristallisation. La progression de ce front solide apparaît comme moins homogène sous ultrasons, ce qui rend l'approximation linéaire moins précise. En effet, les coefficients de détermination R^2 étaient compris entre 0,95 et 0,995 avec ultrasons (et entre 0,995 et 1 sans ultrasons, voir section 4.5). Ces valeurs ont toutefois été considérées dans la suite de l'analyse.

6.2.5.1 Influence de la durée de l'impulsion ultrasonore

Nous avons ainsi observé que les ultrasons avaient un impact sur la vitesse de progression du front solide. Un premier facteur considéré est la durée de l'impulsion ultrasonore, qui est directement liée à une croissance avec ou sans ultrasons, comme illustré sur la figure 6.21, sans distinction par rapport aux autres facteurs (surfusion, volume et puissance de l'impulsion ultrasonore).

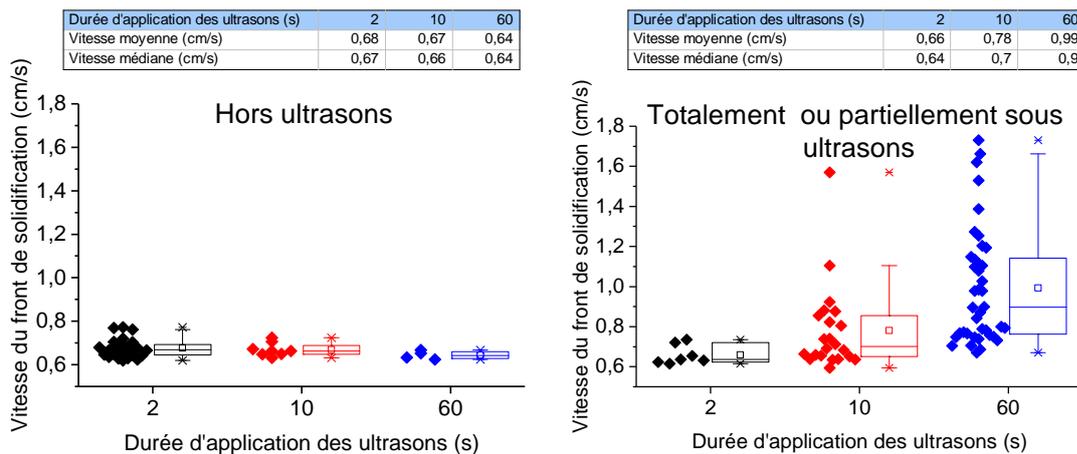


Figure 6.21 – Vitesse de croissance en fonction de la durée des ultrasons en cas (a) d'absence ou (b) de présence totale ou partielle d'ultrasons

En effet, quand la solidification se produit hors ultrasons (temps d'induction > durée d'impulsion ultrasonore), la vitesse de croissance est relativement proche dans les trois cas. Sa moyenne vaut environ $0,67 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui est cohérent avec l'état de l'art, dont la valeur est généralement comprise entre $0,6$ et $0,7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [191].

Lorsqu'une partie de la croissance se passe sous ultrasons, elle est généralement plus rapide, d'autant plus que les ultrasons sont présents pendant toute la durée de la croissance. En effet, environ 10 secondes étaient nécessaires pour parcourir la hauteur

de MCP liquide, qui était proche des deux tiers de la hauteur totale (soit environ 6,6 cm). Si les ultrasons ne durent que 2 secondes, le reste de la croissance (8 des 10 secondes) se passe sans ultrasons, et la vitesse reste proche des valeurs précédentes (0,66 cm.s⁻¹). Si les ultrasons durent 10 secondes, la vitesse de croissance est plus importante, avec une moyenne de 0,8 cm.s⁻¹. Une plus grande part de la croissance se passerait alors sous ultrasons. La croissance dans la hauteur (environ 6,6 cm) a pu même se faire totalement sous ultrasons lorsque le temps d'induction était inférieur à 2 s. Lorsque cette durée était de 60 s, les ultrasons étaient généralement présents pendant toute la croissance. La progression du front solide a alors été plus rapide, avec une vitesse moyenne autour de 1 cm.s⁻¹.

Les ultrasons ont donc un effet important sur la vitesse de croissance. Nous pouvons supposer que par un "brassage" du liquide, ils améliorent les échanges thermiques à l'interface AST-quartz. Ils pourraient aussi venir éroder les dendrites primaire, comme nous l'avions présenté dans la figure 2.23. Les fragments se retrouveraient alors dans le liquide surfondu, et pourraient agir comme support d'une cristallisation secondaire, comme celle repérée par un contour jaune (figure 6.20).

6.2.5.2 Influence du volume des tubes

Nous avons ensuite étudié l'effet d'échelle sur la croissance du solide. Les résultats sont présentés dans la figure 6.22. Ceux-ci ont été séparés en trois catégories, déjà introduites dans la figure 6.19 (croissance hors ultrasons, partiellement sous ultrasons) sans distinction par rapport aux autres facteurs (surfusion, durée et puissance de l'impulsion ultrasonore).

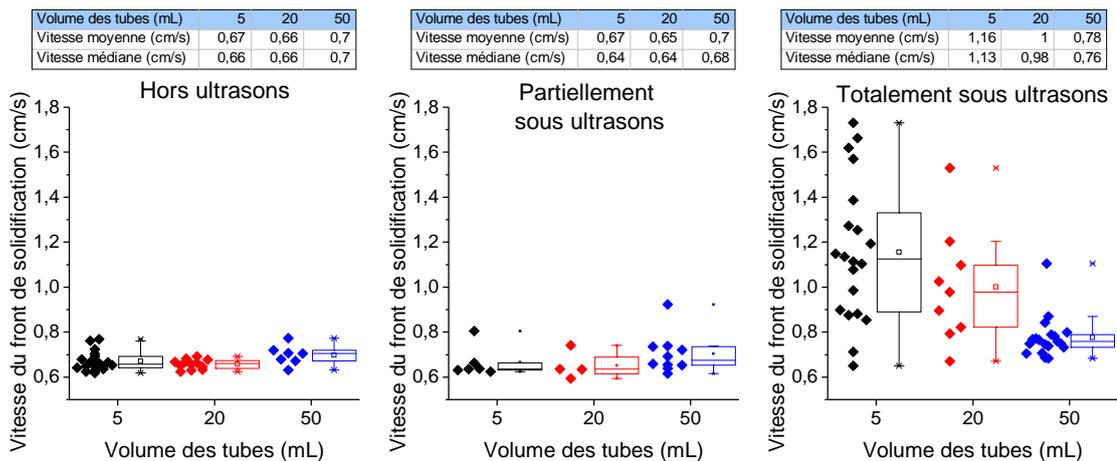


Figure 6.22 – Vitesse de croissance en fonction du volume pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons

Que ce soit pour une croissance hors ou partiellement sous ultrasons, la taille des boîtes à moustache ne permet pas de conclure de l'influence du volume sur la vitesse de cristallisation. En effet, la valeur moyenne est relativement stable autour de $0,67 \text{ cm.s}^{-1}$ pour des volumes de 5 et 20 mL et $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$ pour 50 mL.

Pour une croissance totalement sous ultrasons, le résultat est complètement différent. La croissance est alors plus rapide, surtout lorsqu'on diminue le volume, alors que la valeur moyenne pour un volume important reste presque inchangée. En effet, la vitesse de croissance moyenne est de $0,78 \text{ cm.s}^{-1}$ pour un grand volume, et atteint 1 puis $1,16 \text{ cm.s}^{-1}$ au fur et à mesure que le volume est diminué. Le diamètre a donc un impact majeur sur la vitesse du changement de phase. Cela s'expliquerait par une plus grande proximité des parois pour le tube de petit volume, qui permet une extraction plus rapide de l'énergie. Le solide aurait alors besoin de progresser plus vite pour maintenir le matériau à la température du liquidus.

6.2.5.3 Influence de la puissance ultrasonore

L'évolution de la vitesse de croissance pour les trois valeurs de puissance (33 ; 66 et 100 % de la puissance nominale) est donnée dans la figure 6.23, sans distinction par rapport aux autres facteurs (sursaturation, volume et durée de l'impulsion ultrasonore).

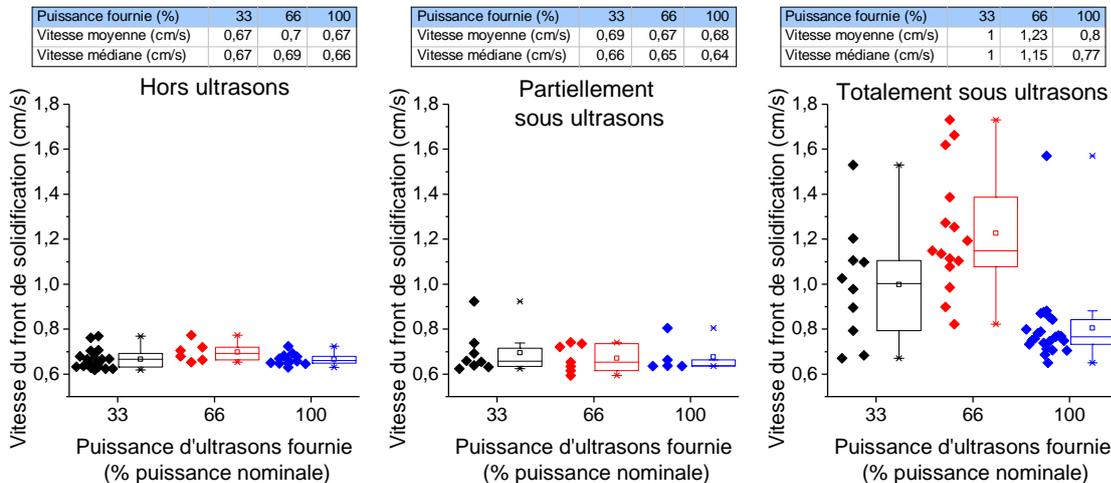


Figure 6.23 – Vitesse de croissance en fonction de la puissance pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons

Lorsque la solidification se passe sans ultrasons ou partiellement sous ultrasons, la vitesse de croissance moyenne est stable entre $0,67$ et $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$, indépendamment de la puissance. Totalement sous ultrasons, la vitesse moyenne du front de solidification vaut respectivement 1 ; 1,23 et $0,8 \text{ cm.s}^{-1}$ pour les trois puissances d'ultrasons. Cette

variation n'est pas monotone avec une variation de puissance mais elle semble plutôt liée à la variation des autres facteurs précédemment cités (durée d'ultrasons, degré de surfusion, volume). Il a donc été considéré que son impact n'était pas prédominant sur la vitesse de croissance. Enfin, l'impact du dernier facteur, à savoir le degré de surfusion, sur cette vitesse de cristallisation a été analysé.

6.2.5.4 Influence du degré de surfusion

L'influence de la température du MCP sur sa vitesse de croissance a également été étudiée, et le résultat est illustré dans la figure 6.24, sans distinction par rapport aux autres facteurs (volume, durée et puissance de l'impulsion ultrasonore).

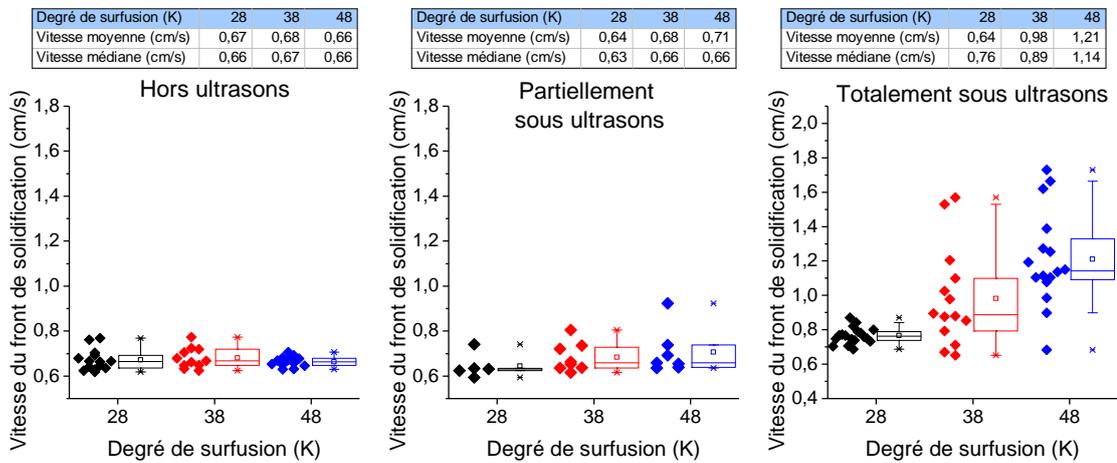


Figure 6.24 – Vitesse de croissance en fonction du degré de surfusion pour une croissance (a) hors ultrasons ; (b) partiellement ou (c) totalement sous ultrasons

Hors ultrasons, le degré de surfusion ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse de croissance du solide. Lorsqu'elle se passe partiellement sous ultrasons, un degré de surfusion plus important accélère la croissance du front solide. En effet, la moyenne est de 0,64 cm.s⁻¹ à faible surfusion ($\Delta T = 28$ °C), et augmente jusqu'à 0,68 voire 0,70 cm.s⁻¹ pour des degrés de surfusion respectivement de 38 et 48 °C.

Mais cet effet est surtout majoré quand la croissance se fait totalement sous ultrasons, avec des vitesses moyennes de 0,64 ; 0,98 et 1,21 cm.s⁻¹ pour des degrés de surfusion respectifs de 28 ; 38 et 48 °C. Cette évolution pourrait avoir deux origines. D'une part, lorsque le degré de surfusion est plus important, une plus grande fraction doit être cristallisée pour la recalescence, comme cela a été montré dans le tableau 5.2, ce qui entraînerait une propagation plus rapide du cristal. D'autre part, l'eau de la cuve est aussi à température plus basse (pour rappel, $T_{eau} \approx T_{AST} = T_{liquidus} - \Delta T$). Si

les ultrasons accélèrent les échanges thermiques, il semble logique que ces échanges et que l'extraction de l'énergie soient encore accrus pour une température extérieure plus basse. Ce phénomène pourrait modifier la stabilisation de la vitesse de croissance présentée dans la littérature lorsque le degré de surfusion dépassait 20 °C, comme cela avait été montré dans la figure 2.27. Pour s'en convaincre, les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs de Munakata *et al.* [191] et de Ohachi *et al.* [143]. Les valeurs moyennes ont été déterminées pour chaque condition de température, et représentées dans la figure 6.25, accompagnées d'une barre d'erreur correspondant à une incertitude de 3σ . Étant donné que le volume avait aussi un impact, seules les mesures sur un tube de 5 mL ont été représentées. La tendance pourrait alors avoir été accentuée par une durée d'ultrasons croissante avec l'augmentation du degré de surfusion. Les incertitudes correspondent à $\pm 3\sigma$.

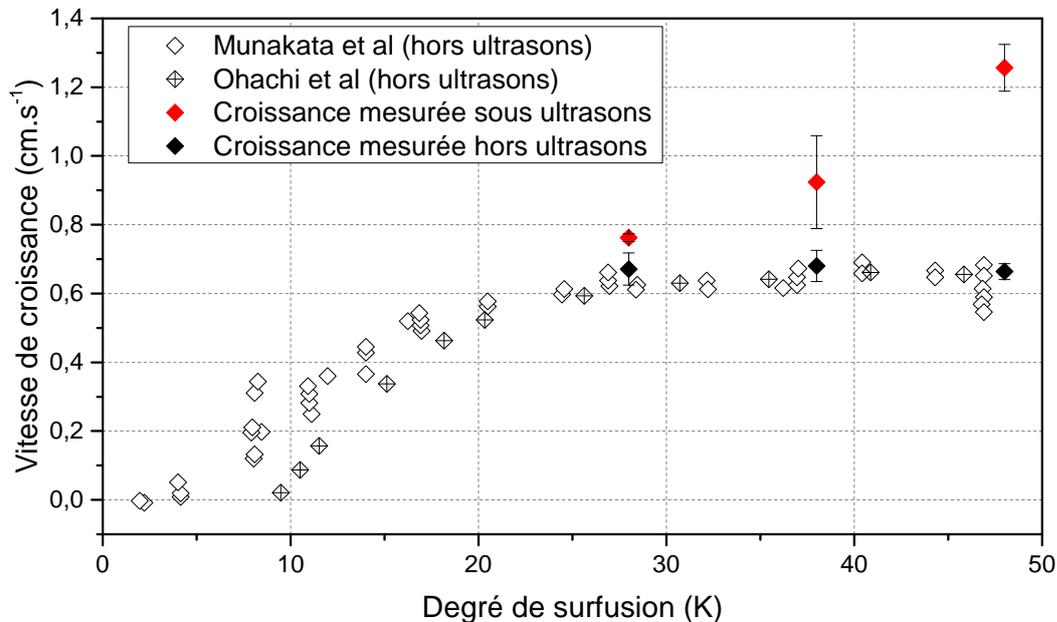


Figure 6.25 – Comparaison de vitesses de croissance mesurées avec ou sans ultrasons avec les valeurs adaptées de Munakata *et al.* [191] et Ohachi *et al.* [143].

On observe alors, pour les données de la littérature une stabilisation de la vitesse de solidification autour de $0,67 \text{ cm.s}^{-1}$ pour un échantillon de concentration $w_{AS} = 0,55$. Cette propriété se répète entre les auteurs et semble être intrinsèque du matériau. Elle pourrait en revanche dépendre de sa capacité à extraire l'énergie libérée à l'interface solide-liquide. Nous voyons effectivement que cette stabilisation ne semble pas se produire sous ultrasons. En effet, la vitesse de croissance du solide semble augmenter dans la continuité des valeurs obtenues par Munakata *et al.* pour des faibles surfu-

sions (ΔT entre 0 et 20 °C). Si ce comportement pouvait être vérifié avec des essais réalisés dans les mêmes conditions, il pourrait être conclu que la surfusion aurait une influence majeure sur la vitesse de croissance du solide et éventuellement sur la libération de l'énergie d'autant plus lorsqu'elle se fait sous ultrasons. L'impact de ces différents facteurs sur les différents aspects de la cristallisation a ensuite été résumé.

6.2.6 Synthèse de l'impact des différents facteurs

Grâce aux essais définis dans le plan d'expérience, il a été possible d'étudier la manière dont la cristallisation pouvait être influencée par une variation de chacune des conditions expérimentales. Les différentes observations qui ont été faites ont été résumées dans le tableau 6.3, selon 3 dénominations (pas d'impact, impact modéré ou fort) en fonction de l'évolution obtenue avec la variation du facteur.

Tableau 6.3 – Impact des paramètres du plan d'expérience sur différents résultats. Impact fort : variation monotone du résultat avec augmentation du facteur. Impact modéré : variation du résultat. Impact faible : pas de variation du résultat

Influence sur \ Facteur	Volume	Puissance US	Temps US	Degré de surfusion
La probabilité de cristallisation	Impact modéré	Pas d'impact	Impact fort	Pas d'impact
Le temps d'induction	Impact modéré	Impact modéré	Pas d'impact	Impact fort
La vitesse de solidification	Impact fort	Impact modéré	Impact fort	Impact fort

Il a d'abord été constaté au cours de ces essais que la probabilité d'apparition de la cristallisation était favorisée par une longue durée d'ultrasons. Il n'a toutefois pas été possible, au cours de nos essais, de voir son impact sur le temps d'induction. Il peut aussi être constaté que le volume avait un impact modéré sur la probabilité de cristallisation et le temps d'induction. En effet, ce paramètre semblait davantage lié à un changement de tube qu'à un changement de volume, avec un comportement clairement différent pour le volume intermédiaire. Cependant, l'analyse de l'état de surface des différents tubes n'a pas permis de mettre en évidence d'éventuelles différences entre ces tubes (annexe C). Il aurait également été intéressant de voir la répétabilité de ce comportement sur un autre lot de même volume. L'influence de l'état de surface devra en tout cas ne pas être négligé dans le développement de ce type d'expériences, dès lors qu'il semble avoir un impact sur la cristallisation.

L'apparition de la cristallisation ne semble pas avoir été influencée par une variation de puissance absorbée par le matériau entre 0,045 W (33 % de 0,15 W) et 1,3 W, appliquée entre 2 et 60 s. Il est possible que cet intervalle de puissance ne soit pas

adapté à l'observation d'une variation dans le processus de cristallisation, ou que la puissance ne soit pas appliquée assez longtemps pour avoir un effet significatif. Cette puissance est notamment différente de celle de Seo *et al.* [165] qui avaient mesuré une évolution du comportement (augmentation de la probabilité de cristallisation, diminution du temps d'induction) lorsque la puissance appliquée pendant 60 s passait de 1 à 3 W. Au vu de ces résultats, il serait donc préférable d'utiliser des ultrasons à faible puissance pendant de longues impulsions, afin de favoriser la cristallisation en minimisant la dépense d'énergie.

Concernant le degré de surfusion, nos essais n'ont pas permis de mettre en évidence son influence sur la probabilité de cristallisation. D'autre part, le temps d'induction semble être augmenté avec une élévation du degré de surfusion, probablement liée à une viscosité plus importante. Ce résultat est toutefois différent de l'état de l'art [165], et le comportement observé pourrait nécessiter davantage d'essais pour être confirmé.

Une fois la cristallisation déclenchée, sa progression est accentuée sous ultrasons, d'autant plus que leur durée d'application est longue. Le volume a une influence notable sur la vitesse de solidification sous ultrasons, où la progression du front solide était d'autant plus rapide que le volume était réduit. Pour des développements futurs, le choix d'un volume étroit serait donc plus favorable à une libération rapide de l'énergie. Un plus grand degré de surfusion augmente aussi la vitesse de cristallisation. En effet, une fraction plus importante du matériau doit être cristallisée pour que la chaleur latente permette la recalescence du matériau (remontée jusqu'au liquidus), comme cela a été calculé dans le tableau 5.2. Dans le cas des ultrasons, l'extraction pourrait aussi être plus intense, ce qui permettrait une libération de la chaleur plus importante lors du plateau isotherme. Il devient nécessaire, pour le développement d'une application, de trouver un compromis entre facilité de déclenchement, pertes sensibles et délai de libération de la chaleur latente.

Cette augmentation de la vitesse de cristallisation, mesurée par la caméra, n'a pu se produire qu'à proximité des parois, et masquer le comportement au cœur du matériau. À l'instar du chapitre 5, l'impact des ultrasons sur l'évolution de la durée de solidification a été mesuré. Les résultats, qui n'ont pas permis de conclure sur cet aspect, sont présentés dans l'annexe E.

D'autres conditions expérimentales pourraient aussi avoir un impact, comme la concentration en eau, la durée de chauffe ou de refroidissement (12 minutes ici). Elles n'ont pas été étudiées en détail dans ces travaux.

6.3 Conclusion sur le déclenchement de la cristallisation

Pour conclure, les ultrasons semblent être une méthode efficace pour déclencher la cristallisation de l'AST surfondu à température ambiante. L'influence de 4 paramètres différents (degré de surfusion, volume, puissance et durée d'ultrasons) a été évaluée. La cristallisation a pu être obtenue de manière répétée dès la première impulsion ultrasonore pour une durée de 60 s, avec deux volumes de tubes différents. De plus, certaines conditions (faible température, petit volume) peuvent aussi accélérer la progression du front de cristallisation en présence d'ultrasons.

D'autres atouts de ces ultrasons ont aussi été observés comme une possible dissolution d'un agrégat de sel anhydre par une agitation mécanique du liquide surfondu. L'évolution de ce comportement n'a pas pu être étudiée en détail au cours de ces travaux, mais cette analyse deviendrait intéressante dans le cadre du développement d'une future application. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes limités à une étude préliminaire du vieillissement d'un échantillon. Les résultats sont présentés dans le chapitre 7, et l'effet d'un ajout d'eau a été analysé.

7 Étude du vieillissement par cycles thermiques

7.1	Méthode d'étude du vieillissement	173
7.1.1	Préparation des échantillons macroencapsulés	173
7.1.2	Aspect visuel préalable aux essais de vieillissement	176
7.1.3	Choix d'une méthode de vieillissement par cycles thermiques	177
7.2	Vieillissement d'échantillons de deux compositions	179
7.2.1	Vieillissement d'échantillons bruts (AST60%)	179
7.2.2	Effet d'un ajout d'eau sur le vieillissement	188
7.2.3	Discussion sur l'origine du vieillissement : Aspect visuel final .	191
7.3	Conclusion sur le vieillissement de l'AST	193

L'acétate de sodium trihydraté (AST) a une susceptibilité au vieillissement qui a été décrite dans la section 2.4. La chaleur latente libérée par sa solidification pourrait perdre un tiers de sa valeur après 300 cycles, comme illustré dans la figure 2.31. Différentes solutions ont été évoquées pour atténuer ce vieillissement. Parmi elles, l'ajout d'eau est une alternative intéressante, puisqu'elle favoriserait le maintien en surfusion à basse température (le matériau ne solidifiait plus spontanément, voir section 3.4.2.2). De plus, cet ajout d'eau devrait limiter le vieillissement d'après le "principe d'excédent d'eau" (*extra water principle* en anglais) défini par Furbo *et al.* [205]. Kong *et al.* [66] ont ainsi constaté une stabilisation de la chaleur latente sur 130 jours passés en surfusion lorsque la concentration en eau augmentait de 40 % massique ($w_{AS} = 0,60$) à 46 % massique ($w_{AS} = 0,54$). Cependant, une étude comparable n'existe pas à notre connaissance pour un vieillissement par cycles thermiques. Seuls Dannemand *et al.* [91, 92] ont montré que le vieillissement subsistait après un ajout d'eau ($w_{AS} = 0,565$) sans que cela n'ait été comparé avec un cas sans ajout d'eau.

Nous avons cherché à faire cette comparaison dans ce chapitre, d'abord en mesurant l'évolution des propriétés au cours des cycles thermiques pour l'AST brut, puis en la comparant à celle d'un échantillon comportant un ajout d'eau.

7.1 Méthode d'étude du vieillissement

7.1.1 Préparation des échantillons macroencapsulés

7.1.1.1 Remplissage de briquettes avec l'AST

L'équipement utilisé pour cette étude est le Banc Fluxmétrique (BF), développé au LGCgE, qui a déjà été présenté dans la section 3.1.3. Ce banc permet de mesurer précisément la chaleur latente grâce à la présence de fluxmètres et de thermocouples sur l'ensemble des surfaces. Parmi ces fluxmètres, ceux des faces gauches et droites représentent environ 96,5 % du flux total mesuré. Pour cette raison, seules les évolutions du flux mesuré sur ces deux faces ont été représentées sur certaines figures, bien que les flux mesurés sur l'ensemble des parois aient été comptabilisés dans les calculs.

Ce banc peut accueillir des briquettes d'un volume de 250 mL, soit environ 350 g d'AST. Avec ce volume plus important que celui de la DSC (jusqu'à 40 mg) ou le calorimètre (jusqu'à 12,5 g), il était possible d'étudier un comportement plus proche d'une application dont le volume était généralement supérieur au litre, comme présenté dans la section 1.2.2. Trois échantillons d'AST ont été préparés dans cette étude, avec un surplus de 50 g (environ 400 g au total) pour prévenir les problèmes de remplissage éventuels :

- un échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) pour étudier le comportement en vieillissement à cette concentration. Il sera nommé "premier échantillon d'AST60%" dans la suite de ce chapitre ;
- Un autre échantillon, également de concentration brute, pour étudier la répétabilité de ce phénomène, qui sera nommé second échantillon AST60% ;
- un échantillon avec une concentration plus forte en eau, avec un objectif $w_{AS} = 0,54$ (jugée la plus stable par Kong *et al.* [66]) pour voir son influence sur l'évolution des propriétés de stockage. Cet échantillon sera, quant à lui, nommé AST54%.

Sur l'AST54%, nous avons réalisé un essai, et d'autres seront nécessaires. Ces trois échantillons sont issus de la même référence (Acétate de Sodium Trihydraté, Sigma Aldrich, BioXtra, pureté de 99 %) que précédemment (section 3.1 ; 5.1.1 et 6.1.1.1) mais provenant de deux autres lots d'AST. Comme cela a été décrit dans la section 3.4.2.1,

une masse d'environ 400 g a été prélevée dans un des lots et chauffée à 70 °C jusqu'à sa fusion pour préparer l'AST54%. Puis, une masse de 45 g d'eau dé-ionisée a été ajoutée pour atteindre la concentration souhaitée ($w_{AS} = 0,54$). La fusion du matériau a pu générer de l'évaporation, et la concentration mesurée était finalement de $w_{AS} = 0,577$. Une fois préparés au CEA Liten (Grenoble), ces 3 échantillons ont été transportés sous forme solide jusqu'au LGCgE (Béthune) où se trouvait le banc fluxmétrique. Arrivés à destination, entre 330 et 360 g ont été prélevés dans chaque échantillon, fondus et transvasés sous forme liquide dans les briquettes en PMMA.

7.1.1.2 Chute de la chaleur latente à la première fusion d'AST60%

En ce qui concerne les échantillons d'AST60%, cette première fusion a causé une chute de la chaleur latente. En effet, comme le montrait le diagramme de phase (figure 2.6), un échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) subit une transformation péritectique avec la formation de sel anhydre (précipité blanc) et d'eau dès la première chauffe. L'acétate de sodium anhydre, plus dense, va tomber au fond du récipient, alors que l'eau se retrouve dans la partie supérieure. Il serait possible que ce comportement complique la remise en contact des espèces, notamment lorsque la hauteur caractéristique de l'échantillon augmente. Il a ainsi été montré dans la figure 2.34 [206] que ce gradient de concentration était plus important dans la hauteur pour un récipient de 8 cm de haut que pour d'autres récipients plus petits (4 ou 5 cm). Ce phénomène se poursuit au fur et à mesure des fusions mais s'atténue avec la diminution du volume d'AST capable de se dissocier. Il augmente ainsi les volumes respectifs de sel anhydre et de surplus d'eau, comme illustré dans la figure 7.1. Le volume de matériau sous forme trihydraté serait de moins en moins important dans ce cas, ce qui diminuerait la capacité du volume global à stocker et libérer de la chaleur latente.

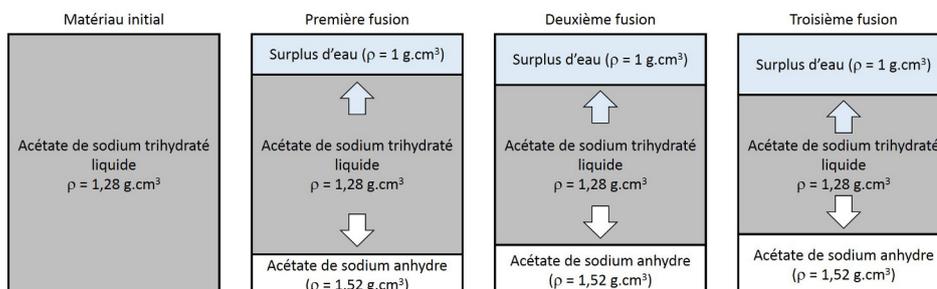


Figure 7.1 – Schéma de principe du vieillissement de l'acétate de sodium trihydraté au cours des cycles de fusion - solidification

Cette perte de chaleur latente de fusion provoquée par le premier changement de phase, qui se stabilise ensuite, est illustrée dans la figure 7.2 à l'aide de différents essais réalisés en DSC.

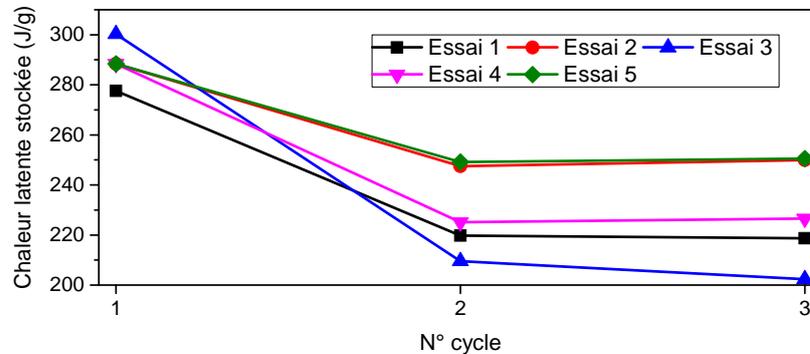


Figure 7.2 – Évolution de la chaleur latente entre la première fusion d'un échantillon brut d'acétate de sodium trihydraté et les fusions suivantes, mesurée en DSC (36 mg, 5 °C.min⁻¹ à la chauffe)

La mesure en DSC montre que la chaleur latente diminue approximativement de 290 à 230 J.g⁻¹ (-21 %) entre la première fusion et les suivantes. Dans le BF, cette première chute de la chaleur latente se passe avant la mise en place de l'échantillon et n'a pas pu être mesurée. La chaleur latente qui est déterminée lors du premier cycle de notre série est donc sous-estimée par rapport à celle du matériau dans son état initial. Cette valeur a cependant servi de référence (nommée "valeur initiale") pour mesurer l'évolution de la chaleur latente de fusion par l'application de cycles thermiques. Dans l'AST54%, l'eau en surplus devrait venir compenser cette chute, selon le "principe d'excédent d'eau" selon Furbo *et al.* [205].

7.1.1.3 Mise en place des échantillons dans le banc fluxmétrique

Pour illustrer la mise en place de la briquette, nous nous sommes basés sur celle de l'AST54%. Après sa première fusion et son transvasement dans la briquette en PMMA, cet échantillon a été refroidi à température ambiante. Des cristaux se sont alors formés en suspension dans le matériau surfondu, comme présenté dans la figure 7.3 (a). Après une seconde fusion de l'échantillon pour dissoudre ces cristaux, l'échantillon a été refroidi. Il est alors resté en surfusion (figure 7.3 (b)) pendant 4 heures sans que la formation de ces cristaux n'ait été observée. L'échantillon a ensuite été secoué manuellement, ce qui a entraîné sa solidification comme le montre la figure 7.3 (c). Une fois solide (figure 7.3 (d)), l'échantillon a été placé dans le BF (figure 7.3 (e)), et les essais ont été lancés.

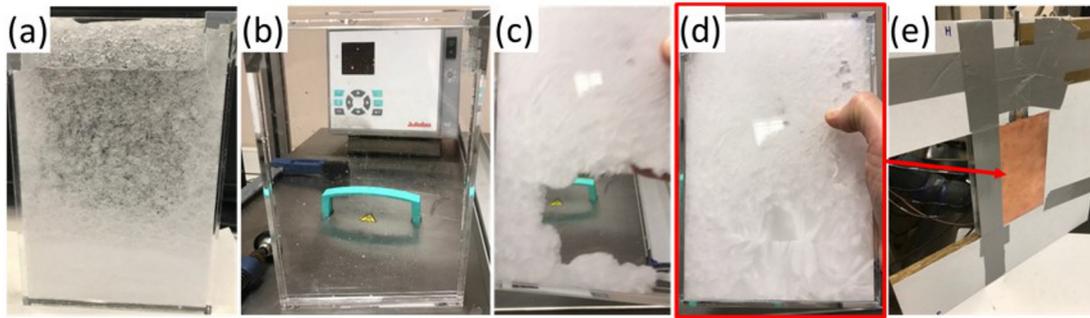


Figure 7.3 – (a) Présence de cristaux en suspension lors du premier refroidissement. (b) Nouvelle fusion et surfusion stable de l'échantillon. (c) Solidification de l'échantillon après l'avoir secoué jusqu'à arriver à (d) un échantillon solide, mis en place dans (e) le BF. Les dimensions extérieures de la briquette étaient $21 \times 14 \times 1,8 \text{ cm}^3$ (Hauteur×largeur×profondeur) avec une épaisseur de 0,4 cm.

Le même procédé de mise en surfusion de l'échantillon avant sa mise en place dans le BF a été reproduit pour l'AST60%. On rappelle que, avant de nous servir dans les essais de vieillissement, ces échantillons (AST54% et deuxième échantillon d'AST60%) avaient été utilisés préalablement pour déterminer les propriétés thermophysiques (une vingtaine de cycles préliminaires) décrits dans la section 3.3.1 et 3.4.2.2. Cela avait été possible car, après avoir préparé l'échantillon d'AST54%, le matériau surfondu semblait homogène, comme cela apparaît dans la figure 7.3 (b). Suite à ces cycles préliminaires, l'apparence du matériau était différente, ce qui a été détaillé dans la section suivante.

7.1.2 Aspect visuel préalable aux essais de vieillissement

Une fois cette vingtaine de cycles effectuée, la briquette d'AST54% a été sortie du BF et des cristaux d'acétate de sodium anhydre apparaissaient alors au fond de celle-ci (figure 7.4 (b)) comme ils apparaissaient pour le premier échantillon d'AST60% (figure 7.4 (a)) après la première fusion, comme décrit précédemment.

La ségrégation d'acétate de sodium anhydre sur les deux échantillons pourrait être due à un vieillissement préliminaire. Cependant, il pourrait aussi représenter un surplus d'acétate de sodium après l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans la briquette. On rappelle que, dans les premiers cycles préliminaires, l'AST54% restait surfondu, ce qui a nécessité un déclenchement de la solidification par ensemencement avec une baguette de soudure en cuivre. 12 cycles de fusion/solidification avaient ensuite été effectués pour mesurer les propriétés. Suite à l'introduction de cette baguette de soudure, une perte de masse d'environ 7,1 g (1,9 % de la masse totale) a été constatée. Cette perte de masse peut s'expliquer d'abord par un débordement

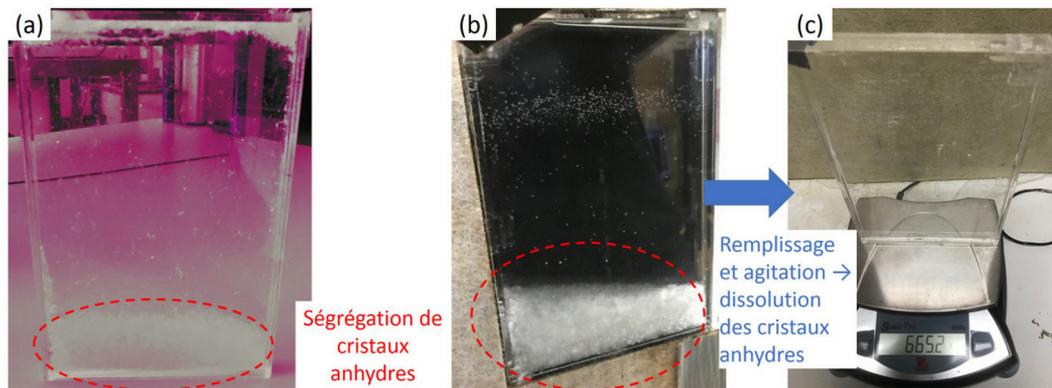


Figure 7.4 – Formation d'un agrégat de sel anhydre dans l'échantillon (a) d'AST60% après sa première fusion (les couleurs ont été modifiées pour accentuer le contraste), (b) d'AST54% après les essais préliminaires et (c) ce même AST54% après remplissage, avant sa remise en place dans le BF pour les essais de vieillissement

ment du contenant de l'AST lors de l'introduction de la baguette, mais aussi par une évaporation de l'eau à travers le trou qui permettait le passage de cette baguette. Cette évaporation aurait entraîné la formation d'un surplus d'acétate de sodium anhydre qui aurait ségrégué au fond du récipient.

L'origine de cette ségrégation préliminaire, à savoir un réel vieillissement ou dû à une évaporation ponctuelle, n'a pas pu être vérifiée que par le même examen visuel à la fin des essais. La masse correspondante (7,1 g) a donc été rajoutée dans l'AST54% à partir de la préparation initiale ($w_{AS} = 0,577$) pour faire le complément et ne pas fausser les calculs qui font l'hypothèse d'une masse constante. Dans le cas contraire, le calcul de la chaleur latente aurait été basé sur une masse plus faible et la valeur obtenue aurait été réduite sans que cela ne soit lié à un quelconque vieillissement. Une fois la masse rajustée à son niveau initial, l'échantillon liquide a été agité, ce qui a permis de dissoudre l'agrégat qui n'apparaît plus sur la figure 7.4 (c). Il serait possible que le matériau ait été "restauré" dans son état initial, ce qui a été vérifié par la suite lors des essais de vieillissement.

7.1.3 Choix d'une méthode de vieillissement par cycles thermiques

Il serait possible d'étudier le vieillissement de l'AST selon différentes approches :

- par l'application de cycles thermiques entre une température haute et basse, impliquant un changement de phase (ici la fusion ↔ solidification) ;
- par le maintien de l'échantillon en surfusion à la température ambiante, sans déclencher la cristallisation ;
- par le maintien de l'échantillon à une température élevée.

Le vieillissement à température ambiante (en surfusion) avait déjà été caractérisé dans le cas de différents ajouts d'eau et comparée au cas d'un échantillon sans ajout [66]. Nous avons donc choisi d'appliquer des cycles thermiques pour évaluer la dégradation des propriétés avec ou sans ajout d'eau. Ces cycles sont en effet plus proches du comportement réel d'une application que le maintien à haute température. De plus, cette méthode est la plus couramment utilisée pour caractériser le vieillissement d'après Ferrer *et al* [198].

Pour imposer ces cycles thermiques, le BF est équipé de bains thermostatés qui permettent de contrôler la variation de température du matériau à changement de phase (MCP). De plus, la brique en PMMA n'a pas été agitée au cours d'une série de cycles thermiques, pour éviter de remettre en contact le sel anhydre et l'eau qui aurait pu s'être dissociés. D'après le diagramme de phase (figure 2.6), le dépassement de la température de 77 °C pourrait accentuer le vieillissement, puisque le matériau refroidirait selon un chemin différent. Un premier intervalle de température pour l'étude du vieillissement a été choisi entre 20 et 70 °C, pour rester inférieur à 77 °C. Cet intervalle de température permettait d'observer la fusion et la solidification au cours des cycles, donc de mesurer leur impact sur le vieillissement. En effet, le degré de surfusion était d'environ 15 °C pour une vitesse de refroidissement de 20 °C.h⁻¹, comme montré dans la figure 3.11. Cette vitesse correspondait au maximum de puissance des bains thermostatés et a été maintenue constante entre les différentes séries pour avoir un comportement répétable. D'autres cycles ont été menés avec une température de chauffe plus élevée (80 °C) pour étudier l'impact du dépassement de 77 °C. Cependant, cela n'a pas pu être vérifié dans nos essais, puisque le matériau chauffé à 80 °C ne solidifiait plus spontanément au refroidissement. Ces cycles ont toutefois mené à d'autres analyses sur l'aspect visuel de ce matériau, qui seront décrits à la fin de ce chapitre.

Entre chaque variation de température, un palier isotherme est imposé pour permettre la stabilisation des flux autour de 0 W. Cette valeur stable servait de ligne de base à la mesure de l'amplitude des pics endothermiques et exothermiques. La durée de ce maintien est d'environ 3 heures à haute température et 2 heures à basse température. La durée totale d'un cycle est de 8 heures, ce qui permettait d'effectuer près de 3 cycles par jour. Pour chaque fusion, la chaleur latente est calculée par la différence entre le flux total et l'énergie stockée sous forme de chaleur sensible. Ce calcul, déjà donné dans l'équation 3.2, est rappelé dans l'équation 7.1.

$$L = \iint_s \phi ds - \int_{20}^{T_F} C_{P,S}(T) dT - \int_{T_F}^{70} C_{P,L}(T) dT - \int_{20}^{70} C_{P,PMMA} dT \quad (7.1)$$

Avec ϕ la somme des flux mesurés sur les fluxmètres couvrant l'ensemble des parois de surface s . La chaleur spécifique peut être calculée par l'équation 3.3 pour le liquide, et par l'équation 3.4 pour le solide, pour une concentration w_{AS} comprise entre 0,543 et 0,603. La pertinence de l'utilisation d'équations de l'état de l'art pour décrire les propriétés, notamment les chaleurs spécifiques de notre matériau solide et liquide, a été étudiée dans la section 3.2.1. Pour cela, plusieurs cycles ont été appliqués à l'échantillon d'AST54% et au second échantillon d'AST60%. Ces cycles, ainsi que ceux effectués selon des conditions différentes, ont été séparés des cycles normaux de vieillissement. Leur chaleur latente a été représentée sur les graphes par des étoiles, pour les distinguer des valeurs obtenues selon un cycle identique. Par ailleurs, l'histoire thermique du premier cycle d'une série était inconnue et sa valeur a été exclue de l'analyse du vieillissement.

7.2 Vieillissement d'échantillons de deux compositions

7.2.1 Vieillissement d'échantillons bruts (AST60%)

Pour étudier le vieillissement de l'AST, nous avons commencé par mesurer l'évolution des propriétés dans deux échantillons différents, pour voir la répétabilité du comportement. Davantage de cycles ont ensuite été appliqués au second échantillon, pour voir leur impact sur le comportement du matériau.

7.2.1.1 Évolution de la chaleur latente sur un premier échantillon

L'essai appliqué sur ce premier échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$) comportait 35 rampes (3 semaines d'essai), qui se décomposent de la manière suivante :

- 4 cycles entre 20 et 70 °C, à une vitesse de refroidissement d'environ 20 °C.h⁻¹ ;
- 1 cycle entre 20 et 70 °C, à vitesse plus lente (2,5 °C.h⁻¹) ;
- 30 cycles entre 20 et 70 °C, avec une vitesse d'environ 20 °C.h⁻¹.

L'objectif du 5^e cycle était d'étudier l'évolution de la chaleur latente selon d'autres conditions. Les mesures ont été traitées différemment dans l'analyse, de même que le 6^e cycle (influencé par cet essai) et du 1^{er} cycle (dont l'histoire est inconnue).

Pour déterminer la chaleur latente à chaque cycle (à partir de l'équation 7.1) et suivre le vieillissement, les différentes températures de cristallisation ont d'abord été mesurées, selon la méthode décrite dans la figure 3.11 (a). La distribution des probabilités de cristallisation à chaque température est présentée dans la figure 7.5, en ne considérant ni le premier cycle, ni ceux précédemment cités (5 et 6).

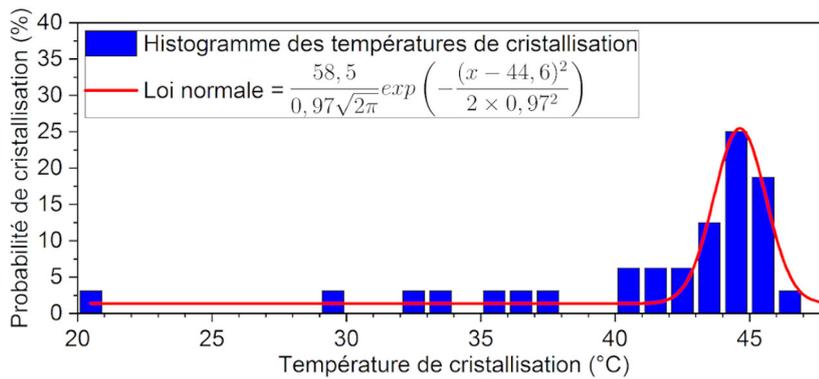


Figure 7.5 – Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour le premier échantillon d’AST60%

Nous voyons alors que la cristallisation ne se produit pas toujours à la même température, et que cette distribution peut être approximée par une loi de probabilité (loi normale). La moyenne de cette distribution $T_{C,moyenne}$ vaut 44,6 °C et l'écart type σ est d'environ 0,97 °C. Les températures de cristallisation plus faibles, à l'extérieur d'un intervalle $T_{C,moyenne} \pm 3\sigma$ ($T_C < 41,7$ °C) ont été considérées comme des points singuliers. Cela concerne 11 solidifications sur 32 (après exclusion des cycles 1 ; 5 ; 6) soit 34 % des cristallisations. Ces cristallisations à plus basse température va influencer la mesure, ce qui est particulièrement évident lorsqu'elles se sont produites à 20 °C comme c'est le cas du 34^e cycle de cette série, présenté dans la figure 7.6.

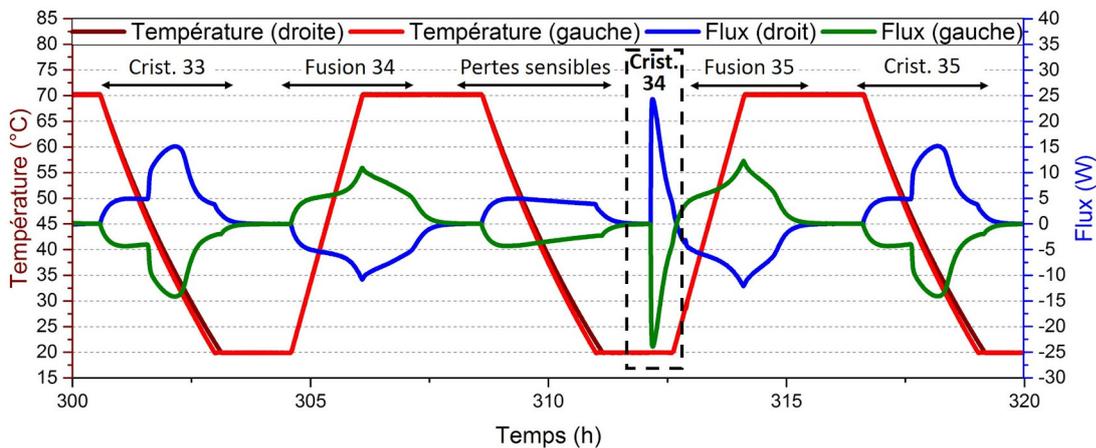


Figure 7.6 – Cristallisation particulière à 20 °C au 34^e cycle de la série. Crist : Cristallisation

Lors de cette 34^e solidification, le flux ne s'était pas stabilisé lorsque la température a recommencé à augmenter. L'énergie mesurée lors de cette solidification, ainsi qu'à la 35^e fusion, sera plus faible. En effet, il a été vu dans la figure 5.6 (a) qu'un

échantillon qui cristallisait en apparence en 10 s (croissance à 6 mm.s⁻¹ à 20 °C) avait besoin d'une centaine de secondes pour libérer sa chaleur latente, et plus de 150 s supplémentaires pour revenir à une température stable de 20 °C. Dès lors, le flux, qui est intégré entre deux bornes (figure 3.8) à une valeur stable autour 0 W, pourrait être modifié si le matériau n'a pas fini de refroidir à cœur. Ce matériau aurait alors besoin de moins d'énergie pour être réchauffé jusqu'à 70 °C, donc le flux total mesuré ϕ serait diminué. Cependant, le calcul (équation 7.1) intègre la variation de chaleur sensible de l'échantillon en fonction de la température des plaques, entre 20 et 70 °C. Cette chaleur sensible serait alors surévaluée, ce qui diminuerait la chaleur latente mesurée pour la 35^e fusion. Même s'il s'agit d'un cas extrême, il est possible que le retard à la cristallisation des points singuliers décale aussi la fin de la solidification et impacte la fusion suivante.

De plus, la solidification, plus rapide à plus basse surfusion, pourrait modifier les propriétés du matériau formé avec un plus grand nombre de porosités [100] et un arrangement cristallographique probablement différent. Cela entraînerait une différence de comportement à la fusion suivante. Ces différents phénomènes nous ont incités à considérer la fusion qui s'est produite après une cristallisation à basse température comme un point singulier.

Nous avons alors représenté l'évolution de la chaleur latente au cours des cycles dans la figure 7.7 (a). Nous avons différencié les points singuliers des autres fusions, dont la chaleur latente devrait correspondre au seul vieillissement. Même sans considérer ces points singuliers, la température de cristallisation restait différente pour chaque essai (entre approximativement 42 et 47 °C). Cette variation pourrait impacter la chaleur latente à la fusion suivante. Afin de s'affranchir de ces oscillations et obtenir une tendance, cette série de valeurs a été approximée par une loi de décroissance exponentielle (courbe en pointillés), dont la forme correspond à l'équation 7.2.

$$\frac{dN(x)}{dt} = -bN(x) \quad (7.2)$$

avec N la valeur de chaleur latente de fusion à chaque cycle x . La solution à cette équation serait alors de la forme de l'équation 7.3

$$N(x) = a \times \exp(-b \times x) + C \quad (7.3)$$

Cette solution sera donc utilisée pour approximer l'évolution de la chaleur latente au cours des cycles. Les températures de cristallisation correspondantes sont indiquées en dessous (figure 7.7 (b)) pour mettre en exergue le lien entre température

de cristallisation singulière (inférieures à la ligne en pointillé) et abaissement de la chaleur latente.

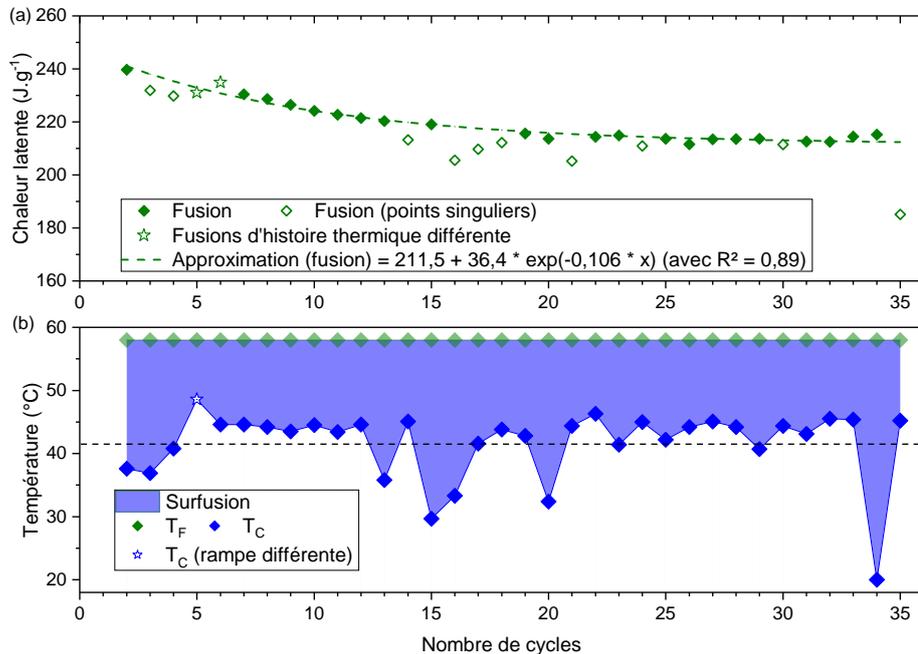


Figure 7.7 – Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 35 cycles d'un échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$). Les valeurs des cycles 5 et 6, d'histoire thermique différente, sont représentées par des étoiles et n'ont pas été utilisées pour la loi de décroissance exponentielle et l'analyse de vieillissement

Outre le 5^e cycle qui a été refroidi plus lentement (2,5 °C.h⁻¹) et a cristallisé à plus haute température, un certain nombre de points singuliers ($T_C < 41,7$ °C) peuvent être observés sur cette figure. L'écart de leurs températures de cristallisation avec celles des autres cycles semble s'accroître au fur et à mesure. Cet écart est relativement faible au début, avec une température de cristallisation d'environ 38 °C (degré de surfusion $\Delta T \approx 20$ °C) contre 45 °C en moyenne ($\Delta T \approx 13$ °C). Il augmente ensuite, puisque la température des points singuliers atteint 30 °C ($\Delta T = 28$ °C) pour la seconde dizaine de cycles voire 20 °C ($\Delta T = 38$ °C) pour le 34^e cycle. Cette diminution de la température de cristallisation pour les points singuliers impacte directement la chaleur latente, et pourrait être un indicateur de vieillissement. Cette hypothèse pourrait s'expliquer par la diminution du volume aux proportions stœchiométriques ($w_{AS} = 0,603$) au fur et à mesure des cycles (figure 7.1). La réduction du volume d'AST entraînerait la diminution du nombre de sites de nucléation potentiels et augmenterait, de ce fait, le degré de surfusion. Ce comportement rejoint les observations de Guion *et al.* [199] qui mentionnaient une augmentation du degré de surfusion au cours des cycles de

vieillissement de l'AST.

En ne considérant pas ces points singuliers, la chaleur latente de fusion au 2^e cycle (valeur initiale) est d'environ 240 J.g⁻¹, ce qui est dans l'ordre de grandeur de l'état de l'art (équation 2.5 [98]). Dans les premiers cycles du vieillissement, cette chaleur latente diminue, puis se stabilise autour de 215 J.g⁻¹ après une vingtaine de cycles. Cette analyse a ensuite été reproduite avec un second échantillon d'AST60%, pour étudier la répétabilité du phénomène.

7.2.1.2 Répétition des cycles avec un second échantillon

Ce nouvel échantillon a subi, avant l'étude du vieillissement, une quinzaine de fusions et de solidifications, ceci pour connaître ses propriétés thermophysiques (section 3.3.1). Ces cycles étaient réalisés selon des vitesses de refroidissement variables, ce qui a pu impacter le degré de surfusion, ainsi que la chaleur latente de fusion, et leur impact sur le vieillissement du matériau n'a pas été considéré.

Pour cet échantillon, l'évolution de la chaleur latente relative au vieillissement a été étudiée sur 30 cycles, avec des conditions d'essais proches de celles du premier échantillon. La distribution des températures de cristallisation au cours des cycles est présentée dans la figure 7.8.

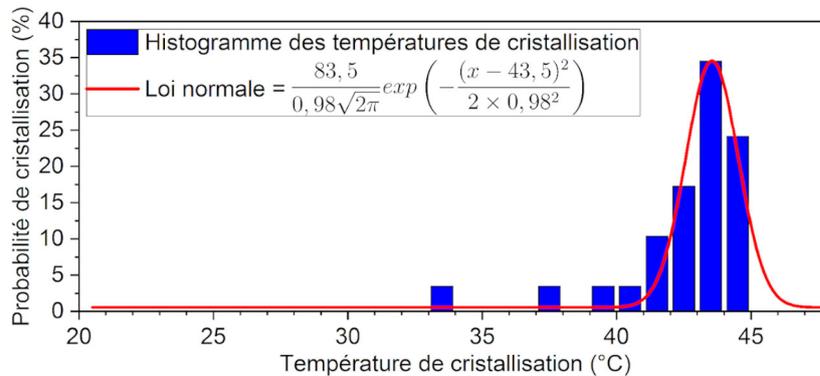


Figure 7.8 – Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour le deuxième échantillon d'AST60%. Les 15 cycles préliminaires, ainsi que le premier cycle de la série, n'ont pas été considérés

De la même manière que pour le premier échantillon, une loi de probabilité a été utilisée pour décrire ce comportement. La température de cristallisation moyenne (43,5 °C) est plus faible que pour le premier échantillon, et l'écart-type est de 0,98 °C. Dans cette série, 4 cycles sur 29 (en excluant le premier cycle, d'histoire thermique inconnue) présentent une température de cristallisation inférieure à 40,6 °C et seront considérées comme des points singuliers. Cela correspond à 13,5 % des cycles, une

valeur plus faible que pour le premier échantillon (35 % des cycles). Ces écarts pourraient s'expliquer par une légère différence dans la composition entre les deux échantillons, *ie.* la concentration plus ou moins importante d'une impureté, qui pourrait servir d'agent nucléant et aurait une incidence directe sur cette température de cristallisation, comme détaillé dans la section 2.3.2.2.

Les valeurs des 15 cycles préliminaires, d'histoire thermique différente, ont été symbolisées par des étoiles dans la figure 7.9. L'évolution de la chaleur latente et de la température de cristallisation obtenues sont présentées pour les cycles 17 à 45, après exclusion du premier cycle de la série de vieillissement (cycle 16). Les températures de cristallisation singulières correspondent aux valeurs inférieures à la limite en pointillé (40,6 °C sur la figure 7.9 (b)).

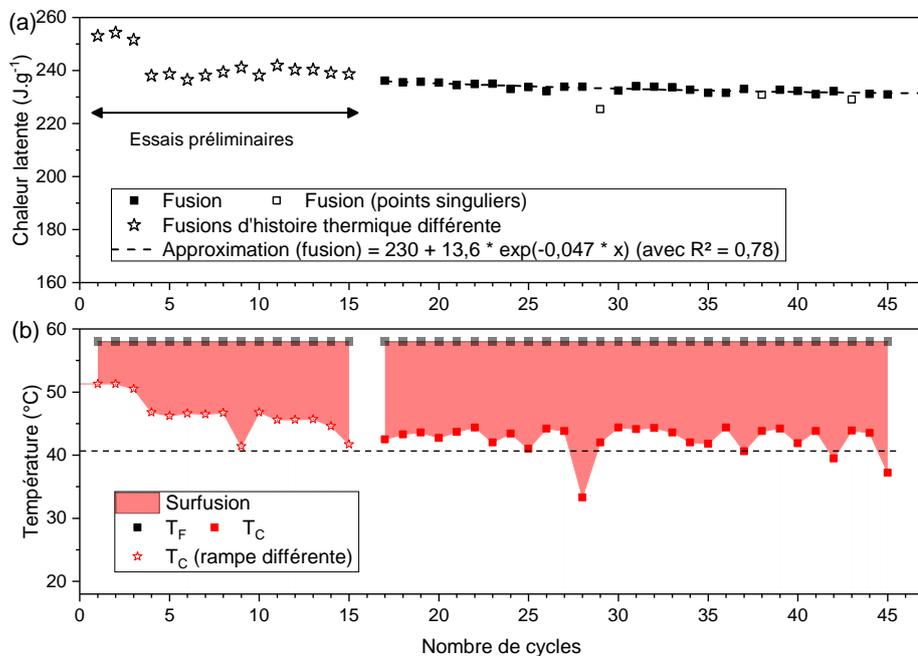


Figure 7.9 – Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 45 cycles d'un deuxième échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$)

Sur cette figure, les 15 essais préliminaires (le 16^e était le premier de la série et n'a pas été considéré) sont réalisés selon des rampes différentes et pourraient entraîner un vieillissement avec la chute de la chaleur latente de fusion (255 → 240 J.g⁻¹). Cependant, la variation de la rampe a entraîné un changement de la température de cristallisation (voir section 3.3.1), ce qui rend le résultat difficilement exploitable. Notre analyse s'est limitée aux cycles 17 à 45, avec une vitesse de refroidissement homogène entre eux (20 °C.min⁻¹).

À nouveau, la température de cristallisation plus faible des points singuliers (cycles 28 ; 37 ; 42 ; 45) entraîne une libération de chaleur latente plus faible. Quand on ne considère pas ces comportements singuliers, la chaleur latente de fusion semble stable et est comprise entre 230 et 235 J.g⁻¹. On peut alors considérer que la dégradation importante de la chaleur latente, observée au début des cycles avec le premier échantillon, s'est produite pendant les cycles préliminaires. Comme auparavant, ce comportement a été approximé par une décroissance exponentielle.

Les résultats obtenus sur les deux échantillons ont ensuite été comparés dans la figure 7.10. Pour le second échantillon, les cycles préliminaires ont été inclus dans la numérotation pour tenir compte de leur effet sur le vieillissement et permettre une comparaison entre les échantillons. De plus, nous avons borné cette analyse aux cristallisations "cohérentes" pour ne pas surcharger l'affichage des résultats.

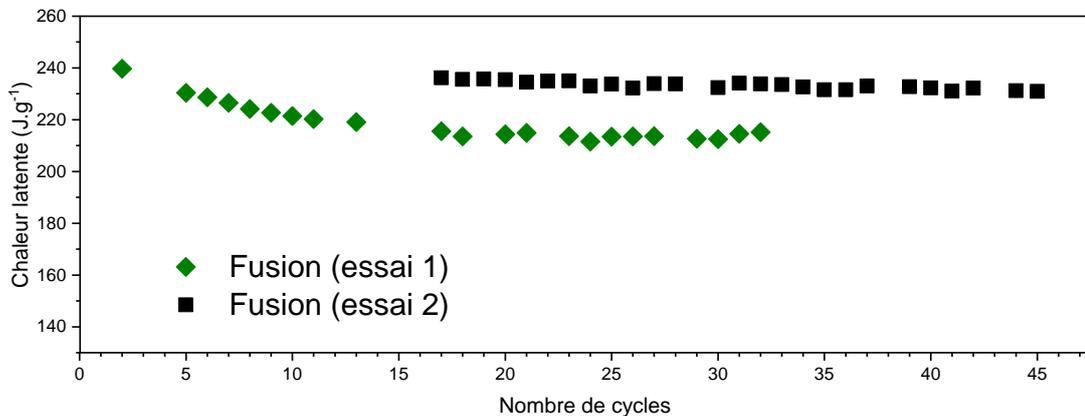


Figure 7.10 – Comparaison de l'évolution de la chaleur latente au cours des cycles entre deux échantillons de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$)

Après environ 15-20 cycles, le vieillissement semble s'atténuer pour les deux échantillons, avec une chaleur latente presque constante entre les cycles. L'écart entre les deux courbes (symboles verts et noirs) est d'environ 20 J.g⁻¹ soit moins de 10 %. Cette différence pourrait avoir différentes origines, comme la préparation de l'échantillon ou une différence dans la composition et elle a été considérée comme une incertitude de mesure. Pour vérifier cette atténuation, l'étude de l'évolution de la chaleur latente s'est poursuivie avec davantage de cycles sur le second échantillon.

7.2.1.3 Continuité du vieillissement avec des cycles supplémentaires

Une nouvelle série de cycles de fusions - solidifications a été effectuée sur le second échantillon pour vérifier cette stabilisation sur davantage de cycles. Ces deux séries ont été entrecoupées de 13 cycles qui ont pu avoir une influence sur le vieillissement

mais ils n'ont pas été analysés à cause d'un problème de régulation des bains qui a été corrigé ensuite. Cette seconde série présente plusieurs cycles de fusion - solidification (12 cycles en excluant le premier dont l'histoire thermique est influencée par les cycles précédents). Elle a été réalisée avec des conditions d'essais identiques aux premières, avec une température comprise entre 20 et 70 °C et une vitesse de refroidissement de 20 °C.h⁻¹. Nous avons commencé par mesurer la température de cristallisation, ce qui a donné la courbe présentée dans la figure 7.11.

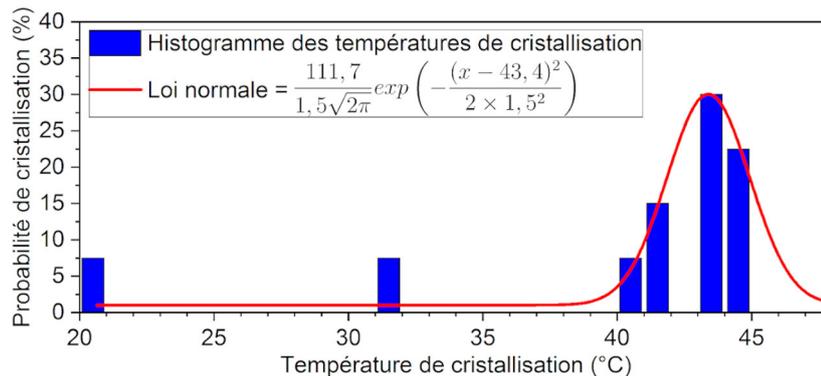


Figure 7.11 – Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour la suite des cycles sur le deuxième échantillon d'AST60%

La moyenne des températures de cristallisation est de 43,4 °C, ce qui est proche de la précédente série de cycles sur ce second échantillon (43,5 °C). L'écart type est toutefois plus élevé (environ 1,5 °C). Deux cristallisations (sur un total de 12, après exclusion du premier cycle) se sont produites à une température inférieure à 39 °C et ont été considérées comme des points singuliers. L'écart de ces températures de cristallisation singulière semble toutefois plus important que pour la première série, puisque l'une des cristallisations s'est produite à 20 °C ($\Delta T = 38$ °C) alors que la température minimale était de 33 °C ($\Delta T = 25$ °C, figure 7.8) lors de la série précédente. Cela rejoint l'hypothèse que l'accroissement du degré de surfusion pourrait être un possible indicateur du vieillissement du matériau, déjà évoquée pour le premier échantillon d'AST60% testé.

La figure 7.9 a ensuite été prolongée avec l'ajout des chaleurs latentes relatives à ces nouveaux cycles pour aboutir à la figure 7.12. Les cycles intermédiaires ont été pris en compte dans la numérotation (15 cycles au début, et 13 cycles entre les deux séries), bien que leurs valeurs de chaleur latente n'aient pas été présentées pour une meilleure compréhension. Les températures de cristallisation inférieures à la ligne en pointillé (figure 7.12 (b)) ont été considérées comme singulières.

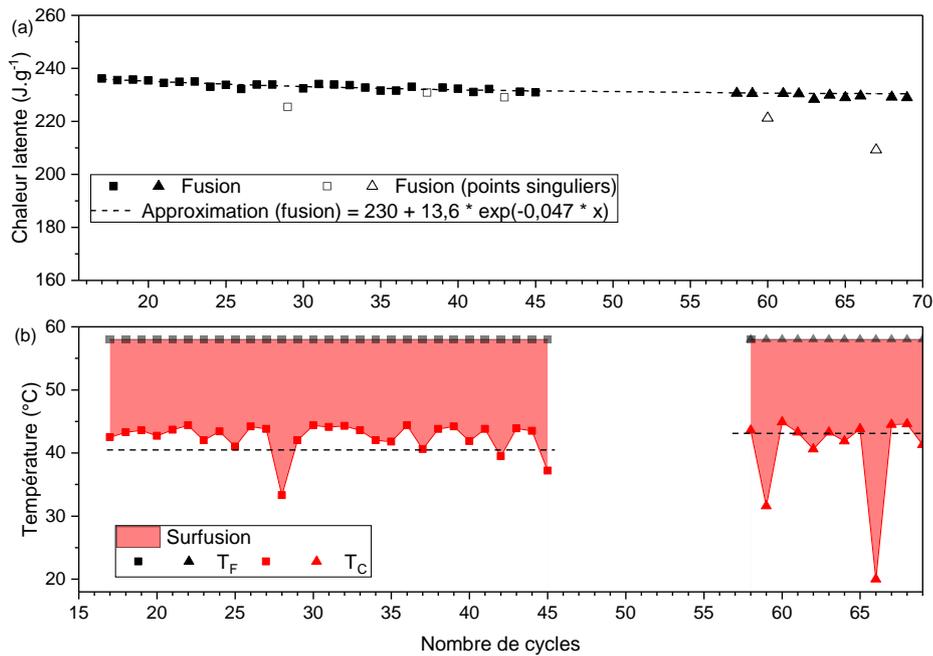


Figure 7.12 – Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion entre les deux séries de cycles thermiques du second échantillon de concentration brute ($w_{AS} = 0,603$)

En ne considérant pas les points singuliers, l'évolution de la chaleur latente semble suivre la même tendance. En effet, lorsqu'on prolonge l'approximation par la même exponentielle décroissante, elle s'ajuste bien à la deuxième série. Cette chaleur latente est alors comprise entre 225 et 230 J.g⁻¹ soit une décroissance de 5 J.g⁻¹ (2 % de la valeur initiale) entre le 45^e et le 70^e cycles (ce décompte considère les 13 cycles exclus qui ont pu impacter le vieillissement). Même si le vieillissement semble s'être atténué après une quinzaine de cycles, comme cela apparaît dans la figure 7.10, les chaleurs latentes de fusion continuent de diminuer. Au vu des incertitudes de mesure, ces évolutions sont comparables à celle de Pálffy *et al.* [196] sur 300 cycles (figure 2.31, d'approximation $192 + 89 \times \exp(-0,072 \times x)$, $R^2=0,88$). Wada *et al.* [200] ont aussi montré des résultats comparables après un ajout de 1 % de pyrophosphate de sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (d'approximation $193 + 51 \times \exp(-0,041 \times x)$, $R^2=0,63$) et mentionnaient une chute de 259 à 235 J.g⁻¹ sur 30 cycles, jusqu'à 200 J.g⁻¹ après 400 cycles (ces auteurs observaient toutefois des différences jusqu'à 40 J.g⁻¹ en fonction de la pureté de l'AST). De ce fait, il deviendrait nécessaire, pour le développement d'une application, de rechercher une solution pour maintenir la chaleur latente constante au cours des cycles. Kong *et al.* [66] avaient montré l'impact d'un ajout d'eau sur le maintien des propriétés lors d'un vieillissement de 130 jours en surfusion. Il a donc été choisi de tester, en plus de l'AST60%, l'effet de cet ajout d'eau avec des cycles thermiques,

après que les essais préliminaires menés dans la section 3.4.2.2 ont montré une bonne homogénéité sur un nombre restreint de cycles.

7.2.2 Effet d'un ajout d'eau sur le vieillissement

L'échantillon utilisé est celui qui contenait un ajout d'eau (AST54%) dont la préparation a été décrite dans le début de ce chapitre. On rappelle qu'il a, avant de nous servir pour les essais vieillissement, été utilisé pendant 22 cycles, dont 12 présentaient une fusion-solidification. Ces cycles qui avaient pour but d'étudier la pertinence des lois empiriques de l'état de l'art [98] pour décrire les propriétés de chaleurs spécifiques et latente du matériau (section 3.4.2.2). Au terme de ces cycles, la ségrégation de sel anhydre pouvait être observée au fond de la briquette (figure 7.4 (b)), ce qui laissait penser que cet ajout d'eau n'avait qu'un impact limité sur le vieillissement. L'échantillon a ensuite été mélangé, et la ségrégation semblait alors s'être résorbée. Pour vérifier cette hypothèse, et comparer le comportement du matériau en vieillissement avec celui du matériau brut, des cycles de chauffe et de refroidissement entre 20 et 70 °C ont été appliqués de la manière suivante :

- 2 cycles à une vitesse de refroidissement d'environ 20 °C.h⁻¹ ;
- 2 cycles à vitesse de refroidissement de 2,5 °C.h⁻¹ ;
- 31 cycles à une vitesse de refroidissement d'environ 20 °C.h⁻¹ ;
- 1 cycle à une vitesse de refroidissement d'environ 2,5 °C.h⁻¹ ;
- 5 cycles à vitesse de refroidissement d'environ 20 °C.h⁻¹ ;

Pour plus de clarté, ces cycles sont représentés sur la figure 7.13.

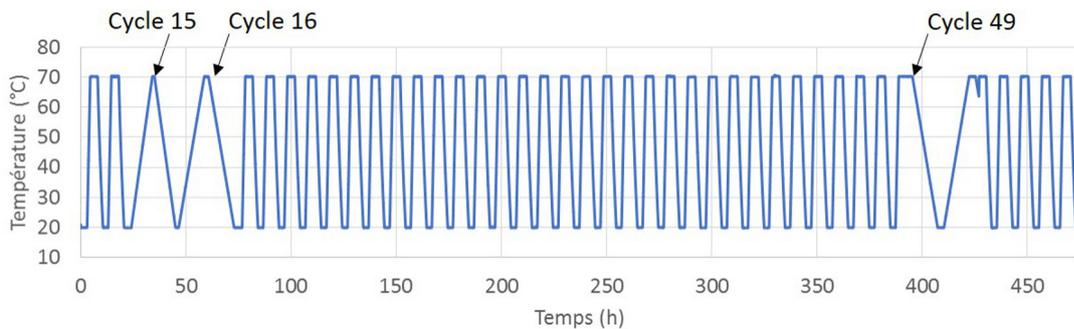


Figure 7.13 – Évolution de la température imposée par les cycles de vieillissement (les essais préliminaires étaient en partie présentés sur la figure 3.18)

Les cycles 15 ; 16 et 49 (en tenant compte des 12 cycles de fusion-solidification préliminaires) avec une rampe plus lente permettaient de vérifier l'évolution de la chaleur latente avec des mesures faites dans des conditions différentes. Du fait de

cette histoire thermique différente, les résultats n'ont pas pu être comparés aux essais à vitesse rapide et ont été représentés différemment (étoiles) dans les figures. C'est aussi le cas des cycles 17 et 50 (dont l'histoire thermique est impactée par ces cycles plus lents). Ces cycles n'ont pas non plus été considérés dans la distribution des températures de cristallisation mesurées pendant cet essai et représentées dans la figure 7.14.

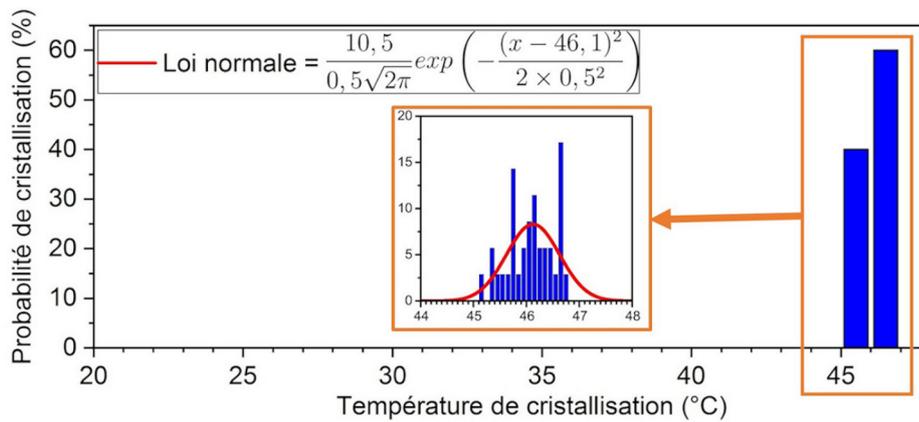


Figure 7.14 – Distributions des probabilités de cristallisation en fonction de la température, et approximation par une loi normale, pour l'échantillon contenant un ajout d'eau (AST54%)

La température de cristallisation des 35 cycles (après exclusion de ceux précédemment cités) était bien plus répétable, avec des valeurs comprises entre 45 et 47 °C. Cette meilleure régularité des températures pourrait s'expliquer par une corrosion par l'AST du cuivre de la baguette de soudure (utilisée pour déclencher la solidification par ensemencement, comme décrit dans la section 3.4.2.2). Cette corrosion pourrait avoir entraîné la présence de particules de cuivre dans le volume d'AST, qui agiraient alors comme un agent nucléant et provoqueraient une cristallisation répétable. À cause de cet intervalle restreint de température, l'approximation par la loi normale a été faite à partir d'une distribution par pas de 0,1 °C (voir encadré) plutôt que de 1 °C comme dans les cas précédents (AST60%). La température de cristallisation moyenne obtenue avec un pas de 0,1 °C était alors de 46,1 °C et l'écart type de 0,5 °C. L'ensemble des cristallisations sont incluses dans la loi normale, ce qui évitera de distinguer d'éventuels points singuliers. L'évolution de leur chaleur latente au cours des cycles a ensuite été déterminée, et les résultats sont présentés dans la figure 7.15.

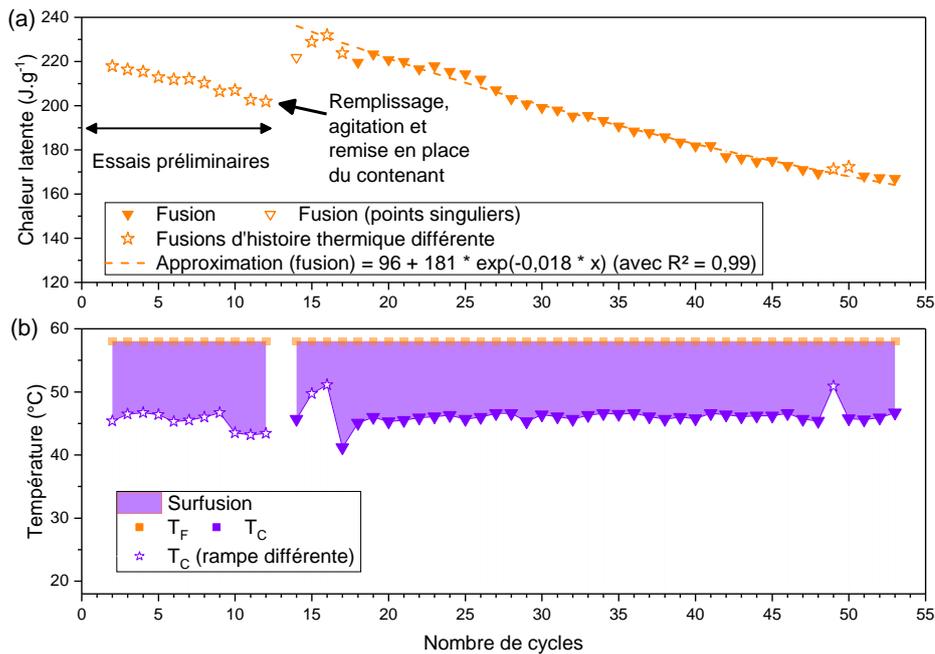


Figure 7.15 – Évolution (a) de la chaleur latente et (b) du degré de surfusion sur 53 cycles de l'échantillon contenant un surplus d'eau (AST54%)

Les cycles préliminaires (1 à 12, décrits dans la section 3.4.2.2) ont été réalisés sur des rampes différentes (de 13 à 18 $^{\circ}\text{C.h}^{-1}$) ce qui a pu impacter le degré de surfusion ainsi que la chaleur de fusion du cycle suivant. De plus, l'introduction de la baguette de soudure a entraîné une perte de masse de 7,1 g (1,9 % de la masse totale) au cours des essais, ce qui peut gêner l'interprétation. Pour ces raisons, il n'a pas été possible de tirer de conclusions sur un éventuel vieillissement pendant ces essais préliminaires. Suite à ces essais, l'échantillon a été sorti du BF, un complément de matière a été fait et l'échantillon, une fois liquide, a été secoué. Au refroidissement, il ne présentait plus d'agrégat, ce qui laisse supposer que le matériau a été "régénéré". On voit en effet que la chaleur latente retrouve sa valeur initiale autour de 230 J.g^{-1} .

Après un rajout de matière, les essais de vieillissement ont été lancés avec une vitesse plus rapide (environ 20 $^{\circ}\text{C.h}^{-1}$). L'évolution de la chaleur latente pour cet échantillon contenant un ajout d'eau devient beaucoup plus évidente, avec une chute de près de 25 % entre le 1^{er} et le 41^e cycle. D'autre part, ce résultat est vérifié pour les cycles à vitesse plus lente (2,5 $^{\circ}\text{C.h}^{-1}$, représentés par des étoiles) au 15^e et 16^e cycle, ainsi qu'au 49^e cycle où les températures de cristallisation étaient relativement proches (49,7 $^{\circ}\text{C}$; 51,1 $^{\circ}\text{C}$ et 50,9 $^{\circ}\text{C}$). La chaleur latente devrait aussi être liée seulement au vieillissement et suit la même tendance que les essais plus rapides, avec une diminution de 25 % entre les cycles 15-16 et le cycle 49. En comparaison, la chute de

la chaleur latente dans l'AST60% au cours des cycles était moins importante (10 % au maximum). En parallèle, la masse de la briquette en PMMA a été mesurée au début et à la fin de ces essais, et il a été observé une diminution d'environ 10,4 g (-2,8%) contre 5,7 g (-1,7%) pour l'AST60%, ce qui pourrait expliquer partiellement la différence de comportement entre les deux échantillons.

Ce résultat ressemble par ailleurs à celui de l'état de l'art, où Dannemand *et al.* observent une diminution de 194 à 179 J.g⁻¹ (-8 %) 15 cycles [92], pour une concentration proche ($w_{AS} = 0,565$ contre $w_{AS} = 0,577$ dans notre cas). Un ajout d'eau, plutôt que d'améliorer la stabilité au vieillissement (comme le montrait Kong *et al.* [66]), la diminuerait dans ce cas précis. Cependant, un tel comportement n'a été observé que sur une seule série de cycles et cette tendance devra être vérifiée par une répétition sur davantage d'échantillons, avec possiblement d'autres concentrations. Dans la section suivante, nous avons étudié l'aspect visuel après ces essais de vieillissement, pour essayer d'expliquer cette différence de comportement entre les échantillons contenant ou non un ajout d'eau.

7.2.3 Discussion sur l'origine du vieillissement : Aspect visuel final

Une première approche qui pourrait aider à comprendre le vieillissement est l'observation des échantillons dans leur état final. L'aspect des deux échantillons (premier d'AST60% et AST54%), une fois les fluxmètres démontés, est présenté dans la figure 7.16. Pour l'AST54%, le fluxmètre n'avait pas été démonté entre les cycles à 70 et 80 °C (qui avait pour but de tester l'influence d'une température plus haute, sans succès) et l'image de l'échantillon brut (AST60%) à 80 °C a été rajoutée pour une meilleure comparaison.

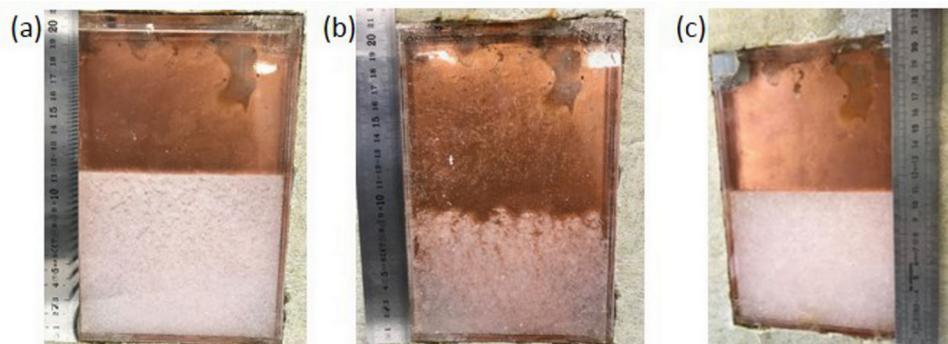


Figure 7.16 – Aspect visuel à la fin des cycles de (a) le premier échantillon d'AST60% après 35 cycles jusqu'à 70 °C, (b) ce même AST60% après 46 cycles supplémentaires jusqu'à 80 °C et (c) l'échantillon AST54% après 53 cycles jusqu'à 70 °C et 10 cycles jusqu'à 80 °C.

La hauteur de l'agrégat d'acétate de sodium anhydre a été mesurée dans les différentes images, et vaut :

- 11,5 cm sur un total de 20 cm (57 %) dans le premier cas (premier échantillon d'AST60% après 35 cycles jusqu'à 70 °C) ;
- Environ 9 cm sur un total de 20 cm (45 %) dans le second cas (premier échantillon d'AST60% après 35 cycles jusqu'à 70 °C et 46 cycles jusqu'à 80 °C) ;
- 11 cm sur un total de 20 cm (55 %) dans le troisième cas (AST54% après 53 cycles jusqu'à 70 °C puis 10 cycles jusqu'à 80 °C).

Un premier constat est que le passage à une température plus élevée tend à réduire le volume de cristal anhydre apparent, comme cela apparaît dans la figure 7.16 (b) avec un volume de sel anhydre relativement poreux. L'augmentation de la solubilité du sel anhydre dans l'eau avec la température, de 149 à 154,3 g/100 g d'eau entre 72,5 et 83 °C [95] pourrait expliquer la diminution de ce volume d'acétate de sodium anhydre.

Lorsque le matériau n'a pas été chauffé à plus de 70 °C (figure 7.16 (a)), le matériau semble plus compact en apparence. Pour vérifier cette compacité apparente, la cristallisation a été déclenchée avec la baguette de soudure déjà présentée précédemment. Son évolution à différents instants est donnée dans la figure 7.17.

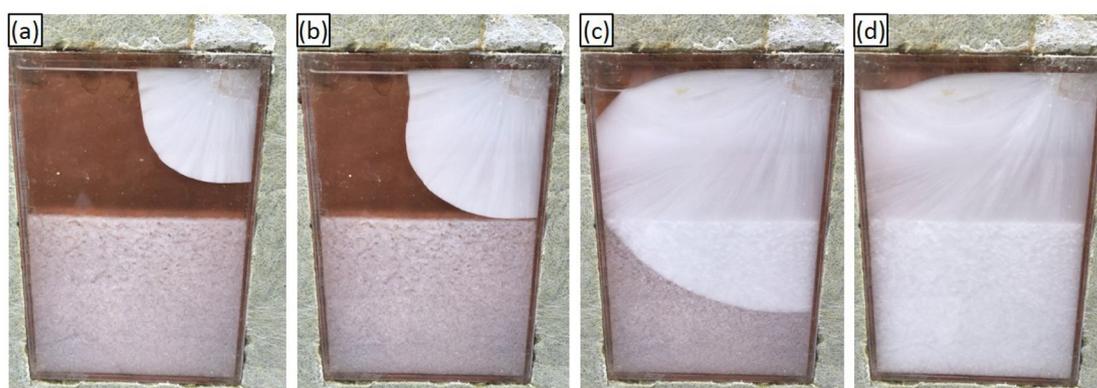


Figure 7.17 – Évolution de la cristallisation dans le premier échantillon d'AST60% surfondu, après les 35 cycles jusqu'à 70 °C : (a) Au début de la cristallisation ; (b) après 3 secondes de croissance ; (c) après 13 secondes de croissance ; (d) à la fin de la croissance (après 25 secondes)

Le sel anhydre semble effectivement moins compact qu'en apparence et des cristaux d'AST peuvent croître à travers celui-ci avec un écart de contraste assez net entre ces deux espèces chimiques différentes.

Pour le 3^e échantillon (AST54%, figure 7.16 (c)), le volume chauffé jusqu'à 80 °C paraît plus compact que celui de l'AST60% (figure 7.16 (b)). La ségrégation pourrait donc être plus importante pour un échantillon contenant un ajout d'eau. Cependant,

la présence d'un volume relativement poreux empêche de se baser sur ce critère pour expliquer le vieillissement. Il pourrait alors être intéressant, dans de futurs essais, d'identifier des espèces chimiques relatives aux pertes de masse (-3 % pour l'AST54% et -1,7 % pour l'AST60%), comme une possible évaporation d'eau, qui pourraient aider à comprendre l'origine du vieillissement.

7.3 Conclusion sur le vieillissement de l'AST

Contrairement à nos attentes, l'échantillon contenant un surplus d'eau (AST54%) a subi un vieillissement plus important au cours des cycles avec une diminution de 30 % de sa chaleur latente. Ce vieillissement aurait différentes origines, comme la perte d'une partie de la quantité d'eau qui empêcherait sa remise en contact avec l'AST et entraînerait la formation d'un agrégat plus compact d'acétate de sodium anhydre. Cependant, des essais de répétabilité sont nécessaires pour : 1) confirmer l'évolution du vieillissement de l'AST54% et 2) tester les éventuelles hypothèses quant à l'origine de ce vieillissement.

L'échantillon d'AST60% aurait un vieillissement plus modéré puisqu'il ne perd qu'entre 5 et 10 % (selon la valeur initiale) de sa capacité de stockage après une quarantaine de cycles. La chaleur latente de fusion est d'environ 215 et 235 J.g⁻¹ en fonction des échantillons puis décroît lentement sur davantage de cycles. Par ailleurs, les températures de cristallisation "singulières" semblent de plus en plus importantes au cours des cycles.

D'autre part, un récipient étroit et haut pourrait compliquer la remise en contact des espèces (sel anhydre et surplus d'eau) et accentuerait la ségrégation. De ce fait, le développement d'applications a tendance à favoriser une hauteur faible, comme pour Dannemand [92] où une hauteur de 5 cm est utilisée pour un volume total de 250 L (figure 1.3 (c)). Une mise en mouvement du liquide surfondu par ultrasons pourrait aussi atténuer ce vieillissement, comme cela avait été évoqué dans le chapitre 6.

8 Conclusion générale et Perspectives

8.1 Conclusion

L'objectif de ce travail de doctorat était de trouver et d'étudier un moyen de déclencher à la demande la libération d'énergie stockée dans un matériau à changement de phase (MCP) surfondu. Le moyen choisi pour déclencher la cristallisation du MCP surfondu est la génération d'ultrasons. Dans l'espoir d'une utilisation dans le cadre d'une application (chauffe-eau solaire, automobile, *etc.*), le MCP ne doit pas se dégrader au cours des cycles de solidification ou sous l'influence des ultrasons émis. Le choix du MCP s'est porté sur l'acétate de sodium trihydraté (AST) du fait de propriétés thermiques intéressantes prédites par l'état de l'art. Il présente notamment une température de fusion de 58 °C et une chaleur latente élevée lors du changement d'état solide ↔ liquide (250 J.g⁻¹).

L'énergie que le matériau peut stocker a d'abord été évaluée. Pour cela, des mesures de ses chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide ainsi que de sa chaleur latente ont été faites sur nos propres échantillons (chapitre 3). Ces mesures ont confirmé les données de la littérature pour un matériau brut ou bien contenant un ajout d'eau. Cet ajout d'eau a été privilégié dans la suite de nos essais après que notre revue bibliographique ait montré sa faculté à limiter le vieillissement de l'AST en surfusion (section 2.4.3). En parallèle, cet ajout pourrait aussi diminuer sa température de cristallisation (figure 2.6). Celle-ci a été évaluée pour différentes conditions de volume et de vitesse de refroidissement. Elle peut ainsi atteindre environ 100 °C dans certains cas (figure 3.10). Par ailleurs, nous avons constaté que cet ajout d'eau rend plus difficile la cristallisation spontanée (figure 3.18). Le maintien en surfusion est ainsi favorisé.

Le déclenchement de la libération d'énergie a été étudié grâce au développement d'un banc expérimental original (chapitre 4). Celui-ci vise à provoquer la cristallisation à l'aide d'impulsions ultrasonores. Ce moyen de déclenchement a été choisi après un

passage en revue des différentes techniques existantes car il rend possible la mesure de l'énergie fournie au système. Différents volumes de tubes contenant le MCP ont été utilisés afin d'analyser l'impact d'un changement d'échelle sur la cristallisation. L'état de l'art prédit en effet une cristallisation plus probable à grand volume (section 2.1.2.1). Le degré de surfusion, qui pourrait impacter la cristallisation (équation 2.24) et la libération de chaleur (équation 2.37), était contrôlé par un bain thermostaté. De plus, nous avons cherché à limiter le phénomène de nucléation hétérogène (figure 2.10). Celle-ci est favorisée par la présence de surfaces en contact avec le liquide surfondu où l'énergie nécessaire pour cristalliser est plus faible. Le choix des ultrasons a permis d'utiliser un transducteur externe, sans contact direct avec le matériau. La libération d'énergie a ainsi pu s'effectuer dans des conditions les plus proches possibles du comportement intrinsèque du matériau.

Afin d'estimer l'énergie libérée par la cristallisation de l'AST, des essais préalables ont été menés avec ce banc de mesure (chapitre 5). Pour cela, une technique de déclenchement déjà largement éprouvée, l'ensemencement, a été utilisée. La durée de solidification déterminée expérimentalement à la température du liquidus était alors comparable aux lois théoriques de libération de la chaleur latente (figure 5.8). L'effet d'une variation de la température de cristallisation a aussi été analysé. En effet, un degré de surfusion plus élevé entraînera des pertes par chaleur sensible plus importantes lors du refroidissement. Le temps d'énergie disponible au plateau de solidification sera alors accentué pour une cristallisation à plus haute température.

Le banc expérimental a permis d'atteindre l'objectif principal qui était le déclenchement répété de cristallisations par ultrasons (chapitre 6). Ces ultrasons ont été appliqués en mode pulsé, afin de quantifier l'impact d'une variation de la durée d'impulsion. Les premiers essais ont permis d'observer la cristallisation, généralement dès la première impulsion (figure 6.3). Des conditions jugées favorables (grand volume, degré de surfusion élevé, puissance ultrasonore maximale) étaient alors utilisées. Puis, un plan d'expérience a été défini et l'impact de différentes combinaisons de ces conditions a été évalué. L'apparition de la cristallisation semble notamment plus probable lorsque la durée de l'impulsion ultrasonore est allongée (figure 6.8). Un résultat particulièrement intéressant a été relatif à l'accélération de la progression du front solide sous ultrasons, d'autant plus que le diamètre du tube est faible (figure 6.22) ou le degré de surfusion important (figure 6.24).

Une limite majeure à l'utilisation de l'AST est son vieillissement. Celui-ci a été étudié selon des cycles thermiques (chapitre 7). Il a été constaté qu'un échantillon brut perdait approximativement 10 % de sa chaleur latente après environ 70 cycles

(figure 7.12), du fait d'une ségrégation importante d'acétate de sodium anhydre au fond du récipient. Dans nos essais, l'ajout d'eau n'a pas permis d'atténuer le vieillissement (figure 7.15). Cela était contraire à nos attentes par rapport aux résultats de l'état de l'art concernant un ajout d'eau dans l'AST en surfusion (section 2.4.3). Il a également été constaté qu'une agitation de ce matériau permet la dissolution de l'agrégat (figure 7.4) et le retour de la chaleur latente à sa valeur initiale.

8.2 Perspectives

Il serait aussi possible que le vieillissement ait été limité dans nos essais précédents (chapitre 5 et chapitre 6), du fait du passage de l'onde ultrasonore dans l'AST surfondu (figure 6.5). L'acétate de sodium anhydre pourrait avoir été remis en contact avec l'eau sous l'action des ultrasons. Ce phénomène mériterait d'être analysé plus en détail, car les ultrasons pourraient permettre, en plus de déclencher la cristallisation, d'éviter le vieillissement. Ils deviendraient alors une alternative de choix pour le développement d'applications.

D'autre part, la probabilité d'apparition de la cristallisation sous ultrasons semble également être influencée par le choix du conteneur (figure 6.7), sans que cela n'ait pu être démontré dans ces travaux. Cependant, ce paramètre semble critique pour le développement d'applications et la compréhension de son origine permettrait de largement influencer l'apparition de la cristallisation.

De plus, la progression du front solide pourrait être liée à une extraction de l'énergie stockée plus importante sous ultrasons. Cependant, ce comportement n'a pas pu être vérifié dans ces travaux de thèse, bien qu'il constituerait un argument supplémentaire à l'utilisation des ultrasons dans une application.

Si ce vieillissement pouvait être évité, possiblement par l'agitation du fait des ultrasons, une stabilité des propriétés du matériau serait obtenue au cours des cycles de fusion - solidification. Il deviendrait possible d'utiliser cette approche pour de nombreuses applications (chauffe-eau solaire, aide au démarrage à froid des véhicules, stockage inter-saisonnier). L'énergie pourrait alors être stockée lorsqu'elle est disponible et conservée dans un MCP surfondu à température ambiante sans besoin d'isolation. Un déclenchement contrôlé de la solidification pourrait alors être réalisé au moyen d'ultrasons, avec une faible quantité d'énergie fournie. Une libération d'énergie pourrait ainsi être déclenchée à la demande.

Références

- [1] World Energy Outlook 2016. page 684.
- [2] UNION EUROPÉENNE et COMMISSION EUROPÉENNE : EU energy in figures 2018. 2018.
- [3] UNION EUROPÉENNE et COMMISSION EUROPÉENNE : EU energy in figures: statistical pocketbook 2019. 2019.
- [4] Qui consomme le plus d'énergie en France ? <https://www.ademe.fr/particuliers-eco-citoyens/dossiers-comprendre/dossier/lenergie-france/consomme-plus-denergie-france>.
- [5] B. STUTZ, N. LE PIERRES, F. KUZNIK, K. JOHANNES, E. PALOMO DEL BARRIO, J.-P. BÉDÉCARRATS, S. GIBOUT, P. MARTY, L. ZALEWSKI, J. SOTO, N. MAZET, R. OLIVES, J.-J. BEZIAN et D. P. MINH : Storage of thermal solar energy. Comptes Rendus Physique, 18(7):401–414, septembre 2017.
- [6] H. AKEIBER, P. NEJAT, M. Z. A. MAJID, M. A. WAHID, F. JOMEHZADEH, I. ZEYNALI FAMILI, J. K. CALAUTIT, B. R. HUGHES et S. A. ZAKI : A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 60:1470–1497, juillet 2016.
- [7] L. F. CABEZA, A. CASTELL, C. BARRENECHE, A. de GRACIA et A. I. FERNÁNDEZ : Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(3):1675–1695, avril 2011.
- [8] Chaleur fatale. https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/chaleur_fatale-8821-2018-06_pdf.pdf. Accédé le 25/11/2019.
- [9] I. ORTEGA-FERNÁNDEZ et J. RODRÍGUEZ-ASEGUINOLAZA : Thermal energy storage for waste heat recovery in the steelworks: The case study of the REslag project. Applied Energy, 237:708–719, mars 2019.

RÉFÉRENCES

- [10] M. PITON : Récupération de la chaleur fatale : application aux fours rotatifs. Thèse de doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, novembre 2015.
- [11] Sacha RIGAL : Stockage par matériaux à changement de phase de l'énergie thermique rejetée par l'industrie à basse température. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, février 2017.
- [12] N. R. JANKOWSKI et F. P. MCCLUSKEY : A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering. Applied Energy, 113:1525–1561, janvier 2014.
- [13] U. SOUPREMANIEN, H. SZAMBOLICS, S. QUENARD, P. BOUCHUT, M. ROUMANIE, R. BOTTAZZINI et N. DUNOYER : Integration of metallic phase change material in power electronics. In 15th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), pages 125–133, 2016.
- [14] Z. LING, Z. ZHANG, G. SHI, X. FANG, L. WANG, X. GAO, Y. FANG, T. XU, S. WANG et X. LIU : Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 31:427–438, mars 2014.
- [15] S. K. SAHOO, M. K. DAS et P. RATH : Application of TCE-PCM based heat sinks for cooling of electronic components: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59:550–582, juin 2016.
- [16] T. AHMED, M. BHOURI, D. GROULX et M.-A. WHITE : Passive Thermal Management of Tablet PCs Using Phase Change Materials: Intermittent Operation. Applied Sciences, 9(5):902, mars 2019.
- [17] A. de GRACIA et L. F. CABEZA : Phase change materials and thermal energy storage for buildings. Energy and Buildings, 103:414–419, septembre 2015.
- [18] C. RATHGEBER, S. HIEBLER, E. LÄVEMANN, P. DOLADO, A. LAZARO, J. GASIA, A. de GRACIA, L. MIRÓ, L. F. CABEZA, A. KÖNIG-HAAGEN, D. BRÜGGEMANN, A. CAMPOS-CELADOR, E. FRANQUET, B. FUMEY, M. DANNEMAND, T. BADENHOP, J. DIRIKEN, J. E. NIELSEN et A. HAUER : IEA SHC Task 42 / ECES Annex 29 – A Simple Tool for the Economic Evaluation of Thermal Energy Storages. Energy Procedia, 91:197–206, juin 2016.

- [19] L. F. CABEZA, C. CASTELLÓN, M. NOGUÉS, M. MEDRANO, R. LEPPERS et O. ZUBILLAGA : Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings. Energy and Buildings, 39(2):113–119, février 2007.
- [20] H. MEHLING et L. F. CABEZA : Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications. Heat and mass transfer. Springer, Berlin, 2008.
- [21] N. BEAUPERE, U. SOUPREMANIEN et L. ZALEWSKI : Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review. Thermochimica Acta, 670:184–201, décembre 2018.
- [22] D AYDIN, S. P. CASEY et S RIFFAT : The latest advancements on thermochemical heat storage systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41:356–367, janvier 2015.
- [23] A. SAFARI, R. SAIDUR, F. A. SULAIMAN, Yan XU et Joe DONG : A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70:905–919, avril 2017.
- [24] La thermobatterie – HM Radiateurs. <https://hm-heizkoerper.de/fr/la-thermobatterie/>. Accédé le 25/11/2019.
- [25] M. DANNEMAND : Compact seasonal PCM heat storage for solar heating systems. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, 2015.
- [26] F. RODRÍGUEZ-CUMPLIDO, E. PABÓN-GELVES et F. CHEJNE-JANA : Recent developments in the synthesis of microencapsulated and nanoencapsulated phase change materials. Journal of Energy Storage, 24:100821, août 2019.
- [27] A. J. BISSELL, D. OLIVER et Colin Richard PULHAM : Improved Phase Change Compositions, avril 2016.
- [28] J. STANLEY et G. L. HOERNER : Reusable heat pack containing supercooled solution and means for activating same, mars 1978.
- [29] Louis DESGROSSEILLIERS : Design and Evaluation of a Modular, Supercooling Phase Change Heat Storage Device for Indoor Heating. Thèse de doctorat, Université Dalhousie, septembre 2017.
- [30] O. ANDERS et M. KUHLENCORD : Accumulateur de chaleur latente comprenant un dispositif pour déclencher la cristallisation, janvier 2018.

RÉFÉRENCES

- [31] L. DESGROSSEILLIERS, M. A. WHITE et D. GROULX : Thermal energy storage apparatus, janvier 2018.
- [32] V VICHA : Physics Teachers' Invention Fair - Heat Pack. http://vnuf.cz/papers/11_25_Vicha.pdf. Accédé le 25/11/2019.
- [33] B. SANDNES : The physics and the chemistry of the heat pad. American Journal of Physics, 76(6):546–550, juin 2008.
- [34] J. P BÉDÉCARRATS, F STRUB, B FALCON et J. P DUMAS : Phase-change thermal energy storage using spherical capsules: performance of a test plant. International Journal of Refrigeration, 19(3):187–196, janvier 1996.
- [35] D. CLAUSSE et J.-P. DUMAS : Supercooling, crystallization and melting within emulsions and divided systems mass, heat transfers and stability. Bentham Science Publishers, Charjah, février 2018.
- [36] S. GIBOUT, E. FRANQUET, D. HAILLOT, J.-P. BÉDÉCARRATS et J.-P. DUMAS : Challenges of the Usual Graphical Methods Used to Characterize Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry. Applied Sciences, 8(1):66, janvier 2018.
- [37] H. MACHIDA, T. SUGAHARA et I. HIRASAWA : Relationship between supercooling stability and solution structure in sodium acetate aqueous solution. Journal of Crystal Growth, 475:295–299, octobre 2017.
- [38] T ADACHI, D DAUDAH et G TANAKA : Effects of Supercooling Degree and Specimen Size on Supercooling Duration of Erythritol. ISIJ International, 54(12):2790–2795, 2014.
- [39] Michel LEMERCIER : Contribution à l'étude de la surfusion de l'étain. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1975.
- [40] J-P DUMAS : Etude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme de corps organiques. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, juillet 1976.
- [41] M DANNEMAND et S FURBO : Supercooling stability of sodium acetate trihydrate composites in multiple heat storages. In Refrigeration Science and Technology, May 2018, volume May 2018, page 5, 2018.

- [42] E. GÜNTHER, L. HUANG, H. MEHLING et C. DÖTSCH : Subcooling in PCM emulsions – Part 2: Interpretation in terms of nucleation theory. Thermochemica Acta, 522(1):199–204, août 2011.
- [43] K. NAKANO, Y. MASUDA et H. DAIGUJI : Crystallization and Melting Behavior of Erythritol In and Around Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica. The Journal of Physical Chemistry C, 119(9):4769–4777, mars 2015.
- [44] T. U. SCHÜLLI, R. DAUDIN, G. RENAUD, A. VAYSSET, O. GEAYMOND et A. PASTUREL : Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets. Nature, 464(7292): 1174–1177, avril 2010.
- [45] M. FAUCHEUX, G. MULLER, M. HAVET et A. LEBAIL : Influence of surface roughness on the supercooling degree: Case of selected water/ethanol solutions frozen on aluminium surfaces. International Journal of Refrigeration, 29(7):1218–1224, novembre 2006.
- [46] K. SAKURAI, N. YOSHINAGA, R. YAGI, N. TOMIMATSU et K. SANO : Effect of embedding sodium acetate trihydrate on the Ag anode in an electrical nucleation cell of a supercooled latent heat storage material. Solar Energy, 173:1306–1314, octobre 2018.
- [47] T. WADA et Y. MATSUO : Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. VI. Preheating Effect on Crystallization of Sodium Acetate Trihydrate from Aqueous Solution with a Small Amount of Disodium Hydrogenphosphate. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57(2):561–563, février 1984.
- [48] T. WADA, K. MATSUNAGA et Y. MATSUO : Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. V. Preheating Effect on Crystallization of Sodium Acetate Trihydrate from Aqueous Solution with a Small Amount of Sodium Pyrophosphate Decahydrate. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57(2):557–560, février 1984.
- [49] J. B. JOHANSEN, M. DANNEMAND, W. KONG, J. FAN, J. DRAGSTED et S. FURBO : Thermal Conductivity Enhancement of Sodium Acetate Trihydrate by Adding Graphite Powder and the Effect on Stability of Supercooling. Energy Procedia, 70:249–256, mai 2015.
- [50] John A. NOËL, Laurent KREPLAK, Nuwansiri Nirosh GETANGAMA, John R. de BRUYN et Mary Anne WHITE : Supercooling and Nucleation of Fatty Acids:

- Influence of Thermal History on the Behavior of the Liquid Phase. The Journal of Physical Chemistry B, 122(51):12386–12395, décembre 2018.
- [51] D. CLAUSSE et C. DALMAZZONE : Freezing Within Emulsions: Theoretical Aspects and Engineering Applications. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles, 69(3):415–434, mai 2014.
- [52] X.-X. ZHANG, Y.-F. FAN, X.-M. TAO et K.-L. YICK : Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes. Journal of Colloid and Interface Science, 281(2):299–306, janvier 2005.
- [53] A. MOLLOVA, R. ANDROSCHE, D. MILEVA, C. SCHICK et A. BENHAMIDA : Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11. Macromolecules, 46(3):828–835, février 2013.
- [54] V. MATHOT, M. PYDA, T. PIJERS, Vanden P. G., E. van de KERKHOFF, S. van HERWAARDEN, F. van HERWAARDEN et A. LEENAERS : The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. Thermochimica Acta, 522(1-2):36–45, août 2011.
- [55] S. PUUPPONEN et A. SEPPÄLÄ : Cold-crystallization of polyelectrolyte absorbed polyol for long-term thermal energy storage. Solar Energy Materials and Solar Cells, 180:59–66, juin 2018.
- [56] A. ABHAT : Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. Solar Energy, 30(4):313–332, 1983.
- [57] B. ZALBA, J. M. MARIÉN, L. F. CABEZA et H. MEHLING : Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engineering, 23(3):251–283, février 2003.
- [58] M. M. FARID, A. M. KHUDHAIR, S. A. K. RAZACK et S. AL-HALLAJ : A review on phase change energy storage: materials and applications. Energy Conversion and Management, 45(9):1597–1615, juin 2004.
- [59] M. KENISARIN et K. MAHKAMOV : Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs. Solar Energy Materials and Solar Cells, 145, Part 3:255–286, février 2016.

- [60] M. THAMBIDURAI, K. PANCHABIKESAN, K. M. N et V. RAMALINGAM : Review on phase change material based free cooling of buildings—The way toward sustainability. Journal of Energy Storage, 4:74–88, décembre 2015.
- [61] E. LEANG, P. TITTELEIN, L. ZALEWSKI et S. LASSUE : Numerical study of a composite Trombe solar wall integrating microencapsulated PCM. Energy Procedia, 122:1009–1014, septembre 2017.
- [62] P. FAVIER, L. ZALEWSKI, S. LASSUE et S. ANWAR : Designing an Automatic Control System for the Improved Functioning of a Solar Wall with Phase Change Material (PCM). Open Journal of Energy Efficiency, 5(1):19–29, mars 2016.
- [63] L. ZALEWSKI, A. JOULIN, S. LASSUE, Y. DUTIL et D. ROUSSE : Experimental study of small-scale solar wall integrating phase change material. Solar Energy, 86(1):208–219, janvier 2012.
- [64] B. SANDNES : Exergy Efficient Production, Storage and Distribution of Solar Energy. Thèse de doctorat, University of Oslo, 2004.
- [65] B. COMBES : Etude de changements de phases d'hydrates salins macroscopiques et dispersés: Application au stockage thermique basse température. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1982.
- [66] W. KONG, M. DANNEMAND, J. B. JOHANSEN, J. FAN, J. DRAGSTED, G. ENGLMAIR et S. FURBO : Experimental investigations on heat content of supercooled sodium acetate trihydrate by a simple heat loss method. Solar Energy, 139:249–257, décembre 2016.
- [67] J. SCHRÖDER et K. GAWRON : Latent heat storage. International Journal of Energy Research, 5(2):103–109, 1981.
- [68] G. A. LANE : Solar Heat Storage: Latent Heat Material, vol. II, Technology, volume 2. CRC Press, 1986.
- [69] E. GÜNTHER : Sononucleation of Inorganic Phase Change Materials. Thèse de doctorat, Technische Universität München, août 2009.
- [70] K. NAGANO, T. MOCHIDA, S. TAKEDA, R. DOMAŃSKI et M. REBOW : Thermal characteristics of manganese (II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems. Applied Thermal Engineering, 23(2):229–241, février 2003.

RÉFÉRENCES

- [71] P. J. SHAMBERGER et M. J. O'MALLEY : Heterogeneous nucleation of thermal storage material $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from stable lattice-matched nucleation catalysts. Acta Materialia, 84:265–274, février 2015.
- [72] G. A. LANE : Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling. Solar Energy Materials and Solar Cells, 27(2):135–160, juillet 1992.
- [73] E. W. RYU, S. W. WOO, B. C. SHIN et S. D. KIM : Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials. Solar Energy Materials and Solar Cells, 27(2):161–172, juillet 1992.
- [74] S. K. SHARMA, C. K. JOTSHI et Suniti KUMAR : Thermal stability of sodium salt hydrates for solar energy storage applications. Solar Energy, 45(3):177–181, janvier 1990.
- [75] P. PACÁK : Crystal growth from a calcium nitrate tetrahydrate melt. Kristall und Technik, 15(5):523–529, janvier 1980.
- [76] E. A. DANCY : The behavior of saturated solutions of trisodium phosphate dodecahydrate as heat storage media. Solar Energy, 33(1):41–48, janvier 1984.
- [77] R. NAUMANN et H. EMONS : Results of thermal analysis for investigation of salt hydrates as latent heat-storage materials. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 35(3):1009–1031, 1989.
- [78] Y. MA, B. LEI, Y. LIU et T. WU : Effects of additives on the subcooling behavior of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ phase transition. Applied Thermal Engineering, 99(Supplement C):189–194, avril 2016.
- [79] F. ROGET : Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température. Thèse de doctorat, Université de Toulon, juin 2012.
- [80] H. HIDAKA, M. YAMAZAKI, M. YABE, H. KAKIUCHI, E. P. ONA, Y. KOJIMA et H. MATSUDA : Evaluation of Fundamental Characteristics of Threitol for Latent Heat Storage for Hot Water Supply. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 30(4):552–555, 2004.
- [81] A. SEPPÄLÄ, A. MERILÄINEN, L. WIKSTRÖM et P. KAURANEN : The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees

- of supercooling. Experimental Thermal and Fluid Science, 34(5):523–527, juillet 2010.
- [82] L. CARPENTIER, S. DESPREZ et M. DESCAMPS : Crystallization and glass properties of pentitols. Journal of thermal analysis and calorimetry, 73(2):577–586, 2003.
- [83] M. KUMAR TRIVEDI et A. BRANTON : Characterisation of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield treated Resorcinol. Organic Chemistry: Current Research, 04(03), 2015.
- [84] M. OSSOWSKA-CHRUŚCIEL, E. JUSZYŃSKA-GAŁĄZKA, W. ZAJĄC, A. RUDZKI et J. CHRUŚCIEL : Mesomorphic properties of resorcinol. Journal of Molecular Structure, 1082:103–113, février 2015.
- [85] E. PALOMO DEL BARRIO, R. CADORET, J. DARANLOT et F. ACHCHAQ : New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70 °C and 100 °C. Solar Energy Materials and Solar Cells, 155:454–468, octobre 2016.
- [86] I. PITKÄNEN, P. PERKKALAINEN et H. RAUTIAINEN : Thermoanalytical studies on phases of D-mannitol. Thermochimica Acta, 214(1):157–162, janvier 1993.
- [87] A. SOLÉ, H. NEUMANN, S. NIEDERMAIER, I. MARTORELL, P. SCHOSSIG et L. F. CABEZA : Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage. Solar Energy Materials and Solar Cells, 126:125–134, juillet 2014.
- [88] A. ULMAN et B. VALENTIN : Investigations of sodium acetate trihydrate for solar latent heat storage, controlling the melting point. Solar Energy Materials, 9(2):177–181, juillet 1983.
- [89] M. A. ROGERSON et S. S. S. CARDOSO : Solidification in heat packs: III. Metallic trigger. AIChE Journal, 49(2):522–529, février 2003.
- [90] G. ENGLMAIR, M. DANNEMAND, J. B. JOHANSEN, W. KONG, J. DRAGSTED, S. FURBO et J. FAN : Testing of PCM Heat Storage Modules with Solar Collectors as Heat Source. Energy Procedia, 91:138–144, juin 2016.
- [91] M. DANNEMAND, W. KONG, J. FAN, J. B. JOHANSEN et S. FURBO : Laboratory Test of a Prototype Heat Storage Module Based on Stable Supercooling of Sodium Acetate Trihydrate. Energy Procedia, 70:172–181, mai 2015.

RÉFÉRENCES

- [92] M. DANNEMAND, J. B. JOHANSEN, W. KONG et S. FURBO : Experimental investigations on cylindrical latent heat storage units with sodium acetate trihydrate composites utilizing supercooling. Applied Energy, 177:591–601, septembre 2016.
- [93] Y. HE, N. ZHANG, Y. YUAN, X. CAO, L. SUN et Y. SONG : Improvement of supercooling and thermal conductivity of the sodium acetate trihydrate for thermal energy storage with α -Fe₂O₃ as additive. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 133(2):859–867, août 2018.
- [94] T. WADA, F. KIMURA et Y. MATSUO : Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. IV. Crystallization in the Binary System CH₃CO₂Na–H₂O. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 56(12):3827–3829, décembre 1983.
- [95] W. F. GREEN : The “Melting-Point” of Hydrated Sodium Acetate: Solubility Curves. The Journal of Physical Chemistry, 12(9):655–660, janvier 1907.
- [96] N. V. SIDGWICK et J. A. H. R. GENTLE : CCXXI.—The solubilities of the alkali formates and acetates in water. Journal of the Chemical Society, Transactions, 121(0):1837–1843, janvier 1922.
- [97] Z. MA, H. BAO et A. P. ROSKILLY : Study on solidification process of sodium acetate trihydrate for seasonal solar thermal energy storage. Solar Energy Materials and Solar Cells, 172(Supplement C):99–107, décembre 2017.
- [98] N. ARAKI, M. FUTAMURA, A. MAKINO et H. SHIBATA : Measurements of thermophysical properties of sodium acetate hydrate. International Journal of Thermophysics, 16(6):1455–1466, novembre 1995.
- [99] H. INABA, H. OTAKE, S. NOZU et T. FUKUDA : A Study on Latent Heat Storage Using a Supercooling Condition of Hydrate : 1st Report, An Estimation of Physical Properties of Hydrate Sodium Acetate Including a Supercooling Condition. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 58(553):2848–2856, 1992.
- [100] M. DANNEMAND, M. DELGADO, A. LAZARO, C. PENALOSA, C. GUNDLACH, C. TRINDERUP, J. B. JOHANSEN, C. MOSER, H. SCHRANZHOFFER et S. FURBO : Porosity and density measurements of sodium acetate trihydrate for thermal energy storage. Applied Thermal Engineering, 131:707–714, février 2018.

- [101] G. ENGLMAIR, S. FURBO, M. DANNEMAND et J. FAN : Experimental investigation of a tank-in-tank heat storage unit utilizing stable supercooling of sodium acetate trihydrate. Applied Thermal Engineering, page 114709, novembre 2019.
- [102] M. MARTINELLI : Stockage d'énergie thermique par changement de phase – Application aux réseaux de chaleur. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, décembre 2016.
- [103] M. DANNEMAND, J. B. JOHANSEN et S. FURBO : Solidification behavior and thermal conductivity of bulk sodium acetate trihydrate composites with thickening agents and graphite. Solar Energy Materials and Solar Cells, 145:287–295, février 2016.
- [104] D. M. STEFANESCU : Equilibrium and non-equilibrium during solidification. In Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition, pages 1–20. Springer US, Boston, MA, 2009.
- [105] J. W. MULLIN : 3 - Solutions and solubility. In Crystallization (Fourth Edition), pages 86–134. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
- [106] B. CHALMERS : Principles of solidification. Wiley, New York, 1964.
- [107] Allan S. MYERSON : Concluding remarks. Faraday Discussions, 179(0):543–547, juin 2015.
- [108] J. W. MULLIN : 5 - Nucleation. In Crystallization (Fourth Edition), pages 181–215. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
- [109] S. D. BACHCHHAV, S. ROY et M. MUKHOPADHYAY : Parametric analysis of homogeneous and heterogeneous nucleation in subcritical CO₂-mediated antisolvent crystallization. Chemical Engineering Research and Design, 106:283–297, 2016.
- [110] D. TURNBULL : Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. Journal of Applied Physics, 21(10):1022–1028, octobre 1950.
- [111] G. H. J. A. TAMMANN et R. F. MEHL : The states of aggregation; the changes in the state of matter in their dependence upon pressure and temperature,. Van Nostrand, New York, 1925.
- [112] D. TURNBULL et J. C. FISHER : Rate of Nucleation in Condensed Systems. The Journal of Chemical Physics, 17(1):71–73, janvier 1949.

RÉFÉRENCES

- [113] M. A. ROGERSON et S. S. S. CARDOSO : Solidification in heat packs: I. Nucleation rate. AIChE Journal, 49(2):505–515, février 2003.
- [114] L. WEI et K. OHSASA : Supercooling and Solidification Behavior of Phase Change Material. ISIJ International, 50(9):1265–1269, 2010.
- [115] B. MINOFAR, P. JUNGWIRTH, M. R. DAS, W. KUNZ et S. MAHIUDDIN : Propensity of Formate, Acetate, Benzoate, and Phenolate for the Aqueous Solution/Vapor Interface: Surface Tension Measurements and Molecular Dynamics Simulations. The Journal of Physical Chemistry C, 111(23):8242–8247, juin 2007.
- [116] T. WADA : Study of sodium acetate trihydrate for latent heat storage. Thèse de doctorat, Osaka University, 1985.
- [117] B. SANDNES et J. REKSTAD : Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature. Solar Energy, 80(5):616–625, mai 2006.
- [118] G. ENGLMAIR, Y. JIANG, M. DANNEMAND, C. MOSER, H. SCHRANZHOFER, S. FURBO et J. FAN : Crystallization by local cooling of supercooled sodium acetate trihydrate composites for long-term heat storage. Energy and Buildings, 180:159–171, décembre 2018.
- [119] F. SIMON et G. GLATZEL : Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 178(1):309–316, janvier 1929.
- [120] P. F. BARRETT et L. M. A. NAYKALYK : Determination of the high pressure melting points of salt hydrates. Materials Chemistry and Physics, 21(2):201–208, février 1989.
- [121] A. E. M. ANTHONY, P. F. BARRETT et B. K. DUNNING : Verification of a mechanism for nucleating crystallization of supercooled liquids. Materials Chemistry and Physics, 25(2):199–205, mai 1990.
- [122] P. F. BARRETT et D. K. BENSON : A mechanism for nucleating supercooled liquids. Materials Chemistry and Physics, 20(2):171–178, septembre 1988.
- [123] E. GÜNTHER, H. MEHLING et M. WERNER : Melting and nucleation temperatures of three salt hydrate phase change materials under static pressures up to 800 MPa. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(15):4636, 2007.
- [124] D. TURNBULL : Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets. The Journal of Chemical Physics, 20(3):411–424, mars 1952.

-
- [125] M. TELKES : Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions. Industrial & Engineering Chemistry, 44(6):1308–1310, 1952.
- [126] D. TURNBULL et B. VONNEGUT : Nucleation catalysis. Industrial & Engineering Chemistry, 44(6):1292–1298, 1952.
- [127] L. DUFOUR : Ueber das Gefrieren des Wassers und über die Bildung des Hagels. Annalen der Physik, 190(12):530–554, janvier 1862.
- [128] W. RAU : Eiskeimbildung durch dielektrische Polarisierung. Zeitschrift für Naturforschung, 6a:649–657, juillet 1951.
- [129] R. W. SALT : Effect of Electrostatic Field on Freezing of Supercooled Water and Insects. Science, 133(3451):458–459, février 1961.
- [130] D. C. BLANCHARD et R. W. SALT : Electrostatic Field and Freezing. Science, 133(3465):1672–1672, mai 1961.
- [131] H. R. PRUPPACHER : The effect of an external electric field on the supercooling of water drops. Journal of Geophysical Research, 68(15):4463–4474, août 1963.
- [132] H. R. PRUPPACHER : Electrofreezing of supercooled water. Pure and Applied Geophysics, 104(1):623–634, décembre 1973.
- [133] G. MANDAL et P. PRADEEP KUMAR : A laboratory study of ice nucleation due to electrical discharge. Atmospheric Research, 61(2):115–123, février 2002.
- [134] M. ROULLEAU, L. F. EVANS et N. FUKUTA : The Electrical Nucleation of Ice in Supercooled Clouds. Journal of the Atmospheric Sciences, 28(5):737–740, juillet 1971.
- [135] M. A. ABBAS et J. LATHAM : The Electrofreezing of Supercooled Water Drops. Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II, 47(2):65–74, avril 1969.
- [136] M. H. SMITH, R. F. GRIFFITHS et J. LATHAM : The freezing of raindrops falling through strong electric fields. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 97(414):495–505, octobre 1971.
- [137] M. A. ABBAS et J. LATHAM : The disintegration and electrification of charged water drops falling in an electric field. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 95(403):63–76, 1969.

RÉFÉRENCES

- [138] R. HICKLING : Nucleation of Freezing by Cavity Collapse and its Relation to Cavitation Damage. Nature, 206(4987):915–917, mai 1965.
- [139] T. SHICHIRI et T. NAGATA : Effect of electric currents on the nucleation of ice crystals in the melt. Journal of Crystal Growth, 54(2):207–210, août 1981.
- [140] T. SHICHIRI et Y. ARAKI : Nucleation mechanism of ice crystals under electrical effect. Journal of Crystal Growth, 78(3):502–508, décembre 1986.
- [141] T. HOZUMI, A. SAITO, S. OKAWA et K. WATANABE : Effects of electrode materials on freezing of supercooled water in electric freeze control. International Journal of Refrigeration, 26(5):537–542, août 2003.
- [142] H. KUMANO, T. HIRATA, K. MITSUISHI et K. UENO : Experimental study on effect of electric field on hydrate nucleation in supercooled tetra-n-butyl ammonium bromide aqueous solution. International Journal of Refrigeration, 35(5):1266–1274, août 2012.
- [143] T. OHACHI, M. HAMANAKA, H. KONDA, S. HAYASHI, I. TANIGUCHI, T. HASHIMOTO et Y. KOTANI : Electrical nucleation and growth of NaCH₃COO·3H₂O. Journal of Crystal Growth, 99(1):72–76, janvier 1990.
- [144] Y. YOSHII, M. KURAOKA, K. SENGOKU et T. OHACHI : Induction time and three-electrode current vs. voltage characteristics for electrical nucleation of concentrated solutions of sodium acetate trihydrate. Journal of Crystal Growth, 237–239, Part 1:414–418, avril 2002.
- [145] T. MUNAKATA et S. NAGATA : Electrical Initiation of Solidification and Preservation of Supercooled State for Sodium Acetate Trihydrate. In 14th International Heat Transfer Conference, Volume 7, pages 383–388, Washington, DC, USA, août 2010. ASME.
- [146] N. R. JANKOWSKI et F. P. MCCLUSKEY : Electrical Supercooling Mitigation in Erythritol. In 2010 14th International Heat Transfer Conference, Volume 7, pages 409–416, Washington, DC, USA, août 2010. ASME.
- [147] S. W. YOUNG et R. J. CROSS : THE MECHANICAL STIMULUS TO CRYSTALLIZATION. II. Journal of the American Chemical Society, 33(8):1375–1388, août 1911.

- [148] S. W. YOUNG et W. J. Van. SICKLEN : THE MECHANICAL STIMULUS TO CRYSTALLIZATION. 5. Journal of the American Chemical Society, 35(9):1067–1078, septembre 1913.
- [149] G. G. GOYER, T. C. BHADRA et S. GITLIN : Shock Induced Freezing of Supercooled Water. Journal of Applied Meteorology, 4(1):156–160, février 1965.
- [150] M. S. PLESSET : The Dynamics of Cavitation Bubbles. Journal of Applied Mechanics, 16(CaltechAUTHORS:20140808-114249321):277–282, septembre 1949.
- [151] W. LAUTERBORN : OPTIC CAVITATION. Le Journal de Physique Colloques, 40(C8):C8–273–C8–278, novembre 1979.
- [152] B. E. NOLTINGK et E. A. NEPPIRAS : Cavitation produced by Ultrasonics. Proceedings of the Physical Society. Section B, 63(9):674, septembre 1950.
- [153] H. FRENZEL et H. SCHULTES : Luminescenz im ultraschallbeschickten Wasser. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 27B(1):421–424, 1934.
- [154] D. F. GAITAN, L. A. CRUM, C. C. CHURCH et R. A. ROY : Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble. The Journal of the Acoustical Society of America, 91(6):3166–3183, juin 1992.
- [155] J. D. HUNT et K. A. JACKSON : Nucleation of Solid in an Undercooled Liquid by Cavitation. Journal of Applied Physics, 37(1):254–257, janvier 1966.
- [156] M. A. ROGERSON et S. S. S. CARDOSO : Solidification in heat packs: II. Role of cavitation. AIChE Journal, 49(2):516–521, février 2003.
- [157] K. OHSAKA et E. H. TRINH : Dynamic nucleation of ice induced by a single stable cavitation bubble. Applied Physics Letters, 73(1):129–131, juillet 1998.
- [158] R. CHOW, R. METTIN, B. LINDINGER, T. KURZ et W. LAUTERBORN : The importance of acoustic cavitation in the sonocrystallisation of ice-high speed observations of a single acoustic bubble. In IEEE Symposium on Ultrasonics, volume 2, pages 1447–1450 Vol.2, 2003.
- [159] Y. J. LÜ, W. J. XIE et B. WEI : Observation of ice nucleation in acoustically levitated water drops. Applied Physics Letters, 87(18):184107, octobre 2005.

RÉFÉRENCES

- [160] Y. J. LÜ et B. WEI : Supercooling of aqueous NaCl and KCl solutions under acoustic levitation. The Journal of Chemical Physics, 125(14):144503, octobre 2006.
- [161] F. BAILLON, F. ESPITALIER, C. COGNÉ, R. PECZALSKI et O. LOUISNARD : 28 - Crystallization and freezing processes assisted by power ultrasound. In Power Ultrasonics, pages 845–874. Woodhead Publishing, Oxford, 2015.
- [162] M. DALVI-ISFAHAN, N. HAMDAMI, E. XANTHAKIS et A. LE-BAIL : Review on the control of ice nucleation by ultrasound waves, electric and magnetic fields. Journal of Food Engineering, 195:222–234, février 2017.
- [163] T. INADA, X. ZHANG, A. YABE et Y. KOZAWA : Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 1. Control of freezing temperature. International Journal of Heat and Mass Transfer, 44(23):4523–4531, décembre 2001.
- [164] K. NAKAGAWA, A. HOTTOT, S. VESSOT et J. ANDRIEU : Influence of controlled nucleation by ultrasounds on ice morphology of frozen formulations for pharmaceutical proteins freeze-drying. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 45(9):783–791, septembre 2006.
- [165] K. SEO, S. SUZUKI, T. KINOSHITA et I. HIRASAWA : Effect of Ultrasonic Irradiation on the Crystallization of Sodium Acetate Trihydrate Utilized as Heat Storage Material. Chemical Engineering & Technology, 35(6):1013–1016, juin 2012.
- [166] Y. LIU, Y. LIU, P. HU, X. LI, R. GAO, Q. PENG et L. WEI : The effects of graphene oxide nanosheets and ultrasonic oscillation on the supercooling and nucleation behavior of nanofluids PCMs. Microfluidics and Nanofluidics, 18(1):81–89, janvier 2015.
- [167] X ZHANG, T. INADA, A. YABE, S. LU et Y. KOZAWA : Active control of phase change from supercooled water to ice by ultrasonic vibration 2. Generation of ice slurries and effect of bubble nuclei. International Journal of Heat and Mass Transfer, 44(23):4533–4539, décembre 2001.
- [168] William MONTES QUIROZ : Experimental study of the stability of an acoustic single bubble. Application to the ice nucleation induced by cavitation. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, février 2014.

- [169] S. L. HEM : The effect of ultrasonic vibrations on crystallization processes. Ultrasonics, 5(4):202–207, octobre 1967.
- [170] R. CHOW, R. BLINDT, R. CHIVERS et M. POVEY : The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions: primary and secondary nucleation. Ultrasonics, 41(8):595–604, novembre 2003.
- [171] N. LYCZKO, F. ESPITALIER, O. LOUISNARD et J. SCHWARTZENTRUBER : Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate. Chemical Engineering Journal, 86(3):233–241, avril 2002.
- [172] H. HARZALI, F. ESPITALIER, O. LOUISNARD et A. MGAIDI : Sono-crystallization of ZnSO₄ · 7H₂O. Physics Procedia, 3(1):965–970, janvier 2010.
- [173] G. ZENG, H. LI, S. LUO, X. WANG et J. CHEN : Effects of ultrasonic radiation on induction period and nucleation kinetics of sodium sulfate. Korean Journal of Chemical Engineering, 31(5):807–811, mai 2014.
- [174] A. HOTTOT, K. NAKAGAWA et J. ANDRIEU : Effect of ultrasound-controlled nucleation on structural and morphological properties of freeze-dried mannitol solutions. Chemical Engineering Research and Design, 86(2):193–200, février 2008.
- [175] M. D. Luque de CASTRO et F. PRIEGO-CAPOTE : Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). Ultrasonics Sonochemistry, 14(6):717–724, septembre 2007.
- [176] A. KORDYLLA, S. KOCH, F. TUMAKAKA et G. SCHEMBECKER : Towards an optimized crystallization with ultrasound: Effect of solvent properties and ultrasonic process parameters. Journal of Crystal Growth, 310(18):4177–4184, août 2008.
- [177] T. HOZUMI, A. SAITO et S. OKAWA : Effect of ultrasonic waves on freezing of supercooled water. Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences, pages 65–72, 1999.
- [178] T. HOZUMI, A. SAITO, S. OKAWA et T. MATSUI : Freezing phenomena of supercooled water under impacts of ultrasonic waves. International Journal of Refrigeration, 25(7):948–953, novembre 2002.

RÉFÉRENCES

- [179] T. KIMURA, T. SAKAMOTO, J.-M. LEVEQUE, H. SOHMIYA, M. FUJITA, S. IKEDA et T. ANDO : Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. Ultrasonics Sonochemistry, 3(3):S157–S161, novembre 1996.
- [180] L. QIU, L. SHI, Z. LIU, K. XIE, J. WANG, S. ZHANG, Q. SONG et L. LU : Effect of power ultrasound on crystallization characteristics of magnesium ammonium phosphate. Ultrasonics Sonochemistry, 36:123–128, mai 2017.
- [181] E. P. ONA, X. ZHANG, S. OZAWA, H. MATSUDA, H. KAKIUCHI, M. YABE, M. YAMAZAKI et M. SATO : Influence of Ultrasonic Irradiation on the Solidification Behavior of Erythritol as a PCM. Journal of Chemical Engineering of Japan, 35(3):290–298, 2002.
- [182] E. P. ONA, S. OZAWA, Y. KOJIMA, H. MATSUDA, H. HIDAKA, H. KAKIUCHI et M. SATO : Effect of Ultrasonic Irradiation Parameters on the Supercooling Relaxation Behavior of PCM. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36(7): 799–805, 2003.
- [183] E. MIYASAKA, M. TAKAI, H. HIDAKA, Y. KAKIMOTO et I. HIRASAWA : Effect of ultrasonic irradiation on nucleation phenomena in a $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ melt being used as a heat storage material. Ultrasonics Sonochemistry, 13(4):308–312, mai 2006.
- [184] E GÜNTHER, H MEHLING et S HIEBLER : Nucleation by ultrasound in subcooled PCM. In Proceeding of the 10th International Conference on Thermal Energy Storage (EcoStock), page 8, 2006.
- [185] C. RATHGEBER, L. MIRÓ, L. F. CABEZA et S. HIEBLER : Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? Thermochimica Acta, 596:79–88, novembre 2014.
- [186] A. Y. UZAN, Y. KOZAK, Y. KORIN, I. HARARY, H. MEHLING et G. ZISKIND : A novel multi-dimensional model for solidification process with supercooling. International Journal of Heat and Mass Transfer, 106:91–102, mars 2017.
- [187] J.-P. BEDECARRATS : Etude des transformations des matériaux à changements de phases encapsulés destinés au stockage du froid. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, janvier 1993.

- [188] W. YANG, F. LIU, Z. F. XU, B. P. LU et G. C. YANG : Use of recalescence behavior analysis for the prediction of grain refinement in undercooled Cu–Ni alloy. Journal of Materials Science, 46(9):3101–3107, mai 2011.
- [189] W. KURZ : Fundamentals of Solidification. Trans Tech Publications Ltd, Uetikon-Zuerich, Switzerland ; Enfield, N.H, 4 édition, juin 1998.
- [190] P. L. DIETZ, J. S. BRUKNER et C. A. HOLLINGSWORTH : Linear Crystallization Velocities of Sodium Acetate in Supersaturated Solutions. The Journal of Physical Chemistry, 61(7):944–948, juillet 1957.
- [191] Tetsuo MUNAKATA et Shinichi NAGATA : Study on Solidification Process of Sodium Acetate Trihydrate from Supercooled State. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 74(747):2365–2371, 2008.
- [192] M. DUQUESNE, A. GODIN, E. Palomo del BARRIO et F. ACHCHAQ : Crystal growth kinetics of sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage. Energy Procedia, 139:315–321, décembre 2017.
- [193] L. F. CABEZA, J. ROCA, M. NOGUÉS, H. MEHLING et S. HIEBLER : Immersion corrosion tests on metal-salt hydrate pairs used for latent heat storage in the 48 to 58°C temperature range. Materials and Corrosion, 53(12):902–907, 2002.
- [194] Liang ZHAO, Yuming XING, Xin LIU et Yegang LUO : Thermal performance of sodium acetate trihydrate based composite phase change material for thermal energy storage. Applied Thermal Engineering, 143:172–181, octobre 2018.
- [195] V. A. EFREMOV, N. O. ENDELADZE, V. M. AGRE et V. K. TRUNOV : Refinement of the crystal structure of sodium acetate trihydrate. Journal of Structural Chemistry, 27(3):498–501, 1986.
- [196] E. G. PÁLFFY, E. PRÉPOSTFFY, A. ZÖLD et G. BAJNÓCZY : Thermal properties of a heat storage device containing sodium acetate trihydrate. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 39(2):129–135, 1995.
- [197] A. PEBLER : Dissociation vapor pressure of sodium acetate trihydrate. Thermochimica Acta, 13(2):109–114, octobre 1975.
- [198] G. FERRER, A. SOLÉ, C. BARRENECHE, I. MARTORELL et L. F. CABEZA : Review on the methodology used in thermal stability characterization of phase change

RÉFÉRENCES

- materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50:665–685, octobre 2015.
- [199] J. GUION et M. TEISSEIRE : Nucleation of sodium acetate trihydrate in thermal heat storage cycles. Solar Energy, 46(2):97–100, janvier 1991.
- [200] T. WADA, R. YAMAMOTO et Y. MATSUO : Heat storage capacity of sodium acetate trihydrate during thermal cycling. Solar Energy, 33(3):373–375, janvier 1984.
- [201] T. X. LI, D. L. WU, F. HE et R. Z. WANG : Experimental investigation on copper foam/hydrated salt composite phase change material for thermal energy storage. International Journal of Heat and Mass Transfer, 115:148–157, décembre 2017.
- [202] Q. XIAO, J. FAN, L. LI, T. XU et W. YUAN : Solar thermal energy storage based on sodium acetate trihydrate phase change hydrogels with excellent light-to-thermal conversion performance. Energy, 165:1240–1247, décembre 2018.
- [203] Q. XIAO, M. ZHANG, J. FAN, L. LI, T. XU et W. YUAN : Thermal conductivity enhancement of hydrated salt phase change materials employing copper foam as the supporting material. Solar Energy Materials and Solar Cells, 199:91–98, septembre 2019.
- [204] L. F. CABEZA, G. SVENSSON, S. HIEBLER et H. MEHLING : Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material. Applied Thermal Engineering, 23(13):1697–1704, septembre 2003.
- [205] S. FURBO : Heat Storage with an Incongruently Melting Salt Hydrate as Storage Medium Based on the Extra Water Principle. In Thermal Storage of Solar Energy, pages 135–145. Springer, Dordrecht, 1981.
- [206] W. KONG, M. DANNEMAND, J. BRINKØ BERG, J. FAN, G. ENGLMAIR, J. DRAGSTED et S. FURBO : Experimental investigations on phase separation for different heights of sodium acetate water mixtures under different conditions. Applied Thermal Engineering, 148:796–805, février 2019.
- [207] T. WADA, F. KIMURA et R. YAMAMOTO : Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage, II. Eutectic Mixture of Pseudo-binary System $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 56(4): 1223–1226, avril 1983.

-
- [208] S. GSCHWANDER, Thomas H., G. HAGELSTEIN, A. SOLÉ, L. F. CABEZA, G. DIARCE, W. HOHENAUER, D. LAGER, A. RISTIC, C. RATHGEBER, P. HENNEMANN, H. MEHLING, C. PEÑALOSA et A. LÁZARO : Standardization of PCM Characterization via DSC. mai 2015.
- [209] C80 : Calorimètre isotherme C80, calorimétrie - SETARAM Instrumentation. <https://www.setaram.fr/setaram-products/calorimetrie/calorimetrie-calorimetrie/c80-2/>. Accédé le 25/11/2019.
- [210] A. YEHYA : Contribution to the experimental and numerical characterization of phase-change materials : consideration of convection, supercooling, and soluble impurities. Thèse de doctorat, Université d'Artois, décembre 2015.
- [211] R. NAUMANN, Th. FANGHÄNEL et H. H. EMONS : Thermoanalytical investigation of sodium acetate trihydrate for application as a latent heat thermal energy storage material. Journal of Thermal Analysis, 33(3):685–690, septembre 1988.
- [212] M. LE GUEN : La boîte à moustaches de TUKEY, un outil pour initier à la Statistique. page 16, 2001.
- [213] M. LEGAY, N. GONDREXON, S. LE PERSON, P. BOLDO et A. BONTEMPS : Enhancement of Heat Transfer by Ultrasound: Review and Recent Advances. International Journal of Chemical Engineering, 2011:1–17, 2011.
- [214] S. W. CHURCHILL et H. H. S. CHU : Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate. International Journal of Heat and Mass Transfer, 18(11):1323–1329, novembre 1975.
- [215] 818-SL/DB. <https://www.newport.com/p/818-SL--DB>. Accédé le 30/11/2019.
- [216] N. BEAUPERE, U. SOUPREMANIEN et L. ZALEWSKI : Solidification monitoring of supercooled phase change materials. In Refrigeration Science and Technology, volume May 2018, pages 166–173, 2018.
- [217] F. SERRA et E. M. TARENTJEV : Nonlinear Absorption of Light in Materials with Long-lived Excited States. Nonlinear Dynamics, janvier 2010.



A Masse des échantillons utilisés

Dans cette annexe sont présentées les différentes masses qui ont été utilisées pour nos essais, relatives aux différents chapitres. En premier lieu sont présentées dans le tableau A.1 les différentes masses utilisées en calorimétrie (chapitre 3).

Tableau A.1 – Masse des échantillons préparés pour la calorimétrie (chapitre 3)

Nom	$m_{conteneur}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée
36 mg ; 5 °C.min ⁻¹				
Échantillon 1	39,2	35,18	0	0,603
Échantillon 2	39,27	35,99	0	0,603
Échantillon 3	38,97	34,89	0	0,603
Échantillon 4	39,28	35,28	0	0,603
Échantillon 5 (cycle 1)	39,23	35,72	0	0,603
Échantillon 5 (cycle 2)	39,23	35,72	0	0,603
Échantillon 6	39,46	35,86	0	0,603
36 mg ; 2 °C.min ⁻¹				
Échantillon 1	39,34	34,93	0	0,603
Échantillon 2 (cycle 1)	39,19	36,36	0	0,603
Échantillon 2 (cycle 2)	39,19	36,36	0	0,603
Échantillon 2 (cycle 3)	39,19	36,36	0	0,603
Échantillon 3 (cycle 1)	39,35	35,41	0	0,603
Échantillon 3 (cycle 2)	39,35	35,41	0	0,603
Échantillon 3 (cycle 3)	39,35	35,41	0	0,603

Tableau A.1 Continué : Masse des échantillons préparés pour la calorimétrie (chapitre 3)

Nom	$m_{conteneur}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée
18 mg ; 5 �C.min ⁻¹				
�chantillon 1	39,44	19,07	0	0,603
�chantillon 2	39,01	18,28	0	0,603
�chantillon 3	39	18,94	0	0,603
�chantillon 4	39,1	18	0	0,603
�chantillon 5	39,65	18,2	0	0,603
�chantillon 6	39,69	17,88	0	0,603
�chantillon 7	40,01	18,45	0	0,603
18 mg ; 2 �C.min ⁻¹				
�chantillon 1 (cycle 1)	39,49	18,91	0	0,603
�chantillon 1 (cycle 2)	39,49	18,91	0	0,603
�chantillon 2 (cycle 1)	39,27	18,01	0	0,603
�chantillon 2 (cycle 2)	39,27	18,01	0	0,603
�chantillon 2 (cycle 3)	39,27	18,01	0	0,603
�chantillon 3	39,7	18,79	0	0,603
�chantillon 4	39,52	17,59	0	0,603
�chantillon 5	39,48	18,64	0	0,603

Viennent ensuite les valeurs de masse (m) et de volume (V) pour les échantillons contenant de l'eau et de l'éthylène glycol (EG), utilisées dans la calibration (chapitre 4).

Tableau A.2 –  chantillons préparés pour la calibration de la sonde ultrasons (chapitre 4)

Nom	$m_{conteneur}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée	V (mL)
Calibration 50 mL (Essai 1, eau)	41,7	0	26	0	26
Calibration 50 mL (Essai 2, eau)	41,1	0	26,1	0	26,1
Calibration 50 mL (Essai 3, eau)	41,4	0	26,1	0	26,1
Calibration 20 mL (eau)	29,8	0	9,7	0	9,7
Calibration 5 mL (eau)	8,9	0	3,6	0	3,6
Calibration 50 mL (EG)	41,4	0	23,9	0	26,2

Le tableau A.3 présente les masses (m) et volume (V) des différents échantillons utilisés dans les essais d'ultasons (premiers essais ou plan d'expérience), dont les valeurs servent aux résultats des essais réalisés dans le chapitre 6.

Tableau A.3 – Description des échantillons utilisés pour les essais de déclenchement par ultrasons (chapitre 6)

Nom	$m_{\text{conteneur}}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée	V (mL)
Tube 1 à 75 °C (Premiers essais)	42,3	30,9	3,4	0,54	30,2
Tube 2 à 75 °C (Premiers essais)	42,1	31,3	3,5	0,54	26,6
Tube 3 à 75 °C (Premiers essais)	42,2	32,1	3,5	0,54	28,7
Tube 1 à 90 °C (Premiers essais)	35	34,4	3,8	0,54	27,1
Tube 2 à 90 °C (Premiers essais)	42,1	30,3	3,3	0,54	27,1
Tube 3 à 90 °C (Premiers essais)	42	32,6	3,6	0,54	27,5
Tube 1 essai 1 (plan expérience)	26,9	11,6	1,3	0,54	10,3
Tube 2 essai 1 (plan expérience)	27	10,6	1,2	0,54	9,4
Tube 3 essai 1 (plan expérience)	27	11,3	1,2	0,54	10
Tube 1 essai 2 (plan expérience)	42,2	27	3	0,54	23,8
Tube 2 essai 2 (plan expérience)	42	28,2	3,1	0,54	24,8
Tube 3 essai 2 (plan expérience)	42,1	31,2	3,4	0,54	27,4
Tube 1 essai 3 (plan expérience)	10,2	3,9	0,43	0,54	3,4
Tube 2 essai 3 (plan expérience)	9	4,2	0,46	0,54	3,7
Tube 3 essai 3 (plan expérience)	8,9	4,2	0,46	0,54	3,7
Tube 1 essai 4 (plan expérience)	42	32,7	3,6	0,54	29,1
Tube 2 essai 4 (plan expérience)	42,1	30,4	3,4	0,54	27
Tube 3 essai 4 (plan expérience)	42	30,7	3,4	0,54	27,3
Tube 1 essai 5 (plan expérience)	26,9	11,2	1,2	0,54	9,8
Tube 2 essai 5 (plan expérience)	27	10,7	1,2	0,54	9,4
Tube 3 essai 5 (plan expérience)	27	10,8	1,2	0,54	9,5

Tableau A.3 Continué : Description des échantillons utilisés pour les essais de déclenchement par ultrasons (chapitre 6)

Nom	$m_{conteneur}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée	V (mL)
Tube 1 essai 6 (plan expérience)	48,2	32,4	3,6	0,54	28
Tube 2 essai 6 (plan expérience)	48	30,4	3,4	0,54	26,9
Tube 3 essai 6 (plan expérience)	47,8	32	3,5	0,54	28,3
Tube 1 essai 7 (plan expérience)	8,9	4,3	0,48	0,54	3,8
Tube 2 essai 7 (plan expérience)	8,9	4,3	0,47	0,54	3,8
Tube 3 essai 7 (plan expérience)	8,9	4,1	0,46	0,54	3,7
Tube 1 essai 8 (plan expérience)	8,9	4,2	0,46	0,54	3,7
Tube 2 essai 8 (plan expérience)	8,9	4,1	0,46	0,54	3,6
Tube 3 essai 8 (plan expérience)	8,9	4,3	0,47	0,54	3,8
Tube 1 essai 9 (plan expérience)	27	10,8	1,2	0,54	9,5
Tube 2 essai 9 (plan expérience)	27	12,1	1,3	0,54	10,8
Tube 3 essai 9 (plan expérience)	27,1	11,2	1,2	0,54	9,9

Enfin viennent les propriétés des échantillons utilisés dans le chapitre 7. Pour l'AST54%, une perte de masse avait été observée à la fin des essais préliminaires, suite à l'ajout de la baguette de soudure.

Tableau A.4 – Description des masses (m) et volume (V) utilisés pour les essais de vieillissement (chapitre 7)

Nom	$m_{conteneur}$ (g)	m_{MCP} (g)	m_{eau} (g)	w_{AS} visée	V (mL)
Premier �chantillon AST60 %	310,3	333,7	0,6	0	260
Deuxième �chantillon AST60 %	310,5	326,5	0	0,6	265
AST54% (essais préliminaires)	306,3	354,9	à 40 g	0,54	265
AST54% (essais vieillissement)	306,3	359,1	à 40 g	0,54	287

B Calibration de la sonde à ultrasons sur des matériaux autres que l'eau

Pour une calibration par ultrasons, une étude sur l'acétate de sodium trihydraté n'était pas souhaitable car elle pourrait provoquer la cristallisation du matériau. La température augmenterait presque instantanément à 58 °C, ce qui ne permettrait pas de mesurer de l'élévation de température. Notre étude a donc été réalisée d'abord avec de l'eau, dont les propriétés thermiques (masse \times chaleur spécifique) sont proches de celle de l'AST. On trouve en effet, pour un volume de 1 mL, une valeur de 4,18 J.K⁻¹ pour l'eau contre 3,6 J.°C⁻¹ pour l'AST. Des résultats intéressants ont alors été obtenus. L'étude d'un autre matériau a ensuite été réalisée, et l'éthylène glycol (KMG Ultra Pure Chemicals Ltd, Éthylène glycol) a été choisi pour sa disponibilité et le faible risque qu'il représentait. Ce matériau était à l'état liquide sur notre plage de mesure (qui pouvait varier entre 10 et 25 °C à puissance maximale) et nous avons considéré un produit (masse \times chaleur spécifique) autour de 1,93 J.K⁻¹ pour un volume de 1 mL.

La figure B.1 (a) présente l'évolution de la température sans ultrasons, comparée à celle dans l'eau (figure 4.4 (a)), puis avec ultrasons dans la figure B.1 (b).

Nous observons alors que son évolution est très différente de celle de l'eau (figure 4.4 (a)). Sans ultrasons, on observe un déphasage relativement important entre l'élévation de température de l'eau dans la cuve (courbe verte claire) et dans l'éthylène glycol contenue dans le tube (courbe mauve). Ce déphasage est d'autant plus surprenant qu'il est moins important que pour le cas où le tube contenait de l'eau (courbe violette et verte foncée), qui possède pourtant un produit (masse \times chaleur spécifique) deux fois plus élevé (4,18 J.K⁻¹ pour l'eau, contre 1,93 J.K⁻¹ pour l'éthylène glycol). Sous ultrasons (figure B.1 (b)), le même phénomène se répète, avec l'élévation de la température plus faible dans le tube, ce qui semble contraire à une évolution uniquement liée à la chaleur spécifique. Nous avons alors calculé la puissance avec l'équation B.1,

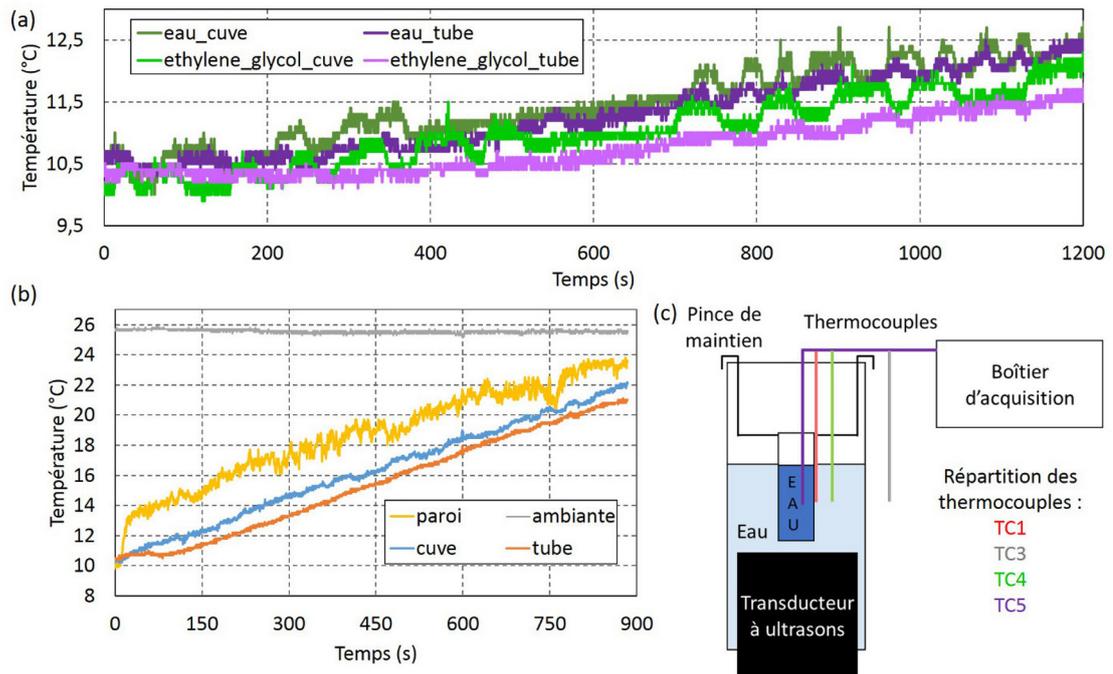


Figure B.1 – (a) Variation de la température mesurée dans la cuve et dans un grand tube d'éthylène glycol sans ultrasons, comparaison avec l'eau ; (b) variation de la température mesurée par 4 thermocouples avec ultrasons (100 % de la puissance nominale) pour de l'éthylène glycol et (c) répartition des différents thermocouples.

comme c'était le cas pour l'eau (équation 4.3).

$$P_{US} = \frac{m \times C_P \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}} - \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} h_{\text{conv}}(T) \times s \times (T_{\text{ambiante}} - T) dT \quad (\text{B.1})$$

Chaque essai comporte un échantillon de 2000 valeurs, pour éviter d'être influencée par une mesure de température oscillante, notamment en présence d'ultrasons. Plusieurs essais ont été menés à différentes puissances, et la puissance mesurée pour chacun de ces essais (basée sur les 2000 valeurs) est présentée sur la figure B.2. L'incertitude correspondait à un écart de $\pm 3 \sigma$ autour de cette moyenne.

On observe sur cette figure que la puissance, comme l'élévation de température sur la figure B.2 (b), est plus faible que pour l'eau. Cet écart est accentué par la différence des valeurs de chaleur spécifique entre les deux matériaux. À l'inverse, la mesure de la puissance absorbée par l'eau de la cuve est répétable par rapport aux essais précédents. Pour ces raisons, cette mesure dans l'éthylène glycol n'a pas été considérée comme pertinente pour ces travaux. En effet, une étude approfondie serait avant tout nécessaire pour comprendre les différences de comportement entre l'eau

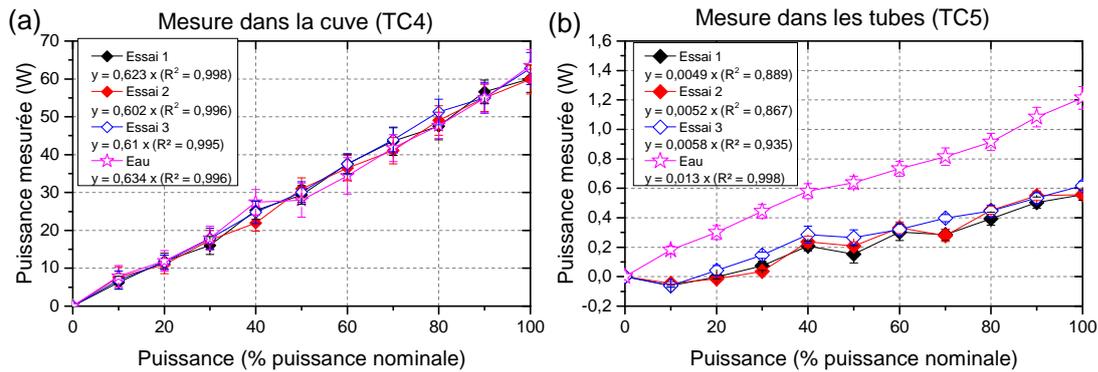


Figure B.2 – Puissance mesurée par calorimétrie (a) dans la cuve en PMMA et (b) à l’intérieur d’un tube de grand volume (26 mL d’éthylène glycol) en fonction de la puissance ultrasonore émise

et l’éthylène glycol contenues dans le tube, dont l’évolution semble contraire à une simple augmentation de la température liée à l’absorption des ultrasons par chaleur sensible. Nous avons alors préféré considérer la calibration réalisée avec l’eau, dont le produit (masse × chaleur spécifique) était plus proche de celui de l’AST à volume équivalent.



C Taille des défauts dans les tubes

Le tube de volume intermédiaire présentait un comportement différent lors de la cristallisation. Il a été supposé que cet écart provenait d'un état de surface différent. Une première piste envisagée était l'impact de la rugosité sur la rétention de cristaux, comme illustré dans la figure 2.2. Cependant, nos tubes étaient cylindriques (courbés) et transparents, ceci a compliqué la mesure de rugosité avec les équipements à notre disposition.

Une autre étude a été réalisée, par la mesure de la taille des défauts en surface des tubes. Pour cela, un microscope optique (Leica, M80) a été utilisée. Des images ont été obtenues à un grossissement de $\times 2,5$ ou $\times 4$. Un exemple d'image est présenté dans la figure C.1 (a). Cette image a ensuite été binarisée (figure C.1 (b)) à partir d'une méthode de seuillage automatique ("MaxEntropy") sur le logiciel ImageJ. L'objectif d'une méthode automatique était d'avoir un critère qui ne dépende pas de l'utilisateur. Parmi ces méthodes, celle de "MaxEntropy" donnait une image binarisée dont les contours semblaient les plus proches de l'image brute.

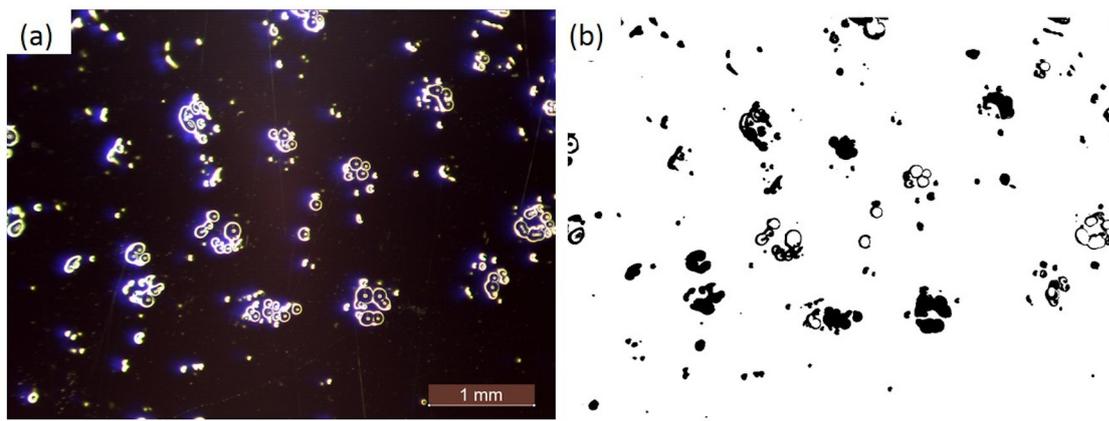


Figure C.1 – (a) Image brute du tube de grand diamètre (50 mL), échelle $\times 2,5$ et (b) Image binarisée par la méthode "MaxEntropy"

À partir de cette image binaire, les contours des défauts ont été tracés, ce qui nous a permis de mesurer l'aire et le périmètre de chacun d'entre eux. Un diamètre apparent des défauts a ensuite été calculé par l'équation C.1

$$\text{diamètre apparent (mm)} = 4 \times \text{Aire} / \text{Périmètre} \quad (\text{C.1})$$

Il a été estimé qu'une taille de défaut inférieure à 10 μm pouvait être un défaut de l'image, et ils n'ont pas été considérés par la suite. Nous avons alors mesuré la taille de l'ensemble de ces défauts et avons obtenu la distribution présentée dans la figure C.2

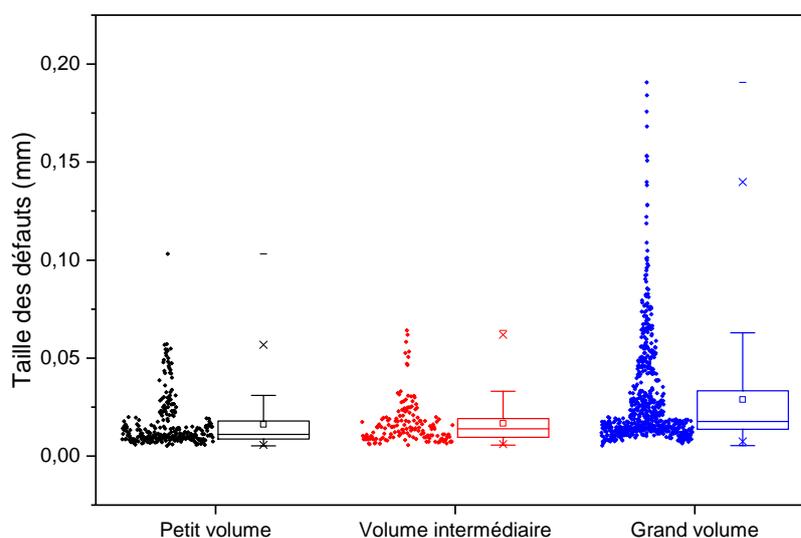


Figure C.2 – Taille des défauts pour les différents tubes

On observe alors que la taille de ces défauts, plus importante pour les tubes de grand volume, est similaire entre les tubes de petit et moyen volumes. L'hypothèse d'une rugosité plus faible (figure 2.2) ou d'un diamètre de défaut plus petit, qui augmenterait le temps de surfusion, ne semble pas s'appliquer au cas de nos tubes. Une autre approche devrait alors être considérée pour expliquer un nombre de cycles plus important pour cristalliser ce tube.

D'autre part, le choix du bouchon n'a pas été considéré comme important au cours de ces essais. Des bouchons en caoutchouc avaient donc été utilisés pour le tube de 20 mL, alors que des bouchons en liège avaient été utilisés pour les tubes de 5 et 50 mL (VWR, XXXX Corks). Il serait alors possible, au vu des résultats obtenus, que le choix du matériau pour ces bouchons ait aussi un impact, qui n'a cependant pas été étudié en détail dans ces travaux.

Lien du volume avec la puissance

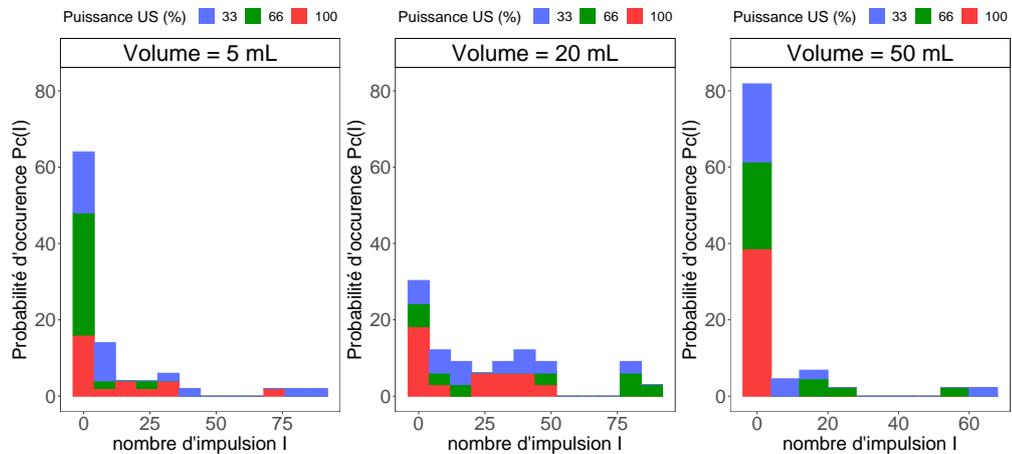


Figure D.2 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 volumes, en considérant un lien avec la puissance

De même, les différentes couleurs (puissances différentes) ne présentent pas de tendance particulière entre les trois volumes.

Lien du volume avec le degré de surfusion

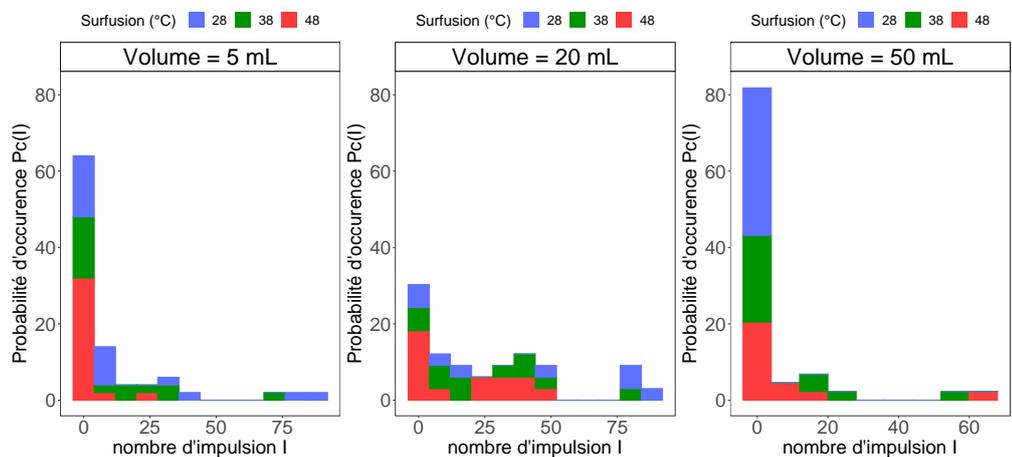


Figure D.3 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 volumes, en considérant un lien avec le degré de surfusion

Enfin, la probabilité d’occurrence en fonction du volume ne semble pas influencée par le degré de surfusion, puisqu’aucune condition n’est plus favorable que les deux autres.

Lien de la durée des ultrasons

A partir des figures D.4, D.5 et D.6, il est constaté que le volume impacte directement sur la probabilité d'occurrence de la cristallisation.

Lien de la durée des ultrasons avec le volume

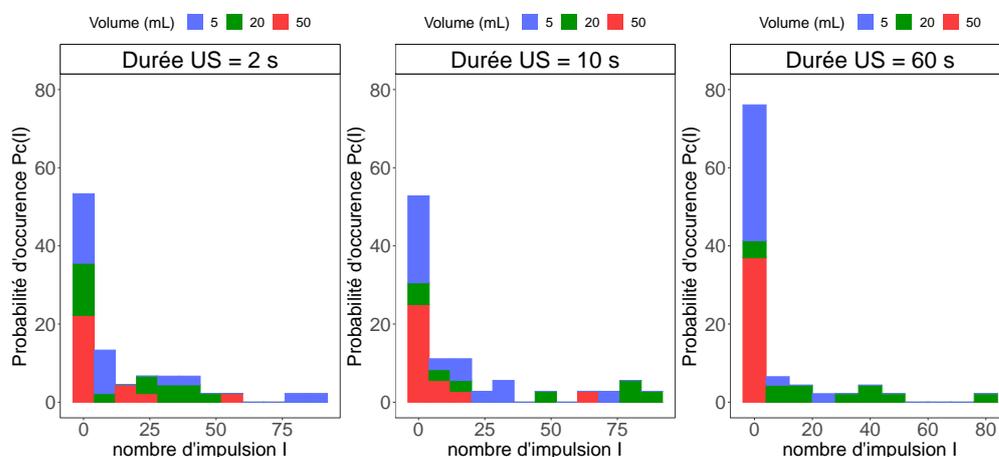


Figure D.4 – Nombre d'occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d'ultrasons, en considérant un lien avec le volume

Ce comportement peut particulièrement être vérifié sur la figure D.4, où la cristallisation se produit presque systématiquement au premier cycle (32 essais sur 35) pour des volumes de 5 (courbe bleue) et 50 mL (courbe rouge). En parallèle, elle se produit plus rarement au 1^{er} cycle pour le volume intermédiaire (courbe verte) et atteint une moyenne de 44 cycles pour cristalliser. Ce tube intermédiaire n'impacte que peu le résultat à 2 s mais son influence est plus évidente sur les durées de 10 ou 60 s. La probabilité de cristalliser est alors affectée par ce volume intermédiaire, et pourrait être plus élevée si seule les tubes de 5 et 50 mL étaient considérés.

Lien de la durée des ultrasons avec la puissance

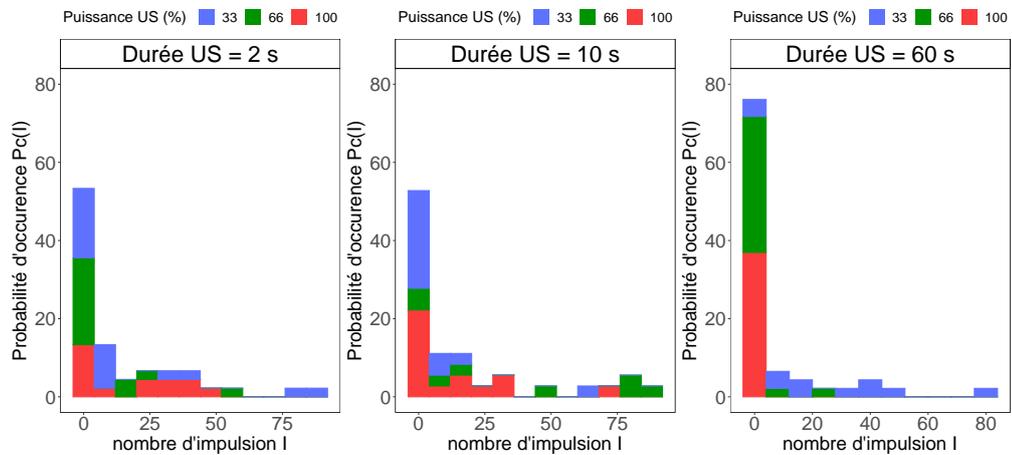


Figure D.5 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d’ultrasons, en considérant un lien avec la puissance

Cette figure nous montre que deux configurations d’essai sont moins favorables à la cristallisation : l’essai à 66 % d’ultrasons pendant 10 s et à 33 % de puissance et 60 s. Cependant, il s’agit de l’influence du volume, vue précédemment, et la puissance ne semble donc pas avoir d’impact.

Lien de la durée des ultrasons avec le degré de surfusion

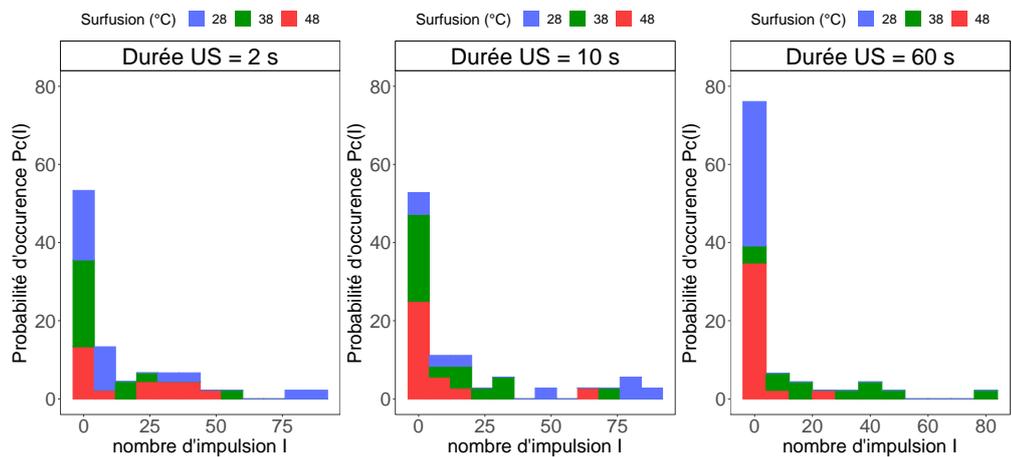


Figure D.6 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 durées d’ultrasons, en considérant un lien avec le degré de surfusion

Comme pour la puissance, un comportement différent est obtenu pour deux configurations, qui correspondent à un tube de volume intermédiaire.

Lien de la puissance avec d'autres facteurs

Nous avons vu qu'une durée d'application des ultrasons de 60 s est une condition déjà perçue comme favorable. Une plus longue durée d'ultrasons semble en effet faciliter la cristallisation. Cependant, elle perd en efficacité pour le volume intermédiaire, ce qui vient affecter la puissance comme cela peut être vu dans la figure D.8

Lien de la puissance avec le volume

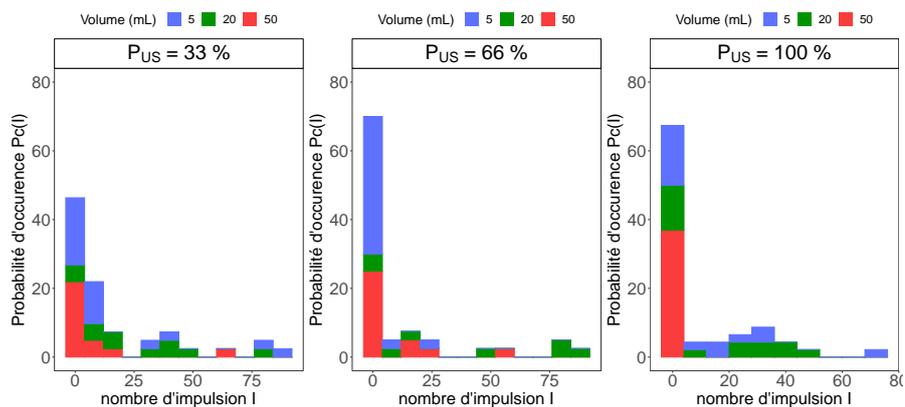


Figure D.7 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec le volume

La figure D.7 ne permet pas de mettre en évidence un lien entre puissance et volume, puisque les résultats sont proches entre les trois volumes.

Lien de la puissance avec la durée des ultrasons

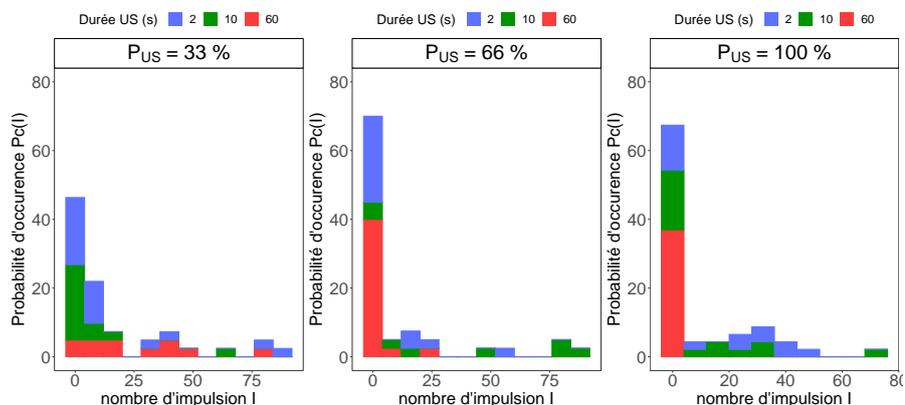


Figure D.8 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec la durée des ultrasons

Comme énoncé précédemment, on constate sur la figure D.8 que la courbe rouge, qui correspond à une durée d’ultrasons de 60 s, présente des pics plus intenses pour des puissances P_{US} de 66 ou 100 %. A 33 %, le pic est très faible, ce qui tend à diminuer la probabilité de cristallisation globale.

Lien de la puissance avec le degré de surfusion

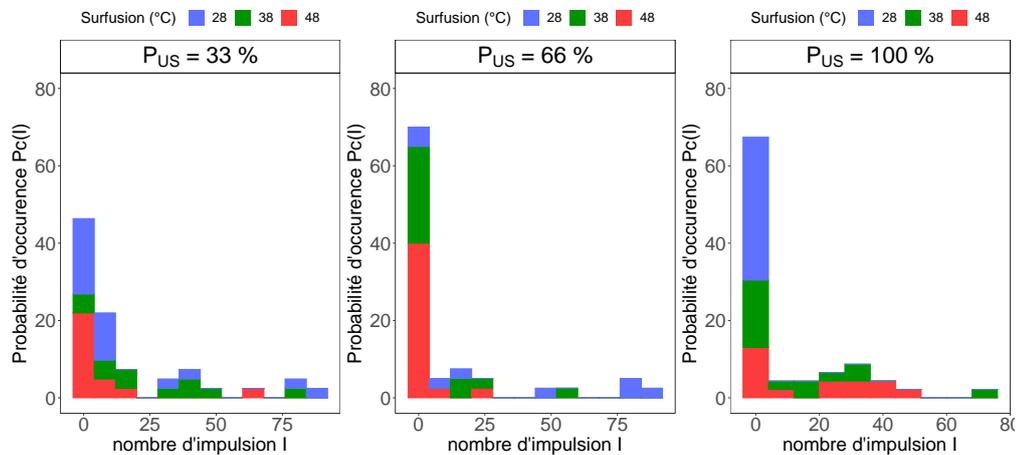


Figure D.9 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 puissances, en considérant un lien avec le degré de surfusion

De même que pour le volume, il ne semble pas y avoir d’impact du degré de surfusion, puisque les couleurs illustrées sur la figure D.9 ne montrent pas de tendance.

Lien du degré de surfusion

Nous observons ici une bonne répartition des valeurs en fonction des paramètres sur les figures D.9, D.10 et D.12

Lien du degré de surfusion avec le volume

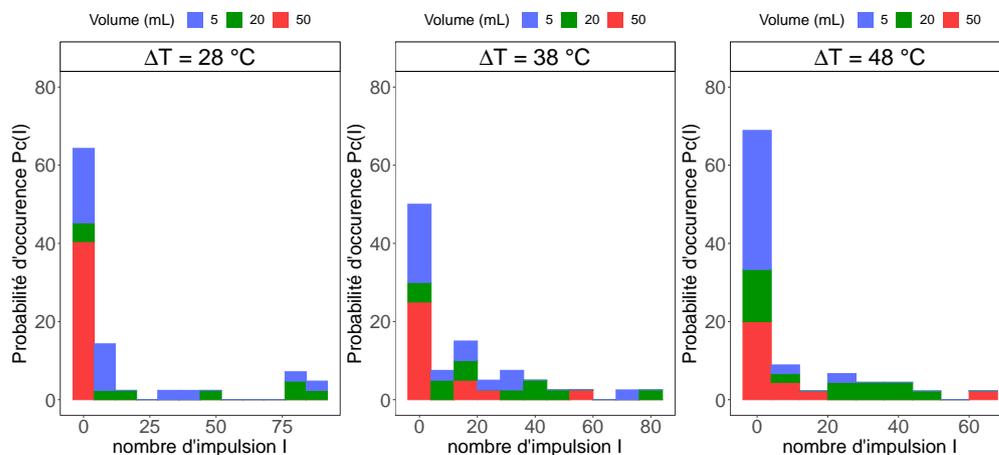


Figure D.10 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien avec le volume

Nous voyons ici que la proportion du tube de grand volume à déclencher la cristallisation semble diminuer au fur et à mesure que le degré de surfusion augmente, alors que celle du petit volume semble augmenter. Cependant, ce comportement pourrait être lié à d’autres facteurs. Les essais les plus favorables (28 °C ; 50 mL et 48 °C ; 5 mL) étaient en effet tous deux réalisés avec une durée d’impulsion de 60 s.

Lien du degré de surfusion avec la puissance

Le lien du degré de surfusion avec la puissance est présentée dans la figure D.11.

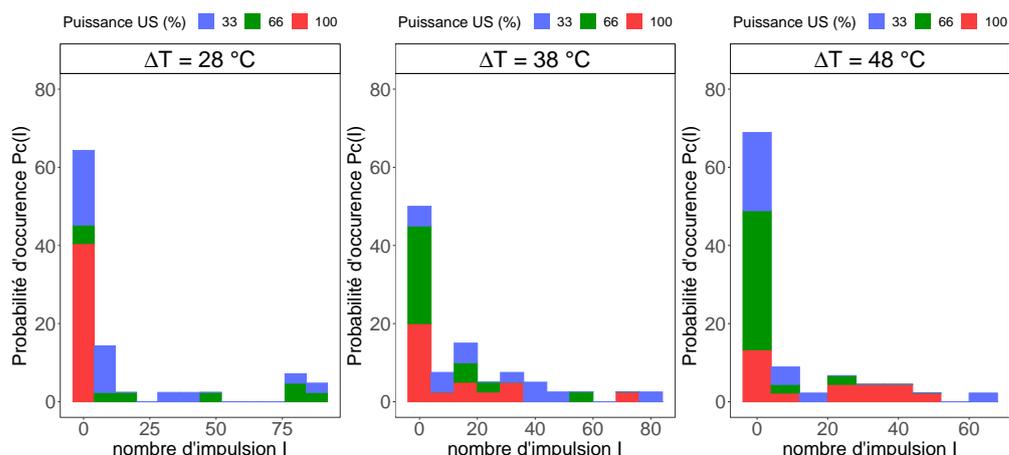


Figure D.11 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien avec la puissance

Nous constatons sur celle-ci que qu'une puissance de 66 % semble augmenter la probabilité de cristallisation avec une augmentation du degré de surfusion. En parallèle, une puissance de 100 % tend à limiter cette probabilité avec l'augmentation de la surfusion. Ce comportement n'a cependant pas pu être expliqué, et semble essentiellement lié à d'autres facteurs comme la durée de l'impulsion ultrasonore.

Lien du degré de surfusion avec la durée des ultrasons

Le lien entre degré de surfusion et durée des ultrasons est représenté dans la figure D.12.

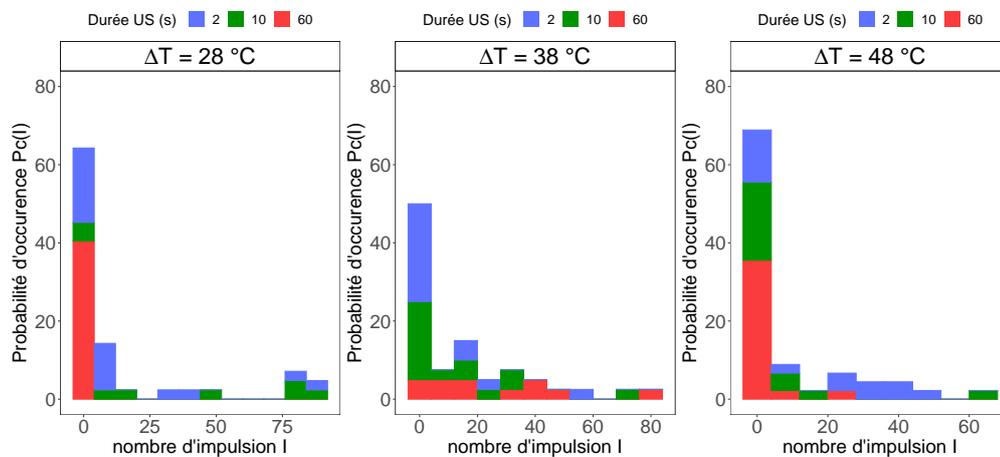


Figure D.12 – Nombre d’occurrences de la cristallisation en fonction du nombre de cycles pour 3 degrés de surfusion, en considérant un lien la durée des ultrasons

Les évolutions entre les 3 facteurs semblent alors être équitablement réparties, sans qu’une tendance claire n’apparaisse dans cette figure.

E Durée de solidification sous d'ultrasons

Une accélération de la vitesse de croissance a ainsi pu être mesurée par la caméra rapide. Cette progression du cristal semblait ne se produire qu'à proximité des parois, et l'utilisation d'une caméra unique n'a pas permis l'obtention d'informations sur l'évolution dans la profondeur. Comme dans le chapitre 5, une mesure du plateau de solidification a donc été souhaitée. Cependant, il a été conclu dans ce même chapitre que le laser ne permettait pas de mesurer l'évolution pour une température de cristallisation inférieure à 38 °C. Le banc expérimental ne permettait pas d'atteindre une telle température de manière stable, ce qui a gêné la réalisation de tels essais. La durée de solidification a donc été mesurée avec un thermocouple, selon des conditions favorables à une cristallisation et une propagation rapide. Un tube de faible volume (5 mL) a été sélectionné car il était le plus favorable à une augmentation de la vitesse de cristallisation. Bien qu'une température de 10 °C était aussi la plus favorable à une cristallisation rapide, le refroidissement était trop important pour observer une stabilisation à la température du liquidus. Une température de 20 °C a donc été sélectionnée, ce qui permettait de comparer la durée de ce plateau entre les essais avec et sans ultrasons. De plus, une puissance intermédiaire (66 %) a été choisie arbitrairement. Les durées de solidifications moyennées sur 5 essais, avec et sans ultrasons sont reportées dans le tableau E.1. L'incertitude représente un écart de $\pm 3 \sigma$ autour de la valeur, avec σ l'écart type.

Tableau E.1 – Valeur de durée de recalescence et de solidification avec et sans ultrasons. T_C : Température de cristallisation (°C), ΔT : Degré de surfusion, Δt_{rec} : durée de la recalescence (remontée de température au liquidus), Δt_{exp} : durée de la solidification

Essai	T_C (°C)	ΔT (°C)	Δt_{rec} (s)	Δt (s)
Sans US	20,1 ± 0,16	37,9 ± 0,16	8,7 ± 0,12	7,2 ± 0,7
Avec US	21,5 ± 0,3	36,5 ± 0,3	8,6 ± 0,4	8,3 ± 2,5

La température était plus éloignée de la température de l'eau environnante (20 °C) sous ultrasons, à cause de l'augmentation préalable de la température due à l'absorption de l'énergie ultrasonore. Il est aussi possible que la durée de cristallisation ait été modifiée par rapport au chapitre 5 avec l'utilisation d'un tube différent.

À première vue, les ultrasons ne permettent pas d'accélérer la vitesse de cristallisation. Cependant, il est possible qu'ils aient un effet thermo-chimique sur l'acétate de sodium trihydraté, qui augmenterait la température et influencerait la durée finale de cristallisation. En effet, la figure E.1 présente une comparaison entre une cristallisation avec et sans ultrasons.

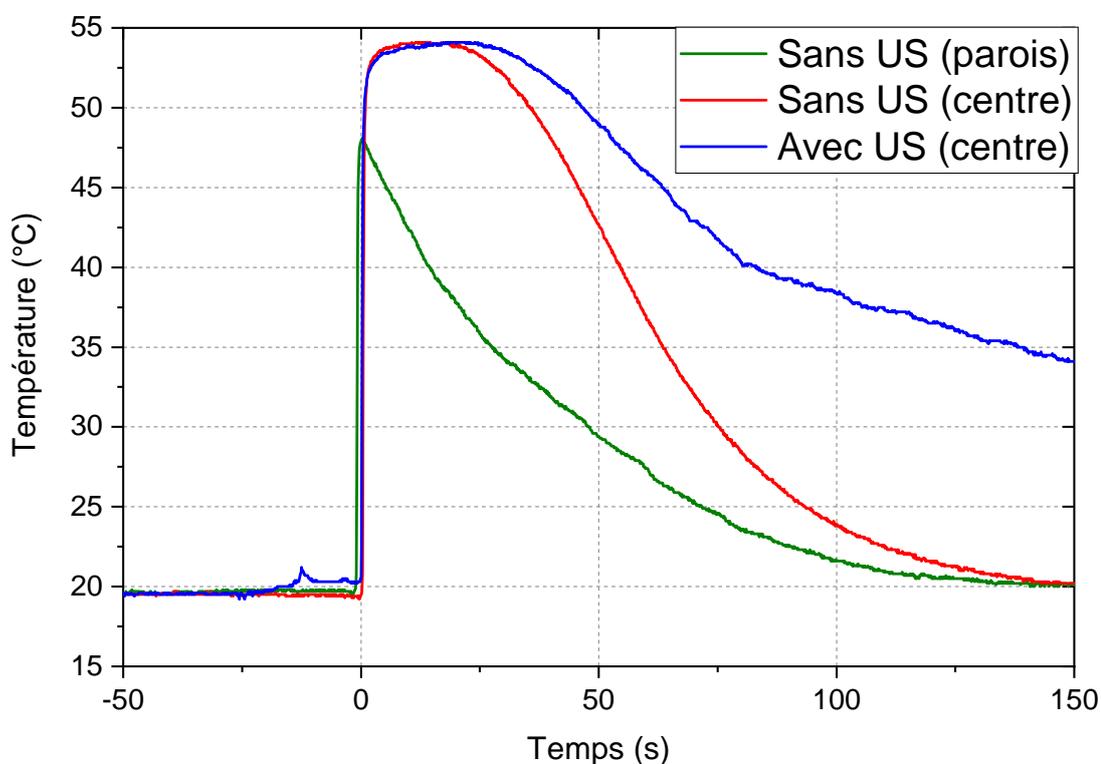


Figure E.1 – Évolution de la température après une cristallisation du MCP contenu dans le tube avec et sans ultrasons (au centre ou en parois)

On observe alors que la température de l'échantillon sans ultrasons retourne à température ambiante. Après une cristallisation avec ultrasons, la température reste élevée (autour de 35 °C) même après plusieurs minutes. Ce maintien d'une température élevée pourrait avoir un impact sur la mesure. Il n'a donc pas été possible de conclure sur un possible lien entre ultrasons et accélération de la libération de chaleur.

Résumé

Le stockage par chaleur latente à l'aide de matériaux à changement de phase (MCP) est une technique largement connue pour conserver l'énergie solaire thermodynamique (stockage à grande échelle). Des systèmes de stockage sont aussi en cours de développement à des échelles intermédiaires. Certains MCP peuvent présenter un large degré de surfusion, où le matériau reste liquide en dessous de son point de fusion. Cette surfusion est généralement perçue comme un obstacle au développement d'applications car la température devra être diminuée bien au-delà du point de fonctionnement visé pour aboutir à la cristallisation. Cependant, elle pourrait devenir un avantage si un moyen efficace était développé pour déclencher une libération de chaleur à la demande par une cristallisation répétable. L'acétate de sodium trihydraté (AST, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a tout d'abord été sélectionné parmi différents MCP. Celui-ci fond à 58 °C et possède une chaleur latente de 240 J.g⁻¹. Celle-ci peut évoluer au cours des cycles à cause de la dissociation entre l'acétate de sodium anhydre et l'eau. Une diminution de sa valeur de 10 % après 70 cycles a été mesurée, sans que la méthode d'ajout d'eau n'ait permis de l'atténuer. Son degré de surfusion dépend du volume, et peut atteindre environ 100 °C pour une masse de 20 mg. Un banc expérimental original a ensuite été développé qui intègre une sonde à ultrasons externe pour déclencher la cristallisation à la demande. Il permet également d'étudier certains paramètres ayant un impact sur le taux de nucléation, comme la masse de l'échantillon (entre 3 et 30 g), le degré de surfusion ou l'énergie fournie par ultrasons. Une cristallisation répétable a ainsi été obtenue dès la génération des ultrasons selon des conditions spécifiques.

Mots-clefs : stockage de chaleur latente, matériaux à changement de phase, surfusion, cristallisation assistée par ultrasons, vieillissement par ségrégation

Abstract

Thermal energy storage with phase change materials (PCMs) is a well-known technique to store solar thermal energy (large scale storage applications). The development of thermal storage is also growing at intermediate scales. Some PCMs can exhibit a large supercooling degree, as the material remain liquid below its melting point. This supercooling degree can be seen as a limitation to the use of PCMs in applications, because a value below the required application temperature needs to be reached. However, it would be turned into a benefit if a reliable way of crystallization triggering was developed for heat on-demand applications. Sodium Acetate Trihydrate (SAT, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was first selected from a large range of PCMs. This material melts at 58 °C and its initial latent heat, around 240 J.g⁻¹, can change throughout cycles because of the dissociation between anhydrous sodium acetate and water. A decrease of 10 % of this latent heat was measured after 70 cycles, however it could not be limited by the used method of the extra-water addition. Its supercooling degree is volume-dependent and can reach approximately 100 °C at 20 mg. The main goal of this work was the supercooling reduction, thanks to the development of an original experimental bench with an external ultrasonic transducer as triggering technique. This bench allows for variation of several parameters that can affect the nucleation rate, such as sample mass (between 3 and 30 g), supercooling degree or energy provided by ultrasounds. Thanks to this variation, a reliable crystallization was observed from the beginning of ultrasonic irradiations, under specific conditions.

Keywords: latent heat thermal energy storage, phase-change materials, supercooling, ultrasonic-assisted crystallization, ageing by segregation