# Étude de la convection naturelle dans les matériaux à changement de phase

Justine Noel

▶ **To cite this version:**

Justine Noel. Étude de la convection naturelle dans les matériaux à changement de phase. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0062 . tel-04205083

**HAL Id: tel-04205083**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04205083**

Submitted on 12 Sep 2023

**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 DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

# THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

**École Doctorale** n°608
Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie (SIMPPÉ)

**Spécialité de doctorat :** Énergie et Mécanique

**par Justine NOEL**

---

# Étude de la convection naturelle dans les matériaux à changement de phase

---

Soutenue le 21 avril 2023
Devant le jury composé de :

**Président du jury :**

| | |
|---|---|
| Valery Botton | Professeur, LMFA - INSA, Lyon |

**Rapporteurs :**

| | |
|---|---|
| Anne Davaille | Directrice de Recherche CNRS, FAST, Paris Saclay |
| Jean-Marie Bonny | Directeur de recherche INRAE, AgroResonance, Clermont-Ferrand |

**Examinateurs :**

| | |
|---|---|
| Guillaume Ovarlez | Directeur de recherche CNRS, LOF, Bordeaux |
| Christel Métivier *(Directrice de thèse)* | Professeure, LEMTA - Université de Lorraine, Nancy |
| Sébastien Leclerc *(Co-Directeur de thèse)* | Ingénieur de recherche, LEMTA, Nancy |

---

Laboratoire Énergies & Mécanique Théorique et Appliquée – UMR 7563 – Université de Lorraine
2 Avenue de la Forêt de Haye – 54505 – Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

# Remerciements

Je tiens à remercier en premier Christel Métivier, ma directrice de thèse pour m'avoir poussé vers le haut tout au long de mon parcours universitaire et pendant ma thèse. De la licence à la soutenance de thèse, le travail fut long et parsemé d'embûches, qu'une nouvelle aventure commence. Elle a toujours été disponible pour répondre à mes innombrables questions, relire de nombreuses fois articles et manuscrit. Merci également pour les moments en dehors du labo.

Je remercie Sébastien Leclerc, mon co-directeur de thèse sans qui cette thèse expérimentale n'aurait pas eu lieu. Grâce à son expertise sur l'IRM, j'ai pu réaliser de nombreuses et belles expériences. Il a été réactif, disponible et a su me conseiller dans tout le post traitement expérimental. Après avoir obtenu 200h de vidéos IRM, il faut de l'aide pour faire le point.

Je voudrais remercier les membres du jury Anne Davaille et Jean Marie Bonny, pour leur travail de rapporteur, ainsi que Valery Botton et Guillaume Ovarlez, pour leur travail d'examinateur. Grâce à eux, la soutenance fût riche en questions intéressantes.

Je souhaite remercier mes collègues. Merci à Liudmyla et Mykola pour le travail collaboratif sur les propriétés du MCP, ensemble nous avons pu fournir un travail intéressant couplant simulation de dynamique moléculaire et expérimentations. Merci à Yves Jannot, grâce à lui j'ai pu réaliser une caractérisation thermique fine et complète. Il a toujours été disponible et a su m'apporter de nombreuses connaissances et méthodologies. Merci à Philippe Marchal et Nicolas Louvet pour leurs expertises en rhéomètrie (même si certains comportements restent sans réponses).

Je tiens à remercier tous les enseignants chercheurs, chercheurs et doctorants avec qui j'ai pu interagir au laboratoire ou en conférence.

Je voudrais remercier Olivier Farges pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner. Merci à tous mes collègues de l'ENSGSI.

À toute l'équipe du LEMTA, un grand merci. Merci à Jean Yves et Jérémy pour leurs aides sur les dispositifs expérimentaux indispensables à cette thèse. Merci à Hadrien pour le travail sur le Raman (et de m'avoir détendu dans les moments stressants). Merci à Simon, Mathieu et Jamal pour leurs aides sur les différents dispositifs. Je voudrais également remercier toute l'équipe administrative : Valérie, Laura, Marie, Rachida, Céline. Je remercie Ludovic que j'ai réussi à désespérer en transformant mon ordinateur en radiateur.

Merci à mes collègues du bureau, Morgan, Ghita, Nicolo et mention spécial à Maxime, à qui je passe le flambeau de la thèse, à nos discussions sur des sujets plus ou moins scientifiques, à nos goûters. C'est surtout grâce aux doctorants et anciens doctorants, post-docs du labo que cette thèse s'est concrétisée : Juan, Mateus, Guisseppe, Romain, Medhi, Zarina, Kaoutar, Guillaume, William, Adrien, Thomas, Léa. Je voudrais saluer les membres du trio de thèse Alice et Rémi, on a commencé ensemble, et on a fini ensemble même si la motivation a parfois manqué. De bons moments au labo et en dehors qui sont de bons souvenirs, hâte d'en construire de nouveaux.

Je remercie mes amies Clarisse, Marine, Laurine, Pauline pour ces moments détentes, une bulle en dehors de la thèse. Merci à mes amis du lycée Thibaut, Corentin, Enzo, malgré la distance, les liens restent forts.

Je voudrais remercier ma famille, mes parents Maryse et Sylvain, qui m'ont toujours poussé à donner le meilleur de moi et qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire. Même si vous êtes un peu perdu dans les années, je suis enfin docteure. Je remercie également Océane, ma sœur d'avoir été présente et Éline ma nièce, un sourire est toujours agréable. Je remercie également ma belle famille : Sandrine (au premier rang le jour J), Daniel, Kylian, Noémie, Thomas et Justine.

Et enfin, un immense merci à Mylène, les mots ne suffisent pas. Elle a su m'épauler de l'audition de thèse à la soutenance, en passant par la relecture du manuscrit. Sans ton soutien sans faille, cette thèse n'aurait pas eu lieu. Merci à toi, et à notre futur bébé.

# Table des matières

**Chapitre Introduction** **1**

1 Contexte . . . . . 1

2 L'instabilité de Rayleigh Bénard . . . . . 3

3 Organisation de la thèse . . . . . 7

Bibliographie . . . . . 10

**Chapitre 1 Méthodes expérimentales** **11**

1.1 Caractérisation . . . . . 11

1.1.1 Densité . . . . . 11

1.1.1.1 Densité liquide . . . . . 11

1.1.1.2 Densité solide . . . . . 12

1.1.2 Conductivité thermique . . . . . 13

1.1.2.1 Fil chaud stationnaire . . . . . 13

1.1.2.2 Aiguille chaude instationnaire . . . . . 16

1.1.3 Capacité calorifique et chaleur latente . . . . . 19

1.1.4 Rhéométrie . . . . . 20

1.1.4.1 En phase liquide . . . . . 21

1.1.4.2 Étude du changement de phase . . . . . 22

1.2 Résonance Magnétique : principe et technique . . . . . 23

1.2.1 Principe de base . . . . . 23

1.2.2 Relaxation . . . . . 27

1.2.3 Écho de spin . . . . . 27

1.2.4 Imagerie . . . . . 29

1.2.4.1 Gradient de lecture . . . . . 29

1.2.4.2 Écho de spin/ écho de gradient . . . . . 30

1.2.4.3 Gradient de phase . . . . . 31

1.2.4.4 Gradient de coupe . . . 32
1.2.4.5 Le contraste en IRM . . . 33
1.2.4.6 Mesure de vitesse . . . 34
1.2.4.7 Imagerie de température . . . 35
Bibliographie . . . 39
1.A.1 Annexe - Calibration et validation . . . 40

**I Caractérisation 45**

**Chapitre 2 Caractérisation de l'héxadecane 47**
2.1 Introduction . . . 48
2.2 Hexadecane physical and thermal properties at the macroscopic scale . . . 53
2.2.1 Density and thermal expansion . . . 53
2.2.2 Thermal conductivity . . . 54
2.2.3 Melting and solidification temperatures, latent heat and specific heat capacity . . . 57
2.3 Rheological behavior . . . 59
2.3.1 Liquid phase . . . 59
2.3.2 Phase transition . . . 60
2.3.2.1 Temperature ramps . . . 60
2.3.2.2 Steady temperature . . . 65
2.4 System at rest and local investigation with Raman spectroscopy . . . 67
2.4.1 Raman spectra of solid and liquid phases . . . 69
2.4.2 Evolution of Raman spectra during solidification . . . 70
2.4.3 Differences between melting and solidification . . . 71
2.4.4 Polarized Raman in solid phase . . . 75
2.5 Discussion and conclusive remarks . . . 76
Bibliography . . . 83

**Chapitre 3 Caractérisation du PEG 600 85**
3.1 Étude rhéologique du peg 600 . . . 85
3.1.1 Phase liquide . . . 85
3.1.2 Rhéométrie en changement de phase . . . 87
3.2 Thermal characterization of polyethylene glycol 600 in liquid and solid phase and across the phase transition . . . 89

3.2.1 Introduction . . . 90
3.2.2 Methods and experimental devices . . . 91
3.2.2.1 Material . . . 91
3.2.2.2 Density . . . 92
3.2.2.3 Thermal conductivity . . . 94
3.2.2.4 Specific heat capacity and latent heat . . . 100
3.2.3 Results . . . 100
3.2.3.1 Density . . . 100
3.2.3.2 Thermal conductivity . . . 102
3.2.3.3 Specific heat capacity and latent heat . . . 105
3.2.4 Conclusion . . . 108
Bibliography . . . 111
3.A.1 Annex - Estimation of the error due to steady-state contact resistances . . 112

**II Etude du changement de phase en configuration de Rayleigh-Bénard 113**

**Chapitre 4 Étude du changement de phase de l'hexadécane en configuration Rayleigh Bénard 115**

4.1 Introduction . . . 116
4.2 Materials and methods . . . 120
4.2.1 Material properties . . . 120
4.2.2 Experimental device and protocols . . . 121
4.2.3 MRI Protocols . . . 122
4.3 Results . . . 124
4.3.1 Unsteady background state . . . 124
4.3.2 Steady background state . . . 131
4.4 Conclusion . . . 137
Bibliography . . . 141
4.A.1 Annex - Steady conductive regime . . . 142
4.A.2 Annex - Simulation of the phase change in conductive regime . . . 143

**Chapitre 5 Étude du changement de phase du polyéthylène glycol en configuration Rayleigh Bénard 147**

5.1 Matériaux et méthodes . . . 148

5.1.1 Matériaux . . . 148
5.1.2 Dispositif et protocoles expérimentaux . . . 149
5.1.3 Protocole IRM . . . 149
5.2 Conduction stable . . . 152
5.3 Convection . . . 156
5.3.1 Régime instationnaire . . . 156
5.3.1.1 Démarrage de la convection . . . 156
5.3.1.2 Motifs de convection . . . 161
5.3.2 Régime stationnaire . . . 164
5.3.2.1 Hauteur de la phase liquide et de la zone molle . . . 164
5.3.3 Transferts thermiques . . . 166
5.4 Conclusion . . . 170
Bibliographie . . . 172

**Chapitre Conclusions et perspectives 173**

# Introduction

## 1 Contexte

La crise énergétique actuelle nous fait réfléchir sur notre production et consommation d'électricité. L'énergie est produite sous forme thermique (nucléaire, thermique fossile, solaire) ou mécanique (hydraulique, éolien) puis transformée en énergie électrique. La production d'électricité à un moment donné impose son utilisation immédiate. Si le besoin est trop important par rapport à la production, il existe un risque de coupure d'électricité. Pour éviter ce risque, un des grands enjeux actuel est de stocker l'énergie pour pouvoir la restituer lors de son exploitation. Par exemple, la production de l'énergie solaire étant intermittente, sa production se fait uniquement pendant la période d'ensoleillement. Le stockage permettrait son utilisation à tout moment. Une solution de stockage d'énergie thermique est l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP). L'énergie stockée durant la transformation endothermique (par exemple de solide à liquide) est libérée lorsque la transformation est exothermique (lors du changement de phase inverse de liquide à solide). À cet égard, la chaleur latente impliquée dans un changement de phase peut être soit stockée, soit libérée. Pour une petite variation de température, la quantité d'énergie impliquée par la chaleur latente est plus importante que celle impliquée par la chaleur sensible. La fusion d'un gramme d'eau suite à l'augmentation de la température d'un degré produit 333 J alors que l'échange de chaleur pour la même augmentation d'un degré sans changement de phase n'est que de 4.18 J. Par conséquent, les systèmes de stockage par changement de phase sont intéressants car la quantité d'énergie stockée par unité de volume (densité de stockage) peut être supérieure à celle obtenue par chaleur sensible. Dans un contexte de stockage d'énergie, les matériaux à changement de phase sont largement étudiés parce qu'ils peuvent être utilisés dans un large éventail d'application. On peut citer notamment les domaines suivants : spatial [1], bâtiment [2, 3, 4, 5], capteurs solaires et panneaux photovoltaïques [6], réseaux de chaleur [7] ou encore la régulation thermique corporelle via l'intégration de ces matériaux aux textiles [8]. Le choix du MCP dépend alors de l'application et de la température d'utilisation souhaitée.

Tout matériau qui change d'un état à un autre peut être considéré comme un MCP. Il peut être choisi en fonction de ses propriétés thermiques (températures de fusion et de solidification, chaleur latente) et de ses propriétés chimiques (stable, non explosif, pas de

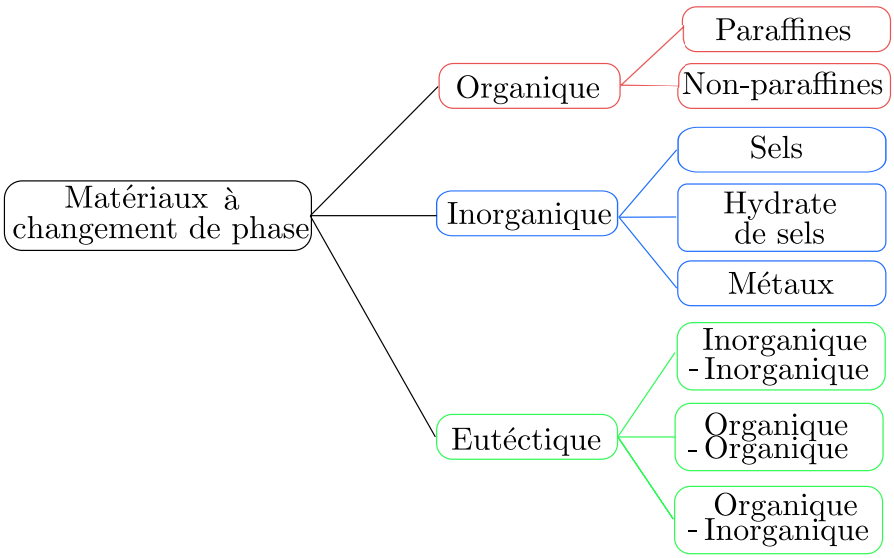



**Figure 1** – Classification des matériaux par Abhat [9]

dégradation dans le temps) [3, 10]. Les matériaux se décomposent en différentes familles : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les matériaux eutectiques. Un matériau organique est un matériau qui contient du carbone, au contraire d'un matériau inorganique. Un matériau eutectique est un mélange (de deux ou plusieurs corps purs) qui fond et se solidifie à température constante et de manière uniforme, contrairement aux mélanges habituels où le changement de température conduit à une variation de la proportion de solide par rapport à celle de liquide. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion. Les propriétés des matériaux dépendent de cette classification.

Les matériaux organiques ont l'avantage d'être non corrosifs, de présenter peu ou pas de surfusion et d'être stables chimiquement. Les matériaux inorganiques présentent une plus grande enthalpie de fusion et aussi des points de fusion plus haut. Cependant, ils présentent également de la surfusion et peuvent présenter une dégradation au cours des cycles de fusion et solidification [3]. Afin d'éviter cette dégradation thermique, les matériaux les plus utilisés sont les matériaux organiques ou eutectiques (organique-organique). Cependant, ces matériaux ont de faibles conductivités thermiques, présentent de faibles chaleurs latentes et sont souvent inflammables.

La faible conductivité thermique (souvent inférieure à 0.5 W $m^{-1}$ $K^{-1}$ [3]) implique une faible diffusivité et une lente libération de l'énergie stockée. Le changement de phase n'est donc pas instantané. Or, la quantité d'énergie libérée est proportionnelle à la masse du matériau. Il est par conséquent nécessaire d'augmenter la masse et donc le temps pour obtenir plus d'énergie. Plusieurs possibilités existent pour diminuer le temps de charge/décharge :

- Les MCP peuvent être insérés dans des matrices poreuses de grande conductivité thermique. Par exemple, la conductivité thermique de la paraffine seule (0.2 W $m^{-1}$ $K^{-1}$)

est dix fois inférieure à la conductivité thermique d'un ensemble matrice métallique-paraffine (2 W $m^{-1}$ $K^{-1}$). Le temps de stockage et de récupération de l'énergie est réduit dans l'ensemble PCM et matrice poreuse [11, 12]. Cependant, l'ensemble composite PCM/matrice a une chaleur latente, une chaleur spécifique et un point de fusion plus faibles que ceux du PCM seul [11].

- Les MCP peuvent être encapsulés. Une suspension à changement de phase (Phase Change Slurries, PCS) est composée d'un fluide porteur, principalement de l'eau, comme phase continue et de MCP encapsulés comme phase dispersée. L'encapsulation augmente la surface d'échange pour un même volume de matériau [13]. La rigidité et la petite taille des capsules (entre 5µm et 100µm) permettent de mettre en écoulement le fluide porteur ainsi que les capsules sans dégrader la suspension [14]. L'encapsulation permet également de réduire la réactivité du MCP avec l'environnement [14]. Néanmoins, la fraction de MCP est faible, diminuant ainsi la capacité totale de stockage de la chaleur [15]. Les encapsulations sont notamment utilisées dans les domaines suivants : énergie solaire, géophysique, réacteurs nucléaires, agroalimentaire et industrie métallurgique [16, 17].
- L'amélioration du changement de phase peut être réalisée en utilisant la convection naturelle à l'intérieur du volume de MCP. Sun *et al.* [18] ont montré expérimentalement qu'en insérant un MCP dans un cube chauffé de la même manière sur toutes les faces, les facteurs moyens de transferts de chaleur peuvent être augmentés de 30% lorsque le changement de phase se fait en régime convectif. Lorsque qu'ils comparent le temps requis pour absorber la chaleur latente de fusion par le MCP pendant le processus de fusion avec le temps requis pour restituer la chaleur latente durant le processus de solidification, ils observent que la convection naturelle peut réduire le temps nécessaire à la fusion complète jusqu'à 45% [19].

C'est cette dernière possibilité que nous avons décidé d'étudier dans le cadre de cette thèse. Il existe actuellement de nombreuses études sur le sujet. Celles-ci se sont intéressées à diverses configurations telles que la forme de la cavité ou différentes conditions aux parois (chauffage par le côté ou par le bas, chauffage par température imposée ou flux imposé) [19, 20, 21, 22]. Chaque étude de cas a ses propres spécificités et ses propres résultats. Cependant, peu d'études sont axées sur la compréhension des mécanismes impliqués dans le changement de phase.

## 2 L'instabilité de Rayleigh Bénard

Afin d'étudier le changement de phase en régime convectif, nous nous intéressons à la configuration de Rayleigh-Bénard. Cette configuration permet le développement de la convection naturelle dans une couche de fluide.

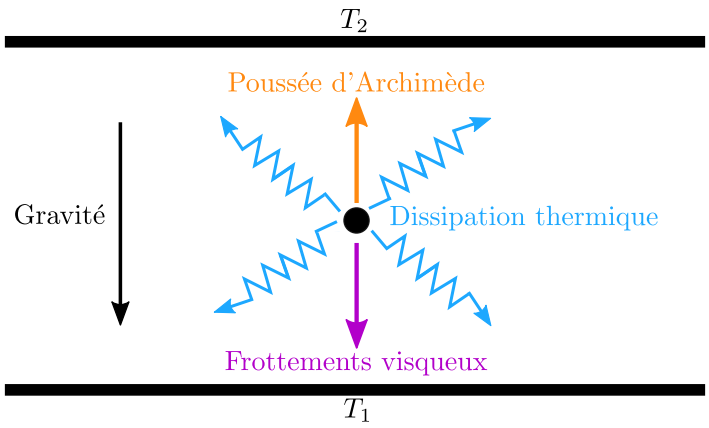



**FIGURE 2** – Instabilité de Rayleigh-Bénard

L'instabilité de Rayleigh-Bénard tient son nom de deux chercheurs : Henri Bénard [23] et Lord Rayleigh [24, 25]. La configuration type pour étudier cette instabilité est la suivante : un fluide monophasique est placé entre deux plaques horizontales de longueur infinie. La plaque inférieure est portée à une température $T_1$ et la plaque supérieure à une température $T_2$, avec $T_2 < T_1$, cette configuration induisant un gradient de température. Il y a une stratification en température et donc en densité, les particules les moins denses étant situées dans la région où la température est la plus élevée. Lorsque l'effet de la poussée d'Archimède est inférieur aux effets de dissipation thermique et visqueuse, le fluide reste au repos : le régime est alors dit conductif. À partir d'un certain écart de température, l'effet de la poussée d'Archimède devient supérieur aux effets de dissipation thermique et visqueuse et le fluide se met en mouvement (fig. 2). Cette instabilité est gouvernée par le nombre de Rayleigh, c'est à dire le rapport entre les effets stabilisants et les effets déstabilisants :

$$Ra = \frac{\rho g \beta \Delta T h^3}{\mu \kappa} \tag{1}$$

avec $\rho$ la masse volumique du fluide, $g$ la gravité, $\beta$ le coefficient d'expansion volumique du fluide, $\Delta T$ la différence de température entre les plaques horizontales, $h$ la hauteur de fluide, $\mu$ la viscosité dynamique du fluide, $\kappa$ la diffusivité thermique du fluide. Le passage d'un fluide au repos en régime conductif instable à un fluide en mouvement en régime convectif se produit à partir d'un nombre de Rayleigh critique noté $Ra_c$. Lorsque la convection se développe, des motifs de convection apparaissent et il est alors possible d'observer des structures telles que des hexagones ou des rouleaux en fonction des conditions limites. Les premiers motifs observés par Bénard [23] sont des hexagones (fig. 3). Dans cette expérience, la paroi inférieure est de conductivité infinie. Il n'y a pas de paroi à la surface supérieure et le fluide est donc en contact avec l'air. Ainsi, les conditions limites ne sont pas symétriques, favorisant l'apparition d'hexagones.

Afin d'observer le changement de phase solide à liquide d'un matériau pur dans la même configuration, la plaque inférieure est chauffée à une température supérieure à la

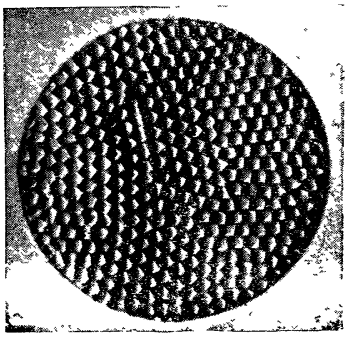


**FIGURE 3** – Hexagones observés par Bénard [23] en instabilité de Rayleigh-Bénard

température de fusion $T_f$ ($T_1 > T_f$) et la paroi supérieure est à une température froide inférieure à la température de fusion $T_2 < T_f$. Comme vu précédemment, le nombre de Rayleigh dépend de la hauteur de liquide et de la différence de température dans la phase liquide. Lorsque le nombre de Rayleigh est petit, le régime est conductif et l'interface liquide-solide est plate et parallèle à la paroi. Lorsque la hauteur de liquide et/ou la différence de température sont assez importantes pour que ce nombre dépasse le nombre de Rayleigh critique $Ra_c$, la convection apparaît et l'interface se déforme (fig. 4). Dans cette configuration, la condition limite supérieure de la phase fluide est l'interface liquide-solide, qui est de conductivité finie. La condition limite inférieure est la paroi basse, qui elle est un conducteur parfait. Comme dans l'expérience de Bénard présentée précédemment, les conditions limites sont ici dissymétriques.

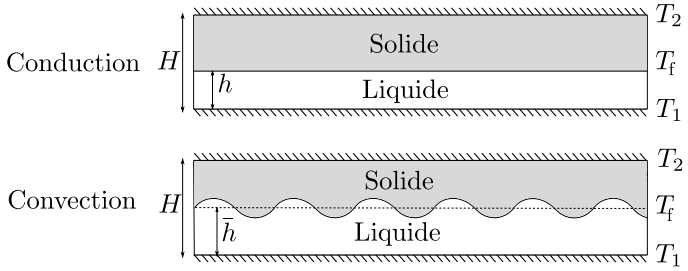



**FIGURE 4** – Instabilité de Rayleigh Bénard avec changement de phase d'un matériau pur.

De plus, l'évolution de l'interface liquide-solide au cours du temps complexifie le problème. En effet, il est nécessaire de traiter le couplage entre la thermodynamique et l'hydrodynamique et d'aborder la stabilité d'un système transitoire avec conditions limites dissymétriques. Busse *et al.* [26], Davis *et al.* [27] et Diestche et Müller [28] ont considéré chaque état comme quasi stationnaire afin de réaliser une analyse de stabilité théorique. Cette hypothèse est valable pour un grand nombre de matériaux lorsque la chaleur latente est importante. Dans ce cas, le temps caractéristique du changement de phase est supérieur au temps de diffusion thermique, la vitesse de front de fusion est lente et chaque état peut être observé comme quasi stationnaire. Il est à souligner que les propriétés physiques des phases solide et liquide sont différentes. Cette différence a été prise en compte dans leurs études théoriques [26, 27, 28] et ont permis d'établir un nombre de Rayleigh cri-

tique en fonction des conditions expérimentales. Des études numériques existent comme les études de Favier *et al.* [29], Esfahani *et al.* [30], Vasil et Protcor [31]. Cependant, dans ces études, les auteurs ont considéré la phase solide isotherme à la température de fusion et de même propriétés que la phase liquide. Ils négligent alors les transferts thermiques dans la phase solide alors que ces derniers peuvent être importants.

Seuls quelques résultats expérimentaux sont disponibles, comme ceux obtenus par Davis *et al.* [27] et Diestche et Müller [28], ces résultats expérimentaux complétant leurs études théoriques. Ils ont étudié un matériau pur, le cyclohexane, qui a la particularité d'être transparent en phase liquide et en phase solide, et cette particularité leur a permis de réaliser des mesures optiques. En effet, en général, les MCP sont opaques en phase solide et les mesures optiques telles que la fluorescence induite par laser (LIF) ou la vélocimétrie par images de particules (PIV) sont difficiles à mettre en place. Pour cette raison, presque toutes les études expérimentales concernent des mesures globales telles que le flux de chaleur aux frontières, obtenues par thermocouples ou thermographie infrarouge (IR). Les mesures locales de température sont effectuées par des thermocouples à l'intérieur du volume de MCP [19, 32, 18, 33]. Néanmoins, dans la mesure du possible, les techniques non intrusives doivent être privilégiées car la présence de thermocouples entraînent des points privilégiés de fusion ou solidification. En outre, une compréhension claire du couplage hydrodynamique et thermodynamique ne peut être obtenue sans mesure locale. L'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) est une technique intéressante dans ces systèmes multiphasiques car il est possible de mesurer localement en tout point et de manière non invasive à travers des matériaux mêmes opaques. Grâce à cet outil, les phases solide et liquide sont facilement discriminées. De plus, il est possible d'obtenir des cartes de vitesse et de température. Cette technique a été utilisée à plusieurs reprises dans le cas de la convection de Rayleigh-Bénard sans changement de phase, voir par exemple Gibbs *et al.* [34], Weis *et al.* [35], Darbouli *et al.* [36], Skuntz *et al.* [37], Leclerc et Métivier [38].

Cette thèse propose d'étudier expérimentalement l'effet de la convection naturelle sur le changement de phase solide-liquide grâce à des mesures locales par IRM. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à un matériau avec une unique température de fusion, l'hexadécane, un alcane pur. Ensuite, un matériau présentant une plage de température de fusion a été étudié, le polyéthylène glycol 600 (PEG 600). Ce matériau est un polymère dont la masse molaire est d'environ 600 g $mol^{-1}$ (570-630 g $mol^{-1}$). La dispersion des longueurs de chaîne du polymère induit la présence d'une plage de température de fusion. Lorsqu'un matériau présente une telle plage, la transition solide à liquide se fait par le passage d'une zone molle communément appelée "mushy layer". Cette zone est composée à la fois de solide et de liquide, les proportions variant en fonction de la température. L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors du changement de phase solide à liquide, ainsi que d'établir les points communs et différences de comportement entre ces deux types de matériaux.

# 3 Organisation de la thèse

L'étude est principalement expérimentale et de nombreuses méthodologies et techniques ont été développées et utilisées. Le **chapitre 1** présente tout d'abord les méthodes utilisées pour la caractérisation des MCP, telles que la densimétrie, la mesure de conductivité ou la rhéométrie. Les principes nécessaires à la compréhension des techniques d'imagerie par résonance magnétique seront ensuite détaillés.

La thèse s'organise ensuite en deux parties. La **partie I** décrit les résultats obtenus pour la caractérisation des MCP. Le **chapitre 2** présente les propriétés de l'hexadécane, un MCP avec un point de fusion unique. Ses caractéristiques ne sont pas données par le fournisseur et sont très peu détaillées dans la littérature. Une étude expérimentale a été réalisée afin de déterminer les propriétés physiques à l'échelle macroscopique. Cette étude a été complétée par des mesures rhéologiques ainsi que des mesures par spectroscopie Raman afin d'étudier localement le changement de phase. Ce chapitre a été publié dans *Thermochimica Acta*.

Le **chapitre 3** présente les propriétés du PEG 600, un MCP possédant une plage de température de fusion. De nouveau, ses caractéristiques sont peu documentées par le fournisseur. Une étude du comportement rhéologique a été réalisée afin d'obtenir la viscosité en phase liquide et de caractériser le changement de phase et le comportement du matériau en fonction de la température. Le but est de définir précisément la plage de température de fusion du matériau. La suite du chapitre présente les propriétés thermiques en phase liquide, en phase solide et pendant la transition de phase. La deuxième section du chapitre a été publiée dans *Thermochimica Acta*.

La **partie II** s'intéresse à l'effet de la convection sur le changement de phase en configuration de Rayleigh-Bénard. Le **chapitre 4** présente les expériences d'IRM et les résultats obtenus dans le cas de l'hexadécane. La différence entre régime conductif et régime convectif a été étudié afin de comprendre l'importance de la convection sur le changement de phase. Ces travaux ont été publiés dans *International Journal of Heat and Mass Transfer*.

Le **chapitre 5** présente les premiers résultats obtenus dans l'étude par IRM du changement de phase du polyéthylène glycol 600. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'effet de la présence de la zone molle sur le démarrage de la convection et sur les transferts thermiques.

# Bibliographie

[1] D. Zhou, C-Y. Zhao, and Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*, 92 :593–605, 2012.

[2] A. Sarı and A. Karaipekli. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 27(8-9) :1271–1277, 2007.

[3] B. Zalba, J. M. Marın, L. F. Cabeza, and H. Mehling. Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfer analysis and applications. *Applied thermal engineering*, 23(3) :251–283, 2003.

[4] D. P. Bentz and R. Turpin. Potential applications of phase change materials in concrete technology. *Cement and Concrete Composites*, 29(7) :527–532, 2007.

[5] V. V. Tyagi and D. Buddhi. PCM thermal storage in buildings : A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6) :1146–1166, 2007.

[6] A. Waqas, J. Ji, L. Xu, M. Ali, and J. Alvi. Thermal and electrical management of photovoltaic panels using phase change materials–a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92 :254–271, 2018.

[7] A. Soupart-Caron. *Stockage de chaleur dans les matériaux à changement de phase.* phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2015.

[8] S. Mondal. Phase change materials for smart textiles–An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11-12) :1536–1550, 2008.

[9] A. Abhat. Short term thermal energy storage. *Revue de physique appliquee*, 15(3) :477–501, 1980.

[10] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, and D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2) :318–345, 2009.

[11] H. M. Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, and W.-M. Yan. A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 135 :649–673, 2019.

[12] RVSR. Velraj, RV. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65(3) :171–180, 1999.

[13] Z. Youssef, A. Delahaye, L. Huang, F. Trinquet, L. Fournaison, C. Pollerberg, and C. Doetsch. State of the art on phase change material slurries. *Energy Conversion and Management*, 65 :120–132, 2013.

[14] L. Pathak, GVN. Trivedi, R. Parameshwaran, and S. S. Deshmukh. Microencapsulated phase change materials as slurries for thermal energy storage : A review. *Materials today : proceedings*, 44 :1960–1963, 2021.

[15] Y. Konuklu, M. Ostry, H. O. Paksoy, and P. Charvat. Review on using microencapsulated phase change materials (pcm) in building applications. *Energy and Buildings*, 106 :134–155, 2015.

[16] H. Inaba, C. Dai, and A. Horibe. Numerical simulation of rayleigh–bénard convection in non-newtonian phase-change-material slurries. *International Journal of Thermal Sciences*, 42(5) :471–480, 2003.

[17] H. Inaba, Y. Zhang, A. Horibe, and N. Haruki. Numerical simulation of natural convection of latent heat phase-change-material microcapsulate slurry packed in a horizontal rectangular enclosure heated from below and cooled from above. *Heat and Mass Transfer*, 43(5) :459–470, 2007.

[18] X. Sun, Q. Zhang, M. A. Medina, and K. O. Lee. Experimental observations on the heat transfer enhancement caused by natural convection during melting of solid–liquid phase change materials (pcms). *Applied energy*, 162 :1453–1461, 2016.

[19] N. S. Dhaidan and JM. Khodadadi. Melting and convection of phase change materials in different shape containers : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 :449–477, 2015.

[20] Z. Haddad, F. Iachachene, and H. F. Oztop. Melting characteristics of organic phase change material in a wavy trapezoidal cavity. *Journal of Molecular Liquids*, 332 :112132, 2021.

[21] B. Zivkovic and I. Fujii. An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers. *Solar energy*, 70(1) :51–61, 2001.

[22] M. M. Kenisarin, K. Mahkamov, S. C. Costa, and I. Makhkamova. Melting and solidification of pcms inside a spherical capsule : A critical review. *Journal of Energy Storage*, 27 :101082, 2020.

[23] H. Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gen. Sci. Pures Appl.*, 11 :1261–1271, 1900.

[24] L. Rayleigh. On convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 32(192) :529–546, 1916.

[25] L. Rayleigh. On the dynamical theory of gratings. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 79(532) :399–416, 1907.

[26] F. H. Busse and G. Schubert. Convection in a fluid with two phases. *Journal of Fluid Mechanics*, 46(4) :801–812, 1971.

[27] S. H. Davis, U. Müller, and C. Dietsche. Pattern selection in single-component systems coupling Bénard convection and solidification. *Journal of Fluid Mechanics*, 144 :133–151, 1984.

[28] C. Dietsche and U. Müller. Influence of Bénard convection on solid–liquid interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 161(-1) :249, 1985.

[29] B. Favier, J. Purseed, and L. Duchemin. Rayleigh–bénard convection with a melting boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 858 :437–473, 2019.

[30] B. R. Esfahani, S. C. Hirata, S. Berti, and E. Calzavarini. Basal melting driven by turbulent thermal convection. *Physical Review Fluids*, 3(5) :053501, 2018.

[31] GM. Vasil and MRE. Proctor. Dynamic bifurcations and pattern formation in melting-boundary convection. *Journal of fluid mechanics*, 686 :77–108, 2011.

[32] B. J. Jones, D. Sun, S. Krishnan, and S. V. Garimella. Experimental and numerical study of melting in a cylinder. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(15-16) :2724–2738, 2006.

[33] S. Madruga, N. Haruki, and A. Horibe. Experimental and numerical study of melting of the phase change material tetracosane. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 98 :163–170, 2018.

[34] S. J. Gibbs and L. D. Carpenter, T. A.and Hall. Magnetic resonance imaging of thermal convection. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 105(2) :209–214, 1993.

[35] J. Weis, R. Kimmich, and H.-P. Müller. Nmr imaging of thermal convection patterns. *Magnetic resonance imaging*, 14(3) :319–327, 1996.

[36] M. Darbouli, C. Métivier, S. Leclerc, C. Nouar, M. Bouteera, and D. Stemmelen. Natural convection in shear-thinning fluids : Experimental investigations by mri. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 95 :742–754, 2016.

[37] M. E. Skuntz, B. G. Pelkie, S. L. Codd, R. Anderson, and J. D. Seymour. Axial variability of pattern formation in rayleigh-benard convection : Mri velocimetry in a low aspect ratio cylinder. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 118 :104869, 2020.

[38] S. Leclerc and C. Métivier. Mri temperature and velocity measurements in a fluid layer with heat transfer. *Experiments in Fluids*, 59(2) :1–9, 2018.

# Chapitre 1

# Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les propriétés physiques (la densité, la conductivité thermique, la capacité calorifique, la chaleur latente, etc.) des MCP en phase solide et en phase liquide. Certaines méthodes seront rappelées et complétées par les protocoles de mesure dans les chapitres 2 et 3. Ensuite, les éléments de rhéométrie nécessaires à l'étude du comportement du matériau sous écoulement et à l'observation du changement de phase sous cisaillement seront présentés. En effet, la caractérisation des MCP est essentielle afin de comprendre leurs écoulements et les mécanismes mis en jeu lors du changement de phase. Enfin, les principes de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et les séquences de mesures utilisées pour obtenir les cartographies de phases (solide/liquide), les cartographies de vitesse et de température seront exposées.

## 1.1 Caractérisation

Chaque dispositif de caractérisation a été calibré et/ou vérifié avec des éléments de référence, les résultats sont disponibles en annexe 1.A.1.

### 1.1.1 Densité

#### 1.1.1.1 Densité liquide

La densité de la phase liquide a été mesurée grâce à un densimètre DMA 5000M d'Anton Paar. Un tube en U (fig. 1.1) contenant un faible volume de fluide (environ 1 mL) est oscillé à une fréquence fondamentale. Lorsque le volume de mesure est constant, la fréquence d'oscillation dépend uniquement de la masse volumique du fluide. Le tube se comporte comme un ressort et la période d'oscillation $\tau$ est :

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{\rho v + m}{c}} \tag{1.1}$$

**Figure 1.1** – Image de la cellule du densimètre DMA 5000M

avec $\rho$ la masse volumique du fluide (kg.m$^{-3}$), $v$ le volume de la cellule de mesure (en m$^3$), $m$ la masse de la cellule de mesure (en kg) et $c$ la constante du ressort (en N.m$^{-1}$).

Nous pouvons en déduire la masse volumique du fluide :

$$\rho = \frac{\tau^2 - H}{G} \tag{1.2}$$

avec $G$ et $H$ deux constantes propres à la cellule : $G = \dfrac{4\pi^2 v}{c}$ et $H = \dfrac{4\pi^2 m}{c}$.

La masse volumique du fluide est mesurée avec précision lorsque l'échantillon ne présente pas de bulles, ni de particules en suspension, etc. La solidification est accompagnée d'un changement de volume, impliquant des forces de pression sur les parois du tube et une possible détérioration de l'outil. Pour contrer ce problème, les mesures commencent à la température la plus élevée et vont vers la température la plus faible, tout en restant au dessus à la température de solidification.

#### 1.1.1.2 Densité solide

La mesure de densité en phase solide se fait grâce à des mesures de volumes et de pressions d'un échantillon de masse fixe à une température donnée. L'outil de mesure est appelé pycnomètre. Ce dernier consiste en deux cavités différentes de volume $V$ et $V'$ séparées par une vanne, comme représenté sur la figure 1.2.
La procédure de mesure consiste d'abord à obtenir le vide dans les deux cavités : $P' = P = 0$. Ensuite, la vanne est fermée et une pression $P_i$ est imposée à la cavité inférieure. Enfin, la vanne est ouverte, impliquant des variations de pression jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint dans les deux cavités et conduisant à une pression finale $P_f$.

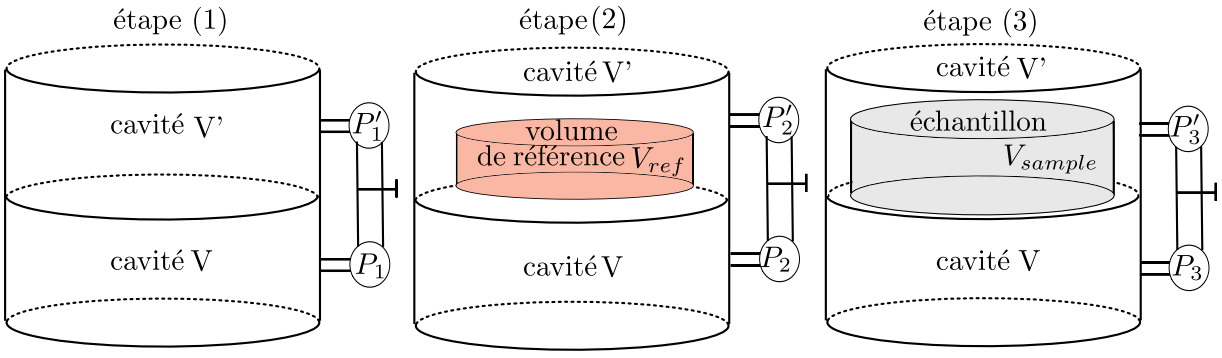



**Figure 1.2** – Schéma du pycnomètre

Le principe de la mesure repose sur le principe des gaz parfaits $PV = nRT$ avec $n$ la quantité de matière (en mol), $R$ la constante des gaz parfaits ($R = 8.314$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$) et $T$ la température (en K). La masse contenue dans le pycnomètre est fixe, la quantité de matière est donc constante. De plus, la température étant imposée, le produit $nRT$ est donc constant. Cela implique que le produit de $P$ la pression et $V$ le volume est également constant.

Lors de l'étape (1), les deux cavités sont vides (fig. 1.2). L'équation de pression volume est alors $P_i(1).V = P_f(1).(V + V')$. Les étapes (1) et (2) sont préalables afin de connaître les volumes $V$ et $V'$. Lors de la deuxième étape (2), un volume connu dit de référence $V_{ref}$ en inox indéformable est placé dans la cavité supérieure. Les équations reliant $V$ et $V'$ sont :

$$\text{étape 1} : P_i(1).V = P_f(1).(V + V')$$
$$\text{étape 2} : P_i(2).V = P_f(2).(V + V' - V_{ref})$$

Les volumes $V$ et $V'$ sont alors connus.

Enfin, lors de l'étape (3) l'échantillon de masse connue et de volume $V_e$ à déterminer est placé dans la cavité supérieure. La relation de pression volume est :

$$P_i(3).V = P_f(3).(V + V' - V_e)$$

La densité du MCP en phase solide est déduite de la mesure de volume $V_e$ et de sa masse.

### 1.1.2 Conductivité thermique

#### 1.1.2.1 Fil chaud stationnaire

La conductivité thermique de la phase liquide est mesurée grâce à un dispositif apparenté à la méthode du fil chaud stationnaire développée au laboratoire [1], tel que représenté sur la figure 1.3. Le matériau est introduit en phase liquide dans l'espace entre deux cylindres coaxiaux de rayons $r_1$ et $r_2$ respectivement en cuivre et en acier inoxydable pour les cylindres extérieur et intérieur. Un courant électrique $I$ est appliqué au cylindre intérieur, produisant un flux thermique par effet Joule. La partie extérieure du cylindre en cuivre est maintenue à une température donnée par un flux d'eau à température contrôlée. Les températures $T_1$ et $T_2$ sont mesurées à l'aide de deux thermocouples de type K collés sur la paroi des tubes, c'est-à-dire aux limites de la couche du MCP (fig. 1.3). Les mesures sont réalisées lorsque les températures $T_1$ et $T_2$ sont constantes dans le temps. Le régime est alors considéré comme stationnaire. Afin d'éviter tout effet de bord (parois supérieure et inférieure), ce qui permet de supposer un problème unidirectionnel $T(r)$, les thermocouples sont situés à la moitié de la hauteur du dispositif.

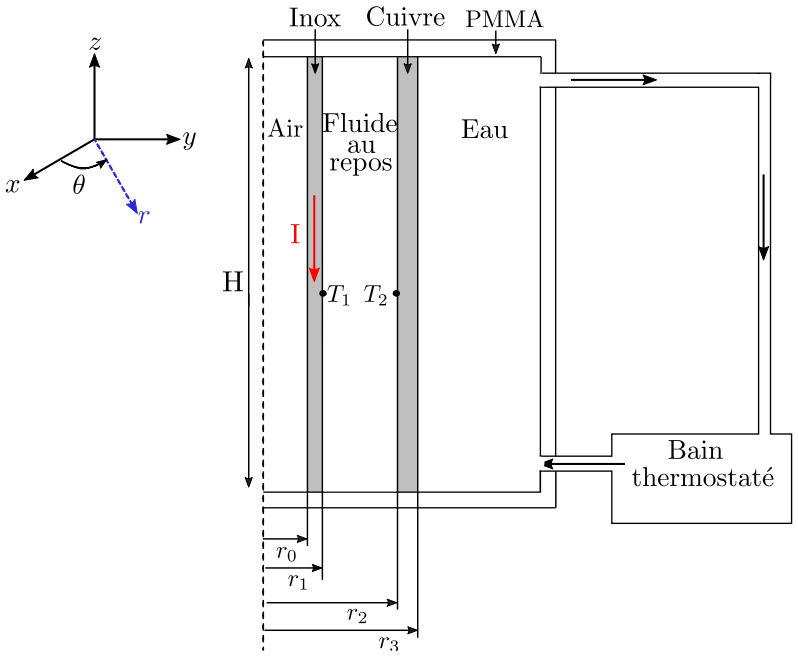



**FIGURE 1.3** – Schéma du dispositif de fil chaud instantionnaire avec $r_0 = 2.54$mm, $r_1 = 2.75$ mm, $r_2 = 6.00$mm

Le flux thermique $\phi$ est proportionnel à la conductivité thermique $\lambda$. Pour deux cylindres coaxiaux, de rayons respectifs $r_1$ et $r_2$, et de températures respectives $T_1$ et $T_2$ (fig. 1.3), en conduction 1D cylindrique (invariance selon $\theta$ et selon $z$) et en régime stationnaire, le flux de chaleur dépend uniquement du rayon $r$ et s'écrit :

$$\phi = -\lambda S \frac{dT}{dr} = -\lambda 2\pi L r \frac{dT}{dr} \tag{1.3}$$

$$dT = \frac{-\phi}{\lambda 2\pi L} \frac{dr}{r} \tag{1.4}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{-\phi}{\lambda 2\pi L} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} \tag{1.5}$$

$$T_1 - T_2 = \frac{-\phi}{\lambda 2\pi L} ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \tag{1.6}$$

$$\phi = 2\pi\lambda L \frac{T_1 - T_2}{ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{1.7}$$

Dans un cylindre chauffé par effet Joule à l'aide d'un courant électrique $I$, le flux est : $\phi = R_{el} I^2$ avec $R_{el} = \frac{\rho_{el} L}{S} = \frac{\rho_{el} L}{\pi(r_1^2 - r_0^2)}$ où $\rho_{el}$ est la résistivité électrique, $L$ la longueur du tube, $r_1$ le rayon intérieur du tube, $r_0$ le rayon extérieur du tube. Le flux électrique produit par effet Joule s'écrit :

$$\phi_{el} = \frac{\rho_{el} L I^2}{\pi(r_1^2 - r_0^2)} \tag{1.8}$$

En égalisant les deux flux (eq 1.7 et eq. 1.8), la conductivité thermique est :

$$\lambda = \frac{\rho_{el} I^2 ln(r_2/r_1)}{2\pi^2(r_1^2 - r_0^2)(T_1 - T_2)} \tag{1.9}$$

Les dimensions du dispositif ont été déterminées de sorte qu'aucune convection ne se produise. D'après l'étude de Huetz [2], la condition nécessaire pour être en régime conductif pur dans notre configuration est :

$$\frac{Ra}{H^+} < 400 \tag{1.10}$$

où $H^+ = H/\delta$, $H$ est la hauteur des cylindres (i.e. la hauteur de liquide), $\delta = r_2 - r_1$ est l'épaisseur de la couche liquide et $Ra$ correspond au nombre de Rayleigh basé sur l'épaisseur de la couche liquide $\delta$ :

$$Ra = \frac{\rho g \beta (T_1 - T_2)\delta^3}{\eta \kappa}, \tag{1.11}$$

avec $\rho$ la masse volumique, $\beta$ le coefficient d'expansion thermique, $\eta$ la viscosité dynamique et $\kappa$ la diffusivité thermique du fluide. Cette condition doit être vérifiée a posteriori.

Le dispositif étant rempli de MCP en phase liquide, le volume de l'échantillon varie avec la température, la plus grande variation se produisant pendant la transition de phase. Les MCP utilisés diminuent de volume en passant de la phase liquide à la phase solide $\rho_l < \rho_s$. Cela peut conduire à des contacts imparfaits pendant la solidification aux parois. Il en résulte une couche d'air d'épaisseur $\epsilon$ entre le matériau en phase solide et le tube chauffant interne de diamètre $r_1$. Ainsi, la relation entre les deux masses volumiques est :

$$\rho_l \pi (r_2^2 - r_1^2) = \rho_s \pi \left[ r_2^2 - (r_1 + \epsilon)^2 \right] \tag{1.12}$$

ce qui conduit à une épaisseur de couche d'air $\epsilon$ : $\epsilon = \sqrt{r_2^2 - \frac{\rho_1}{\rho_s}(r_2^2 - r_1^2)} - r_1$.

La résistance thermique entre les deux tubes est :

$$R = \frac{ln\left(\frac{r_2}{r_2 - r_1 - \epsilon}\right)}{2\pi\lambda} + \frac{ln\left(\frac{r_1 + \epsilon}{r_1}\right)}{2\pi\lambda_{air}} = \frac{ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi\lambda_m} \tag{1.13}$$

Avec $\lambda_m$ est la valeur mesurée de la conductivité thermique et $\lambda$ la conductivité thermique réelle de l'échantillon. On en déduit :

$$\lambda_m = \frac{ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\frac{ln\left(\frac{r_2}{r_2 - r_1 - \epsilon}\right)}{\lambda} + \frac{ln\left(\frac{r_1 + \epsilon}{r_1}\right)}{2\pi\lambda_{air}}} \tag{1.14}$$

Si une résistance thermique apparait lors du changement de phase, le dispositif de mesure en régime permanent peut être inadapté à la mesure de la conductivité thermique d'un solide obtenu par solidification d'un liquide remplissant initialement le dispositif. Pour cette raison, il est préférable de mesurer la conductivité thermique d'un MCP solide à l'aide d'un dispositif de mesure transitoire où les résistances de contact peuvent être décorrélées de l'estimation de la conductivité. Cette technique est détaillée dans le paragraphe suivant.

#### 1.1.2.2 Aiguille chaude instationnaire

Nous avons développé un dispositif spécifique afin de mesurer la conductivité thermique de tout matériau en régime instationnaire. Une aiguille creuse, de rayons intérieur $r_i$ et extérieur $r_e$, est chauffée par effet Joule. Le flux thermique correspondant par unité de longueur $l$ est $\phi = \dfrac{RI^2}{l}$, avec $R$ la résistivité électrique et $I$ l'intensité électrique. À l'intérieur de l'aiguille, la température est mesurée avec un thermocouple à gaine de type K et de rayon $r_t$. Les contacts aux interfaces, c'est-à-dire aiguille (1) - matériau (2) et aiguille (1) - thermocouple (0), n'étant pas parfaits, il en résulte des résistances de contact thermique $R_1$ et $R_0$ respectivement (fig. 1.4). Ces résistances de contact sont prises en compte dans ce qui suit.

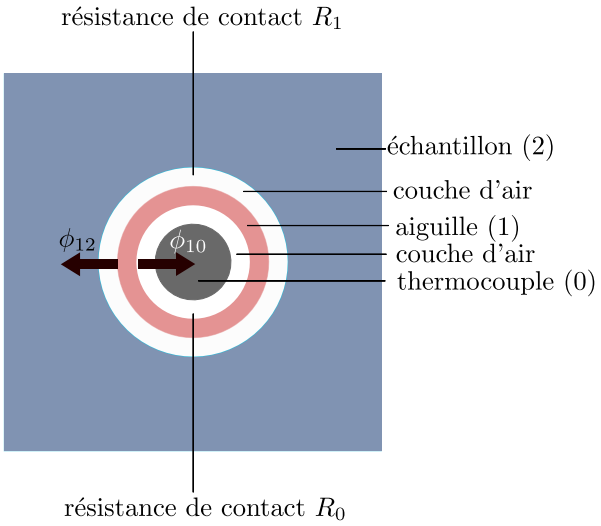



**Figure 1.4** – Coupe transversale schématique de l'aiguille creuse

Le dispositif est placé dans une chambre thermostatique afin de maintenir le système à une température contrôlée, c'est-à-dire $T_0(0) = T_1(0) = T_2(0)$. Les mesures de température étant effectuées dans l'aiguille au centre de la cavité et la cavité étant suffisamment longue, nous considérons une dépendance unidirectionnelle des paramètres au centre de la cavité. D'autre part, nous supposons des champs de température uniformes $T_1(t)$ et $T_0(t)$ respectivement dans l'aiguille et le thermocouple puisque ces derniers sont très fins. Lorsque l'aiguille est chauffée, le flux thermique total $\phi$ dû à l'effet Joule peut être décomposé en $\phi_{12}$ (chaleur transférée au matériau) et $\phi_{10}$ (chaleur transférée au thermocouple),

tel que $\phi = \phi_{10} + \phi_{12}$. Les propriétés thermiques du matériau peuvent être obtenues en considérant l'équation de la chaleur dans l'aiguille et dans le matériau en régime conductif assortis de conditions aux limites. À cette fin, nous utilisons le formalisme quadripolaire proposé par Maillet *et al.* [3].

Le premier domaine est délimité par la surface extérieure de l'aiguille ($r_1 = r_e(\approx r_i)$) et une surface de l'échantillon de matériau ($r_2 \to \infty$). Le formalisme du quadripôle thermique s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \Phi_{12} \end{bmatrix} = [M1][M2] \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_1 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & R_1 \\ C_1 p & 1 + R_1 C_1 p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

avec :
$\theta_1 = \mathcal{L}(T_1(t) - T_1(0))$ la transformée de Laplace de la variation de température de l'aiguille $[T_1(t) - T_1(0)]$,
$\theta_2 = \mathcal{L}(T_2(t) - T_2(0))$ la transformée de Laplace de la variation de température du matériau à l'interface aiguille/matériau $[T_2(t) - T_2(0)]$,
$\Phi_{12} = \mathcal{L}(\phi_{12})$ la transformée de Laplace de $\phi_{12}$,
$M1$ la matrice quadripolaire représentant l'aiguille en tant que capacité pure $C_1$,
$M2$ la matrice quadripolaire représentant la résistance de contact à l'interface (1)-(2) :

$$C_1 = \pi(r_e^2 - r_i^2)\rho_1 c_1, \quad (1.16)$$

$$Z = \frac{K_0(qr_e)}{2\pi\lambda q r_e K_1(qr_e)}, \quad (1.17)$$

$$q = \sqrt{p/\kappa} \quad (1.18)$$

$Z$ l'impédance,
$p$ est le paramètre de Laplace ($s^{-1}$),
$\rho_1$ la densité de l'aiguille (kg $m^{-3}$)
$c_1$ la chaleur spécifique de l'aiguille (J $K^{-1}$ $kg^{-1}$)
$R_1$ la résistance thermique de contact par unité de longueur à l'interface (1)-(2) (m K $W^{-1}$)
$\kappa$ la diffusivité thermique de l'échantillon ($m^2$ $s^{-1}$)
$\lambda$ la conductivité thermique de l'échantillon (W $m^{-1}$ $K^{-1}$)
$K_0$ et $K_1$ les fonctions de Bessel.

De même, nous considérons un second domaine délimité par le thermocouple $r_0 = 0(\approx r_t)$ et la surface intérieure de l'aiguille $r_1 = r_i(\approx r_e)$. En considérant l'équation de la chaleur dans l'aiguille et le thermocouple, le formalisme quadripolaire conduit à :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \Phi_{10} \end{bmatrix} = [M3][M4] \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & R_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_0 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + R_0 C_0 p & R_0 \\ C_0 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

avec :

$\theta_0 = \mathcal{L}(T_0(t) - T_0(0))$ la transformée de Laplace de la variation de température du thermocouple $[T_1(t) - T_1(0)]$,
$\theta_1 = \mathcal{L}(T_1(t) - T_1(0))$ la transformée de Laplace de l'augmentation de température $[T_2(t) - T_2(0)]$ de l'aiguille
$\phi_{10}$ le flux thermique par unité de longueur entre l'aiguille et le matériau (W m$^{-1}$)
$\Phi_{10} = \mathcal{L}(\phi_{10})$ la transformée de Laplace du flux thermique $\phi_{10}$,
$M3$ la matrice quadripolaire représentant la résistance de contact à l'interface (0)-(1),
$M4$ la matrice quadripolaire représentant le thermocouple en tant que capacité pure $C_0$ :

$$C_0 = \pi r_t^2 \rho_0 c_0 \tag{1.20}$$

$\rho_0$ la densité du thermocouple (kg m$^{-3}$)
$C_0$ la chaleur spécifique du thermocouple (J K$^{-1}$ kg$^{-1}$)
$R_0$ la résistance thermique de contact par unité de longueur entre le thermocouple et l'aiguille (m K W$^{-1}$).

L' équation (1.15) permet d'obtenir :

$$\theta_1 = \left(1 + \frac{R_1}{Z}\right)\theta_2 \tag{1.21}$$

$$\Phi_{12} = \left(C_1 p + \frac{1 + R_1 C_1 p}{Z}\right)\theta_2 = \left(C_1 p + \frac{1 + R_1 C_1 p}{Z}\right)\frac{\theta_1}{1 + \dfrac{R_1}{Z}} \tag{1.22}$$

et l' équation (1.19) permet d'obtenir :

$$\theta_1 = (1 + R_0\, C_0\, p)\,\theta_0 \tag{1.23}$$

$$\Phi_{10} = C_0\, p\, \theta_0 = \frac{C_0\, p}{1 + R_0\, C_0\, p}\,\theta_1 \tag{1.24}$$

La transformation de Laplace du flux de chaleur total $\phi$ s'écrit :

$$\mathcal{L}(\phi) = \frac{\phi}{p} = \Phi_{10} + \Phi_{12} = \left(\frac{ZC_1 p + 1 + R_1 C_1 p}{Z + R_1} + \frac{C_0 p}{1 + R_0 C_0 p}\right)\theta_1 \tag{1.25}$$

D'après les équations 1.21 et 1.23, on obtient :

$$\theta_0 = \frac{\phi}{p}\frac{Z + R_1}{(Z + R_1)[(C_0 + C_1)p + R_0 C_0 C_1 p^2] + 1 + R_0 C_0 p} \tag{1.26}$$

Aux temps longs ( $p \to 0$), les équations se simplifient :

$$\theta_0 = \frac{\phi}{p}(Z + R_1) \tag{1.27}$$

$$K_0(qr_e) = -ln\left(\frac{qr_e}{2}\right) - \gamma \tag{1.28}$$

$$K_1(qr_e) = \frac{1}{qr_e} \tag{1.29}$$

$$\theta_0(p) = \frac{\phi}{p}\left[-\frac{ln\left(qr_e/2\right)}{2\pi\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi\lambda} + R_1\right] \tag{1.30}$$

$$\theta_0(p) = \frac{\phi}{p}\left[-\frac{ln(p)}{4\pi\lambda} - \frac{ln\left(r_e/(2\sqrt{\kappa})\right)}{2\pi\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi\lambda} + R_1\right] \tag{1.31}$$

avec $\gamma = 0.57721$ la constante d'Euler.

En utilisant la transformée de Laplace inverse, nous obtenons :

$$T_0(t) = \frac{\phi}{4\pi\lambda} ln(t) + \phi\left(\frac{-\gamma}{4\pi\lambda} - \frac{ln\left(r_e/(2\sqrt{\kappa})\right)}{2\pi\lambda} + R_1\right) \tag{1.32}$$

L'équation (3.26) met en évidence une dépendance logarithmique de la température avec le temps qui devient le terme dominant aux temps longs. Cette équation est valable à condition que le régime reste conductif et que le milieu soit infini. Par conséquent, nous écrivons :

$$T_0(t) = D_1 + D_2 \times ln(t) \tag{1.33}$$

avec $D_1$ et $D_2$ deux constantes qui dépendent de la conductivité thermique du matériau $\lambda$. Les mesures de température permettent d'identifier ces deux paramètres en minimisant $S = \sum_{t_d}^{t_f} \left(T_{exp}(t) - T_0(t)\right)^2$ sur un intervalle de temps [$t_d$,$t_f$]. La conductivité thermique est finalement obtenue en évaluant l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{\phi}{4\pi D_2} \tag{1.34}$$

### 1.1.3 Capacité calorifique et chaleur latente

La capacité calorifique et le chaleur latente ont été mesurées grâce à un calorimètre Setaram µdSc3 Differential Calorimeter. L'appareil est composé de deux cellules de mesures, une avec l'échantillon et une de référence vide, comme montré sur la figure 1.5. La température est imposée grâce à un élément Peltier. Lors du changement de température, suivant une rampe de température ou par paliers, l'appareil enregistre le flux de chaleur. Grâce à la différence de flux entre la cellule de référence (vide) et celle de l'échantillon, il est ainsi possible d'obtenir le flux de chaleur échangé entre l'échantillon et l'appareil. C'est le principe de calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry DSC). Il faut intégrer le flux de chaleur au cours du temps de mesure pour obtenir une énergie. La capacité calorifique correspond à cette énergie divisée par la masse de l'échantillon et la différence de température sur le temps d'intégration qui a induit à cet échange d'énergie. Dans le cas de paliers de température, le temps d'intégration est le temps d'un palier. Pour les protocoles de rampe, le temps d'intégration dépend de la vitesse de rampe.

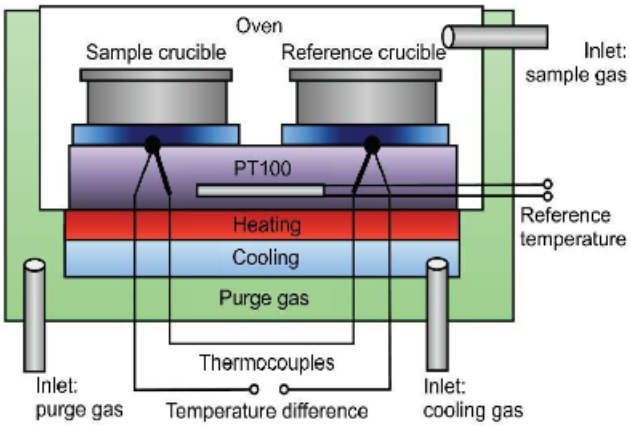



**FIGURE 1.5** – Schéma de l'intérieur d'un calorimètre type d'après [4]

### 1.1.4 Rhéométrie

Le mot "rhéologie" a été inventé par Bingham en 1929. Il vient du grec "rheô" (couler) et "logia" (théorie). C'est l'étude du comportement, i.e. la réponse d'un matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique (contrainte notée $\sigma$ ou déformation notée $\gamma$) [5, 6]. Cette section présente les éléments de rhéologie nécessaires pour comprendre les mesures réalisées pendant la thèse, sur la base des ouvrages de Macosko [7] et Oswald [8].

Le comportement liquide le plus simple est le comportement newtonien. Dans ce cas, la contrainte $\sigma$ est proportionnelle au taux de déformation $\dot{\gamma}$ et ne dépend pas des propriétés de l'écoulement (contraintes, taux de déformation). On note $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ le taux de déformation, avec $\gamma$ la déformation. La viscosité $\eta$ est :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \tag{1.35}$$

La viscosité est constante à une température donnée pour ce type de comportement, mais elle varie généralement avec la température suivant une loi de type Arrhenius. Les matériaux étudiés dans cette thèse sont newtoniens en phase liquide.

D'autres comportements plus complexes comme rhéo-fluidifiant, rhéo-épaississant, thixotrope sont possibles pour certains fluides réels [9]. Certains matériaux dits visco-élastiques présentent à la fois un comportement visqueux, c'est à dire de type liquide, et à la fois un comportement de type solide. Dans le cas d'un comportement solide, la réponse à une contrainte $\sigma$ est directement proportionnelle à la déformation $\gamma$ dans le domaine linéaire. Lors du changement de phase liquide-solide, on s'attend à ce que les MCP se comportent comme des matériaux visco-élastiques, comme cela a été observé par Delgado *et al.* [10] et Louanate *et al.* [11]. En général, le comportement visco-élastique est étudié en rhéométrie oscillatoire alors que le comportement newtonien est étudié en rhéométrie avec un cisaillement appliqué continu. Pour les mesures en cisaillement continu, le cisaillement

imposé est constant au cours du temps. Les mesures sont réalisées une fois le régime permanent atteint et ces mesures permettent d'obtenir les courbes d'écoulement. Lors des mesures oscillatoires, l'étude du matériau se fait de façon dynamique, le cisaillement appliqué variant sinusoïdalement avec le temps.

L'objectif de la rhéométrie est la mesure des propriétés rhéologiques des matériaux. Le matériau est généralement placé dans une géométrie cône-plan, plan-plan ou couette. Dans notre étude, seules les géométries cône-plan et plan-plan sont utilisées (fig. 1.6). Le plan inférieur est un élément Peltier qui régule l'échantillon en température.

#### 1.1.4.1 En phase liquide

Comme dit précédemment, les MCP étudiés au cours de cette thèse présentent un comportement newtonien en phase liquide. La caractérisation de ce comportement est obtenue grâce à des mesures stationnaires. Un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est imposé et la réponse en termes de contrainte $\sigma$ est mesurée. Expérimentalement, le rhéomètre impose une vitesse de rotation angulaire $\omega$ et la mesure réalisée est la mesure du couple $M$ nécessaire à appliquer pour imposer la rotation de la partie supérieure. Il est donc utile de donner les relations qui permettent d'obtenir $\dot{\gamma}$ et $\sigma$ pour les géométries d'intérêt en fonction de $\omega$ et $M$.

Dans la configuration cône-plan, le plan supérieur est un cône tronqué d'angle $\alpha$ et de rayon $R$ (fig. 1.6). L'entrefer $a$, c'est à dire la hauteur de fluide au centre entre l'élément inférieur et l'élément supérieur est imposé par la troncature du cône. Dans cette configuration, les relations reliant le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte $\sigma$ en fonction des paramètres imposés et mesurés ($\omega$ et $M$) sont :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \tag{1.36}$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \tag{1.37}$$

Pour des fluides de faible viscosité (inférieure à 1 mPa.s$^{-1}$), un grand rayon est à privilégier afin d'augmenter la surface de mesure et ainsi augmenter le couple $M$.

Dans la configuration plan-plan, l'espace entre les deux plans est aussi appelée entrefer et est noté $H$. Il est constant en tout point (fig. 1.6). Dans la configuration plan-plan la contrainte et le taux de déformation varient avec la position. Les relations évaluées en $R$ sont :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{H} \tag{1.38}$$

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R^3}\left(3 + \frac{d\ln M}{d\ln \dot{\gamma}}\right) \tag{1.39}$$

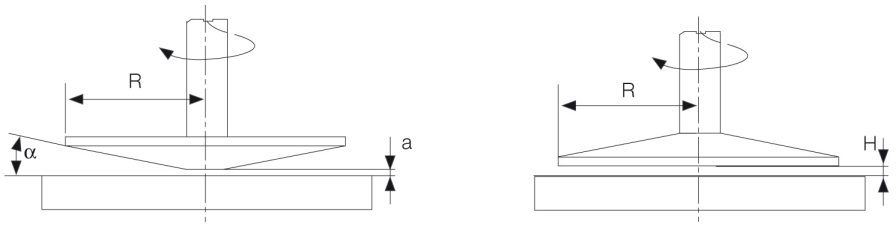



**Figure 1.6** – Géométrie cône-plan (gauche) et géométrie plan-plan (droite) repris d'après [12]

Différents taux de cisaillement sont appliqués afin de voir la dépendance en fonction du cisaillement de la viscosité $\eta$.

L'entrefer doit être au moins 10 fois plus grand que la taille de la micro-structure étudiée [13, 14]. Pour cette raison, pendant la transition de phase, il est plus approprié de choisir et d'utiliser une géométrie plan-plan dans laquelle l'entrefer peut être adapté. Différents essais ont été réalisés afin de trouver l'entrefer idéal. Les entrefers retenus en configuration plan-plan sont 1000 µm ou 1200 µm. Un entrefer de 500µm a été testé, mais les résultats étaient peu reproductibles. Un entrefer de 2000 µm présentait un gradient de température entre les deux plans ne permettant pas un solidification complète. Un couvercle a été mis en place afin de permettre une meilleure homogénéité de la température de l'air proche de l'échantillon.

#### 1.1.4.2 Étude du changement de phase

Nous nous sommes intéressés au suivi de l'évolution des propriétés visco-élastiques du matériau lors du changement de phase liquide - solide grâce à des mesures oscillatoires. En rhéométrie oscillatoire, la contrainte appliquée est :

$$\sigma^* = \sigma_0 exp(i\omega t) \tag{1.40}$$

avec $\sigma_0$ l'amplitude de la contrainte et $t$ le temps. La réponse en déformation, dans le domaine linéaire, est :

$$\gamma^* = \gamma_0 exp(i(\omega t + \phi)) \tag{1.41}$$

avec $\gamma_0$ l'amplitude de la déformation et $\phi$ le déphasage. Le domaine linéaire est valable tant que la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte limite à partir de laquelle après la sollicitation le matériau ne revient pas à son état initial.

À partir des équations (1.41) et (1.40), on définit $G^*$, le module de cisaillement complexe :

$$\sigma = G^* \gamma \tag{1.42}$$

Ce module de cisaillement complexe, $G^*$, peut être décomposé en deux parties :

$$G^* = G' + iG'' \tag{1.43}$$

avec $G'$ le module de stockage (en Pa) et $G''$ le module de perte (en Pa). $G'$ traduit le comportement solide élastique du matériau, $G''$ traduit le comportement fluide visqueux. Lorsque $G'>G''$, on a un comportement de type solide élastique, alors que lorsque $G''>G'$ le matériau se comporte plus comme un fluide visqueux.
Le déphasage $\phi$ relie $G'$ et $G''$ par la tangente de cet angle : $\tan\phi = \dfrac{G'}{G''}$. Le déphasage est un indicateur clé pour séparer le comportement visqueux et le comportement élastique. Pour un solide élastique parfait, $\phi = 0$, pour un fluide visqueux parfait $\phi = \pi/2$. Pour un fluide de comportement visco-élastique, le déphasage varie entre ces deux valeurs.
En rhéologie oscillatoire, il est possible de définir une viscosité complexe $\eta^*$ :

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \tag{1.44}$$

Dans le domaine linéaire, la loi empirique de Cox-Merz [15] établit un lien entre la viscosité $\eta$ (eq. 1.35) et cette viscosité complexe : $\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega)$, lorsque $\dot{\gamma} = \omega$.

## 1.2 Résonance Magnétique : principe et technique

Les cartographies de phases (solide, liquide), de vitesse et température en changement de phase sont réalisées par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Cette partie est une présentation des éléments nécessaires pour comprendre les techniques de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et d'IRM.

### 1.2.1 Principe de base

En RMN, l'objet d'étude est le noyau des atomes dont le spin nucléaire est non nul comme le noyau d'hydrogène $^1$H ou l'isotope du carbone $^{13}$C (table 1.1). Le noyau d'hydrogène est le noyau le plus sensible et le plus abondant. L'étude peut être alors dite "RMN du proton".

**Table 1.1** – Caractéristiques de quelques noyaux en RMN

| Isotopes | Nombres de spin I | Rapport gyromagnétique $\gamma$ [$10^7$ rad T$^{-1}$ s$^{-1}$] | Abondance naturelle [%] |
|---|---|---|---|
| $^1$H | 1/2 | 26.75 | 99.99 |
| $^{12}$C | 0 | - | 98.93 |
| $^{13}$C | 1/2 | 6.73 | 1.07 |
| $^{31}$P | 1/2 | 10.84 | 100 |
| $^{23}$Na | 3/2 | 7.08 | 100 |

Le spin peut être considéré comme un aimant microscopique avec un moment magnétique $\overrightarrow{\mu}$ colinéaire au moment de spin $\overrightarrow{I}$ :

$$\overrightarrow{\mu} = \gamma\hbar\overrightarrow{I} \tag{1.45}$$

avec $\gamma$ le rapport gyromagnétique, $\hbar$ la constante de Planck divisée par $2\pi$.

Si ces aimants sont placés dans un champ magnétique d'intensité $\overrightarrow{B_0}$, il y a un éclatement des niveaux d'énergie (effet Zeeman), les spins s'orientant naturellement de façon parallèle ou antiparallèle (fig. 1.7). Le niveau d'énergie le plus stable correspond au niveau parallèle.

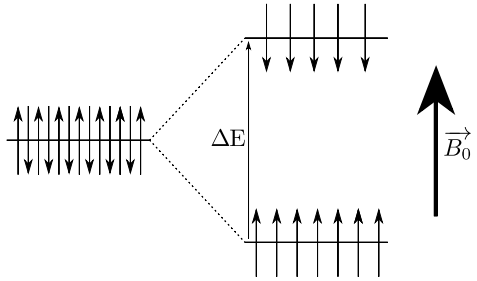



**FIGURE 1.7** – Éclatement des niveaux d'énergie d'un spin 1/2 par l'application d'un champ magnétique $\vec{B_0}$

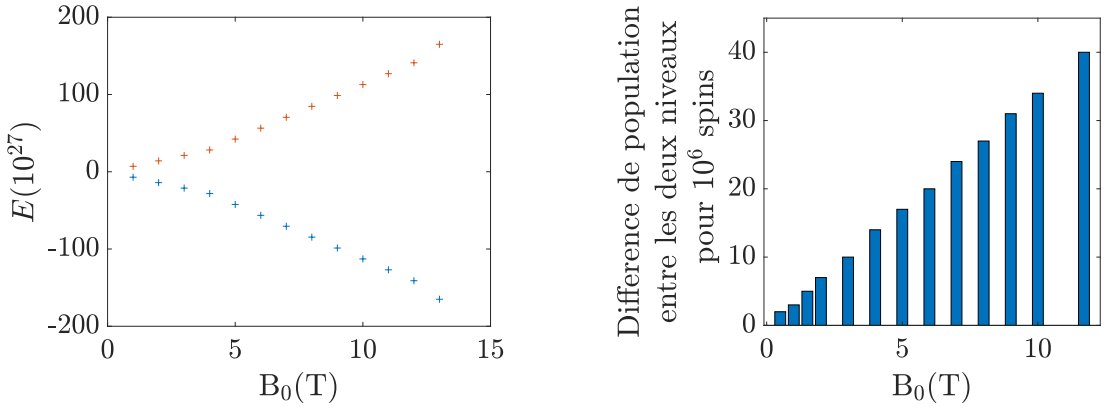



**FIGURE 1.8** – (a) Niveau d'énergie et (b) Différence de population entre deux niveaux d'énergie pour $10^6$ spins en fonction de la valeur du champ $B_0$

La différence de population de spins entre les niveaux parallèles et anti-parallèles dépend de la puissance du champ $B_0$ (fig. 1.8). On notera $B_0$ la norme de $\overrightarrow{B_0}$. La faible différence de population, de l'ordre de l'unité à la dizaine pour un million de spin au total, rend la technique d'imagerie peu sensible. Pour augmenter la différence d'énergie $\Delta E$, il est recommandé d'utiliser un champ $B_0$ important et de détecter l'isotope avec le rapport gyromagnétique $\gamma$ le plus élevé, notamment l'isotope $^1$H de l'hydrogène. Des techniques dites d'hyperpolarisation permettent aussi d'augmenter la différence de population entre les niveaux d'énergie. On citera par exemple le pompage optique du xénon [16], l'utilisation du para-hydrogène [17] ou la technique de polarisation dynamique nucléaire [18].

La transition entre les niveaux d'énergie peut être induite par l'émission d'une onde à la fréquence de Larmor $\nu_0$. La différence d'énergie $\Delta E$ est : $\Delta E = \hbar\nu_0$.

L'excès de spins orientés parallèlement se traduit par une aimantation moyenne $\overrightarrow{M}$ à

l'échelle macroscopique. Cette aimantation est la somme des différents moments magnétiques :

$$\overrightarrow{M} = \sum_i \overrightarrow{\mu_i} \tag{1.46}$$

À l'équilibre, l'aimantation $\overrightarrow{M}$ est alignée avec le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$. Le repère fixe est défini par rapport au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, celui ci étant dirigé selon l'axe $z$.
L'aimantation à l'équilibre est :

$$\overrightarrow{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}$$

Un champ alternatif $\overrightarrow{B_1}$ est appliqué par impulsions radiofréquences (rf) perpendiculairement au champ $\overrightarrow{B_0}$ (fig. 1.9). Cela entraîne une rotation de l'aimantation macroscopique autour de $\overrightarrow{B_1}$. Lorsque le champ alternatif est coupé, l'aimantation est animée d'un mouvement de précession autour de $\overrightarrow{B_0}$ à la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \tag{1.47}$$

Le système tend à revenir à sa position d'équilibre : c'est le phénomène de relaxation. Ce mécanisme est représenté sur la figure 1.9. Le mouvement de précession induit un courant aux bornes d'une bobine placée perpendiculairement à $\overrightarrow{B_0}$. Le signal mesuré est la tension de ce courant après amplification et traitement pour transformer le signal analogique en signal numérique. L'acquisition du signal se fait dans le plan $xy$.

Pendant l'acquisition, le signal obtenu est une sinusoïde amortie (fig. 1.10a) et la transformée de Fourier de ce signal temporel donne le spectre RMN (fig. 1.10b).

Si l'on considère un atome spécifique, son nuage électronique fait écran au champ $\overrightarrow{B_0}$. La fréquence de l'atome considéré $\nu$ est donc différente de la fréquence de Larmor et est appelée déplacement chimique :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma) \tag{1.48}$$

avec $\sigma$ le coefficient d'écran de l'atome considéré.

Cette différence de fréquence dépend du champ $\overrightarrow{B_0}$. Afin d'exprimer le déplacement chimique en partie par million indépendamment du champ $\overrightarrow{B_0}$, on le définit en fonction de la fréquence d'un élément de référence $\nu_{ref}$ :

$$\delta_{ppm} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 \tag{1.49}$$

Dans le cas de l'hydrogène $^1$H, l'élément de référence est le tétraméthylsilane.

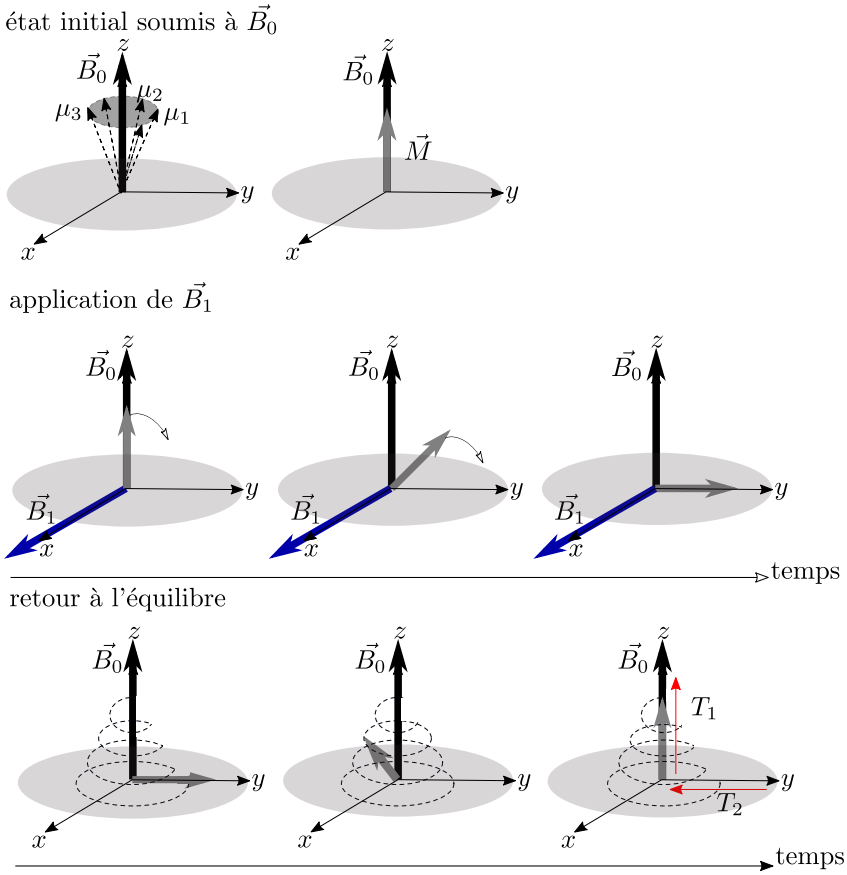



**FIGURE 1.9** – Schéma représentant l'évolution de l'aimantation $\vec{M}$ sous champ $\vec{B_0}$, perturbé par $\vec{B_1}$ et retour à l'équilibre.

Chaque pic sur le spectre RMN correspond à un déplacement chimique donné. Par exemple, dans le cas de l'hexadécane pur de formule chimique $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$, sur le spectre représenté en figure 1.10b le pic à 1.2 ppm correspond aux groupements $CH_2$ et le pic à 0.8 ppm correspond aux groupement $CH_3$.

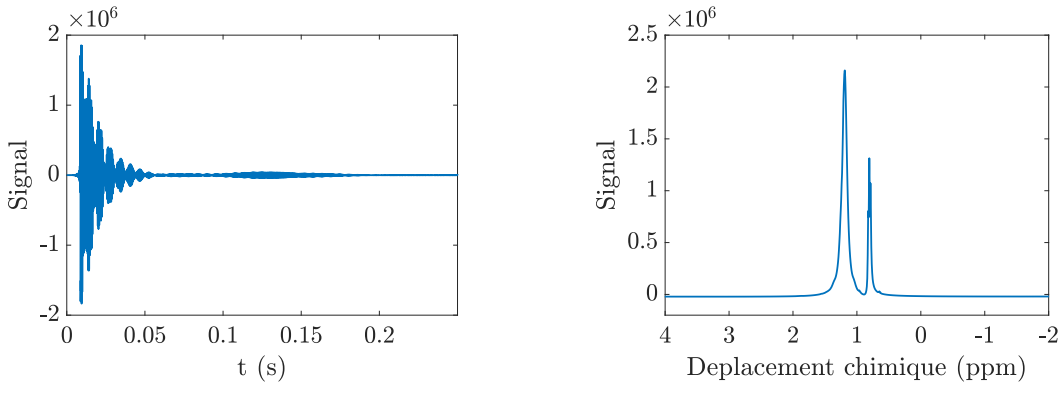



**FIGURE 1.10** – (a) Signal amorti et (b) Spectre correspondant après transformation de Fourier pour un échantillon d'hexadécane pur obtenu à l'aide d'un spectromètre 400 MHz Bruker Avance III

### 1.2.2 Relaxation

Le retour à l'équilibre du système est la relaxation. Ce phénomène est régi par les équations de Bloch :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(\overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \tag{1.50}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B})_z - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{1.51}$$

avec $\overrightarrow{B}$ le champ effectif $\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B_0} + \overrightarrow{B_1}$.

Il est commode d'introduire un repère tournant à une vitesse égale à $\nu_0$. Dans ce cas et à la fin de l'impulsion radiofréquence ($\overrightarrow{B_1} = 0$), les équations de Bloch (eqs. 1.50 et 1.51) peuvent s'écrire :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \tag{1.52}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{1.53}$$

La relaxation se divise en deux parties :

- La reconstruction de l'aimantation le long de l'axe $z$ : c'est la relaxation longitudinale. Elle est caractérisée par un temps de relaxation $T_1$ (fig. 1.9) et peut s'écrire d'après l'équation 1.53 :

$$M_z(t) = M_0 \times (1 - k \times exp\,(-t/T_1)) \tag{1.54}$$

  avec $k$ une constante. Si la perturbation est une impulsion d'angle $\pi/2$ alors $k = 1$, si la perturbation est une impulsion d'angle $\pi$ alors $k = 2$. Dans le cas d'une impulsion d'angle $\pi$, pour $t = 5T_1$, on a $M_z(5T_1) = 0.99M_0$. On peut alors considérer que le système est revenu à l'équilibre.

- La disparition de l'aimantation dans le plan $xy$ correspondant aux composantes $M_x$ et $M_y$ de l'aimantation : c'est la relaxation transversale. Elle est caractérisée par un temps de relaxation $T_2$ (fig. 1.9) et peut s'écrire d'après l'équation 1.52 :

$$M_{x,y} = M_0 exp(-t/T_2) \tag{1.55}$$

### 1.2.3 Écho de spin

Une séquence simple pour mesurer la relaxation transversale est l'écho de spin. Une impulsion radiofréquence d'angle $(\pi/2)_x$ bascule l'aimantation, initialement selon l'axe $z$, dans le plan $xy$ (figs. 1.11a et 1.11b étape 1). L'indice $x$ signifie que l'aimantation est modifiée selon une rotation selon l'axe $x$. Selon l'équation 1.55 dans le plan de mesure $xy$,

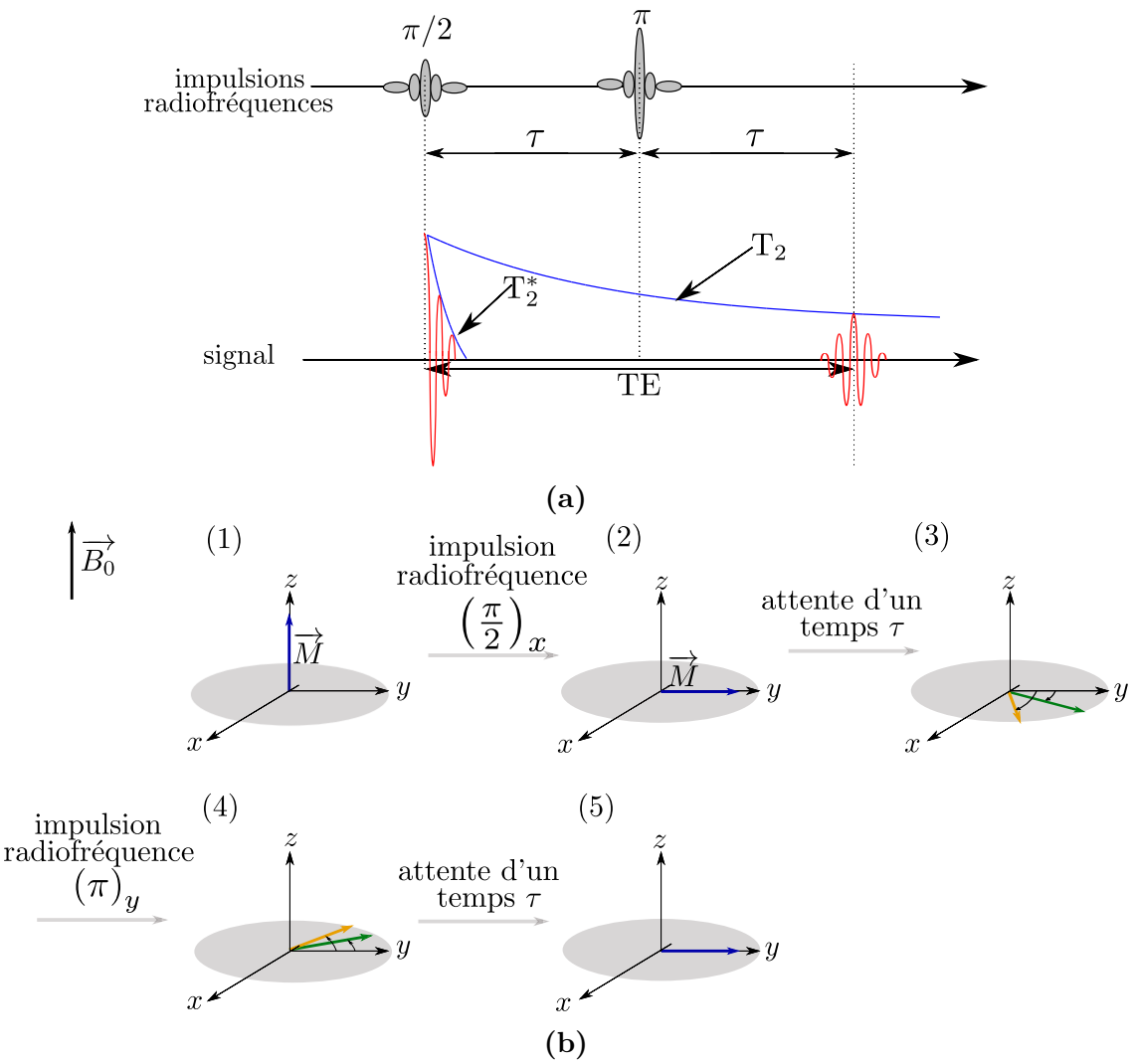



**FIGURE 1.11** – (a) Séquence d'écho de spin et (b) Effet de cette séquence sur le système de spins

le signal décroît théoriquement selon un temps caractéristique $T_2$. Cependant à cause des inhomogénéités spatiales du champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, la fréquence $\nu = \gamma B_0/2\pi$ n'est pas exactement la même en tout point. Les spins ne précessent alors pas tous à la même fréquence et donc à la même vitesse. Tout se passe comme si la moyenne des spins défocalisés (fig. 1.11b étape 3) relaxait plus vite, suivant un temps $T_2^*$. Le vecteur vert est un spin d'une fréquence donnée, le vecteur jaune est un spin d'une fréquence différente. La figure 1.11b présente l'effet de l'écho de spin uniquement dans le plan $xy$, les relaxations dans les plans transversaux et longitudinaux étant découplées. Pour éviter la relaxation suivant $T_2^*$, la séquence dite d'écho de spin ou écho de Hahn [19] est utilisée. Après l'impulsion d'angle $(\pi/2)_x$ puis un temps d'attente $\tau$, une impulsion d'angle $(\pi)_y$ est appliquée (figs. 1.11a et 1.11b étape 4). En attendant à nouveau un temps $\tau$, les spins se refocalisent (figs. 1.11a et 1.11b étape 5). Le signal est maximum après $2\tau$, c'est à dire au temps d'écho $TE$. Grâce à cet écho de spin, les effets d'inhomogénéités de champs ont été éliminés et l'aimantation relaxe selon $T_2$ (avec souvent $T_2 >> T_2^*$).

### 1.2.4 Imagerie

Jusqu'à présent, nous avons considéré le signal comme une moyenne de tout les spins de l'échantillon (fig. 1.12). Pour introduire l'information spatiale, il faut un encodage supplémentaire afin d'obtenir une image. Pour ce faire, des gradients de champ magnétique sont utilisés. Ces dispositifs permettent de créer une variation linéaire et contrôlée du champ dans une direction donnée. Pour obtenir une image complète, trois gradients sont utilisés (un dans chaque direction spatiale). Dans le cas d'une image à deux dimensions, les gradients de lecture et de phase correspondent aux deux directions du plan de l'image. Le gradient de coupe est perpendiculaire à l'image. La séquence est répétée en incrémentant le gradient de phase, autant de fois qu'il y a de lignes dans l'image. Il est à noter qu'une inversion des directions de gradient de phase et de lecture donne la même image. Pour obtenir une image à 3 dimensions, le gradient de sélection de tranche (en gardant l'impulsion rf) est remplacé par un deuxième gradient de phase qu'il faudrait également incrémenter séparément du premier (la durée d'expérience est alors multipliée par le nombre d'incréments dans cette troisième direction).

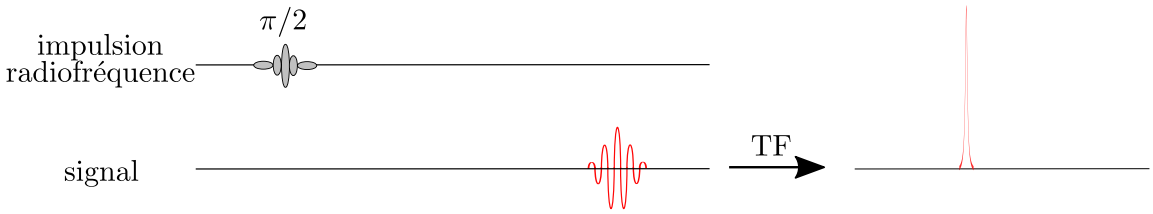



**Figure 1.12** – Séquence RMN pour l'obtention d'un spectre classique

#### 1.2.4.1 Gradient de lecture

En présence d'un champ magnétique parfaitement homogène, tout les spins de l'échantillon ont la même fréquence de résonance quelque soit leur position. En appliquant un gradient de champ magnétique dans une direction donnée, cette fréquence de résonance dépend alors de la position. En considérant un gradient d'intensité $G$ appliqué sous forme d'impulsion dans la direction $x$ et variant linéairement, la fréquence de résonance d'un spin à la position $X$ est donnée par :

$$\nu(x) = \frac{\gamma B_0}{2\pi} + \frac{\gamma G X}{2\pi} \tag{1.56}$$

En appliquant une impulsion de gradient pendant l'acquisition du signal (fig. 1.13), la fréquence de résonance d'un spin varie avec sa position et l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration de spin. Le résultat après transformée de Fourier est une image 1D, communément appelé profil. La figure 1.13 représente le résultat dans le cas d'un échantillon rectangulaire (même intensité de signal à chaque position).

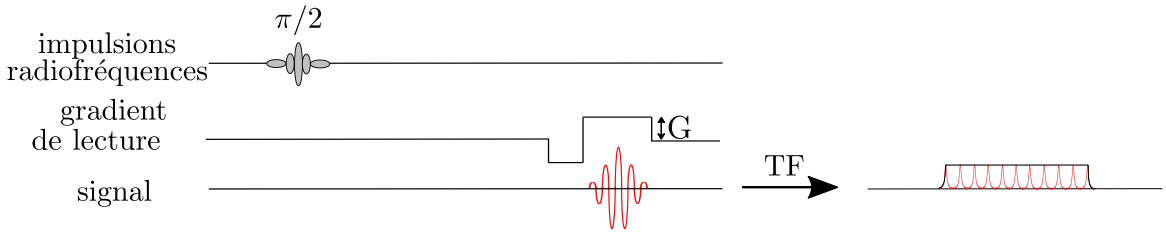



**FIGURE 1.13** – Séquence IRM pour l'obtention d'une image 1D

#### 1.2.4.2 Écho de spin/ écho de gradient

L'application du gradient de lecture provoque un déphasage de la phase du signal en fonction de la position, ce qui aura pour conséquence d'atténuer le signal. Pour obtenir un maximum de signal, tous les spins doivent donc être préalablement déphasés pour que le gradient de lecture les rephasent. Pour cela, il existe deux méthodes possibles : soit la technique d'écho de spin, soit la technique d'écho de gradient :

- Dans le cas de la méthode d'écho de spin, comme vu dans le paragraphe 1.2.3, le signal est maximum à un temps $2\tau$ après l'impulsion d'angle $\pi/2$. Une impulsion de gradient supplémentaire d'aire A est appliquée avant l'impulsion d'angle $\pi$ (fig. 1.14). Afin de synchroniser l'écho de spin et le gradient de lecture, ce dernier doit être d'aire 2A et de même polarité que la première impulsion de gradient. Le centre de cette deuxième impulsion se fait à un temps $2\tau$ après l'impulsion d'angle $\pi/2$. La première impulsion de gradient défocalise l'aimantation et, grâce à l'impulsion d'angle $\pi$, la deuxième impulsion refocalise l'aimantation.

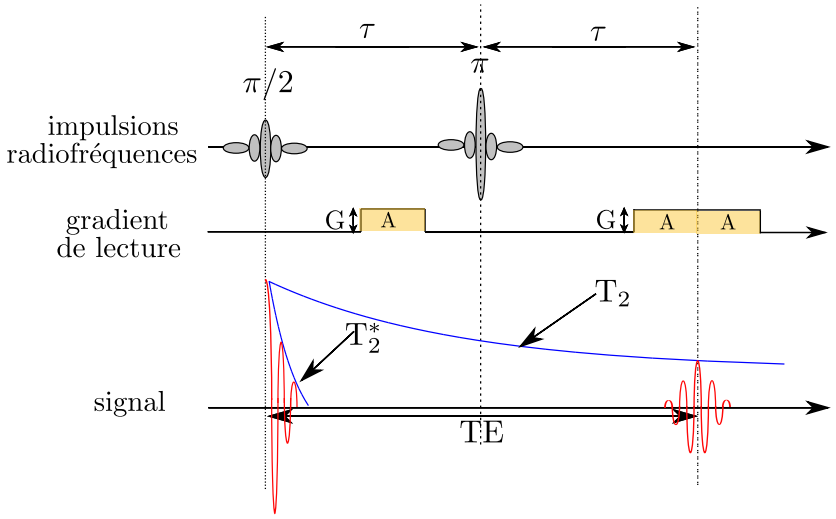



**FIGURE 1.14** – Écho de spin avec un gradient de lecture

- La séquence d'écho de gradient ne comporte qu'une seule impulsion rf d'angle $\pi/2$ ou inférieur (figs. 1.15). Comme précédemment, il faut ajouter, avant le gradient de lecture, une impulsion de gradient pour défocaliser l'aimantation. Cependant, sans impulsion d'angle $\pi$ la polarité de ce gradient doit être l'inverse de celle du gradient

de lecture afin que ce dernier puisse refocaliser le déphasage. En echo de gradient la relaxation se fait en $T_2^*$.

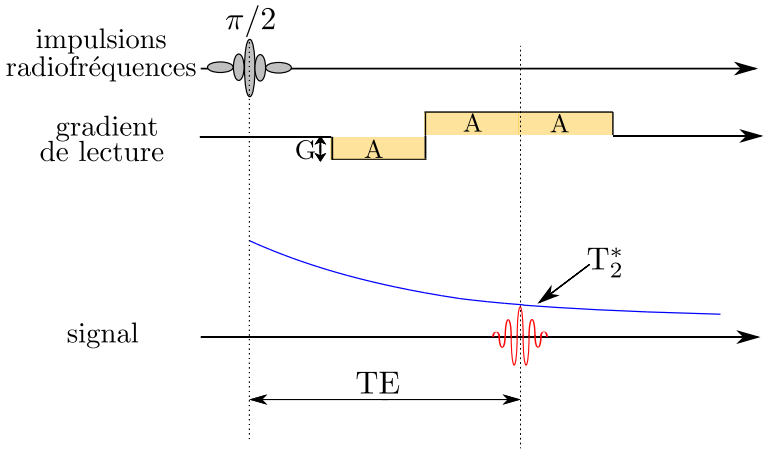



**FIGURE 1.15** – Séquence d'écho de gradient

Lors de l'écho de spin, le système relaxe selon $T_2$ alors que lors de l'écho de gradient il relaxe selon $T_2^*$. Cette différence peut être un problème pour les échantillons avec un temps $T_2^*$ très court (par exemple un milieu poreux). Le signal peut disparaître alors avant d'avoir été détecté. L'écho de spin a l'avantage de corriger l'effet des inhomogénéités et des gradients de champ internes (qui apparaissent aux interfaces). Dans le cas de l'écho de gradient, l'application d'une seule impulsion d'angle $\pi/2$ (voire d'angle inférieur) au lieu de deux impulsions d'angles $\pi$ et $\pi/2$ dans le cas d'écho de spin présente deux avantages :

- Une seule impulsion dépose moins d'énergie, ce qui échauffe moins l'échantillon. Ceci peut être important dans l'étude d'objet vivant par exemple.
- Avec une seule impulsion d'angle inférieur ou égal à $\pi/2$, le retour à l'équilibre est plus rapide. Plus l'angle est faible, plus le retour à l'équilibre est rapide. Le temps de répétition $TR$ entre chaque impulsion d'angle $\pi/2$ de début d'expérience peut être alors plus court, ce qui aboutit à des temps d'acquisition d'image plus rapide.

#### 1.2.4.3 Gradient de phase

Après l'application du gradient de lecture, l'image obtenu correspond à un profil monodimensionnel. Pour obtenir une image à deux dimensions, il faut ajouter un gradient perpendiculaire au gradient de lecture. Si ce deuxième gradient était appliqué de la même manière que le gradient de lecture, le résultat serait un gradient oblique résultant de la somme des deux gradients. Nous obtiendrions donc toujours une image 1D. Le gradient de phase doit donc être appliqué avant le gradient de lecture, sous forme d'impulsion.

Initialement, tous les spins précessent à la fréquence $\nu_0$. Pendant l'impulsion d' un gradient de phase d'intensité $G$, les spins précessent à la fréquence $\nu_0 + \gamma G/2\pi$. Après l'impulsion de ce gradient de phase, les spins précessent de nouveau à la fréquence $\nu_0$ mais

l'impulsion de gradient a introduit un déphasage. Soit un gradient d'intensité $G$ appliqué sous forme d'impulsion dans la direction $y$ et variant linéairement. Le déphasage d'un spin à la position $Y$ est donné par :

$$\phi(y) = \frac{\gamma G Y}{2\pi} t$$

Avec $t$ la durée d'impulsion du gradient. Pour obtenir une image à deux dimensions, il faut incrémenter la puissance du gradient de phase autant de fois qu'il y a de lignes dans la deuxième dimension de l'image. En général la puissance du gradient de phase est incrémentée entre $-G$ et $+G$. Les signaux représentés sur la figure 1.16 correspondent aux différentes valeurs de gradients appliquées : en haut $+G$, au centre un gradient nul et en bas $-G$.

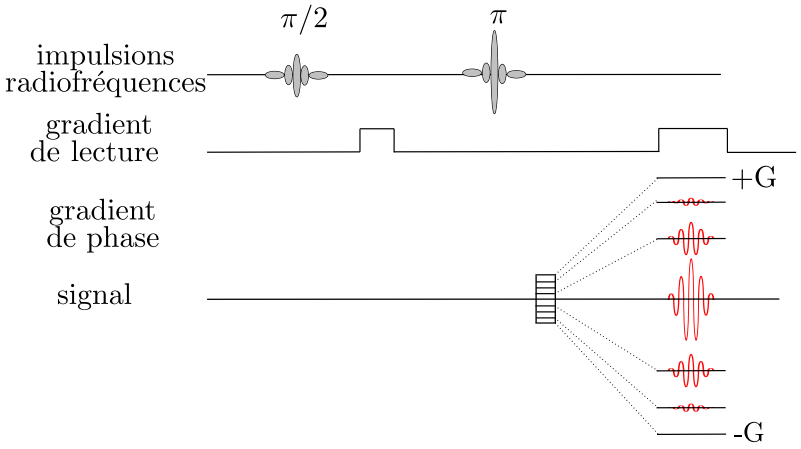



**Figure 1.16** – Séquence IRM avec gradient de lecture et gradient de phase

#### 1.2.4.4 Gradient de coupe

Avec l'application du gradient de lecture et du gradient de phase, on a marqué l'espace dans deux dimensions. Il manque le marquage dans la troisième direction. On peut introduire un deuxième gradient de phase et ainsi acquérir une image 3D, mais cela prend du temps. L'acquisition d'une image 2D est plus rapide, cette image correspondant à une tranche de l'objet. Il faut pour cela sélectionner la position et l'épaisseur de la tranche. C'est le rôle du gradient de coupe couplé à une impulsion rf sélective en fréquence. Son fonctionnement est le suivant : si une impulsion de gradient dans une direction donnée est appliquée, la fréquence de précession des spins va dépendre de leur position selon cette direction. En appliquant simultanément une impulsion rf sélective en fréquence, cela va sélectionner une tranche donnée (fig. 1.17). Pour obtenir une impulsion rf n'affectant qu'une faible plage de fréquence, il faut appliquer une impulsion de faible puissance. En effet, pour une impulsion d'angle $\pi/2$, la plage spectrale couverte est proportionnelle à l'inverse de sa durée (une impulsion d'une microseconde couvre environ 1000 Hz). Cependant, une impulsion de forme simple (créneau) ne sélectionne pas une tranche rectangulaire. Pour obtenir une sélection de tranche précise (rectangulaire), il faut avoir recours à des formes plus complexes tels qu'un sinus cardinal.

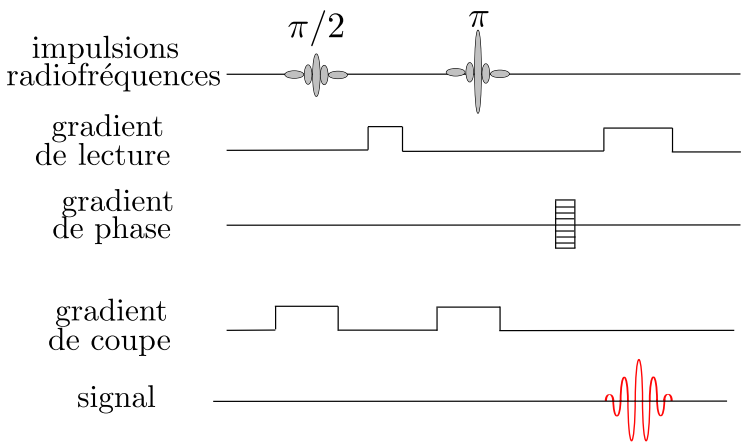



**FIGURE 1.17** – Séquence IRM pour une image 2D avec sélection de tranche

Après l'impulsion d'angle $\pi/2$, l'ajout d'un deuxième lobe de gradient de polarité inverse permet de refocaliser le déphasage engendré par la sélection de tranche (gradient de coupe).

#### 1.2.4.5 Le contraste en IRM

Une image IRM reprend les éléments que nous venons de voir : gradient de lecture, gradient de phase et gradient de coupe.

Pour acquérir une image à deux dimensions, on acquiert une série de lignes en incrémentant à chaque fois le gradient de phase. On notera $TR$ le temps de répétition entre l'acquisition de deux de ces lignes. Un deuxième paramètre important est le temps d'écho $TE$, c'est à dire le temps entre la première impulsion et le milieu de l'acquisition du signal (où se reconstruit l'écho). Ces deux paramètres ont une influence sur le contraste de l'image : si $TR$ est trop court (inférieur à $5T_1$), l'aimantation n'est pas complètement reconstruite d'une ligne à l'autre. Dans le cas où deux espèces sont présentes avec des $T_1$ différents, l'espèce avec le $T_1$ le plus long aura une intensité de signal plus faible : on introduit donc un contraste entre les deux espèces par la relaxation. Dans le même ordre d'idée, si le temps d'écho $TE$ est long par rapport à $T_2$ (dans le cas d'un écho de spin) ou à $T_2^*$ (dans le cas d'un écho de gradient), il y a une perte de signal pendant ce temps d'écho. Par conséquent, l'espèce avec le temps de relaxation $T_2$ ou $T_2^*$ le plus court aura une intensité de signal plus faible.

Si l'on souhaite acquérir une image en densité de protons, on veut minimiser ces effets de contraste. Pour cela, il faut choisir un temps de relaxation $TR$ suffisamment long (idéalement $5T_1$) et un temps d'écho $TE$ le plus court possible. Il est préférable d'utiliser une séquence d'écho de spin plutôt qu'une séquence d'écho de gradient, puisque que dans ce cas le système relaxe selon $T_2 >> T_2^*$.

#### 1.2.4.6 Mesure de vitesse

La mesure de vitesse est basée sur l'application de deux impulsions de gradients d'encodage de vitesse successifs d'intensité $G$ dans la même direction et de polarité opposée. Les impulsions sont de durée $\delta$ et espacées d'un temps $\Delta$ (fig. 1.18). La vitesse mesurée correspond à la composante du vecteur vitesse dans la direction du gradient appliqué. On notera $X_1$ et $X_2$ les positions de la molécule après ces deux impulsions. La phase initiale du signal est $\phi_0$, une image sans gradient permet d'obtenir cette phase. Après la première impulsion, la phase du signal est $\phi_1 = \phi_0 + \gamma G \delta X_1$. Après la deuxième impulsion, la phase du signal est $\phi_2 = \phi_1 - \gamma G \delta X_2$. Le signe moins dans l'équation est dû à la polarité opposée de la deuxième impulsion de gradient. Si la molécule ne s'est pas déplacée entre les deux impulsions, on a $X_1 = X_2$ et il y a compensation d'où $\phi_2 = \phi_0$. Si l'échantillon est en mouvement avec une vitesse $v$, la molécule s'est alors déplacée pendant un temps $\Delta$ et $X_2 - X_1 = v \times \Delta$.
Le déphasage noté $D\phi$ est donc :

$$D\phi = \phi_2 - \phi_1 = \gamma G \delta \Delta v \tag{1.57}$$

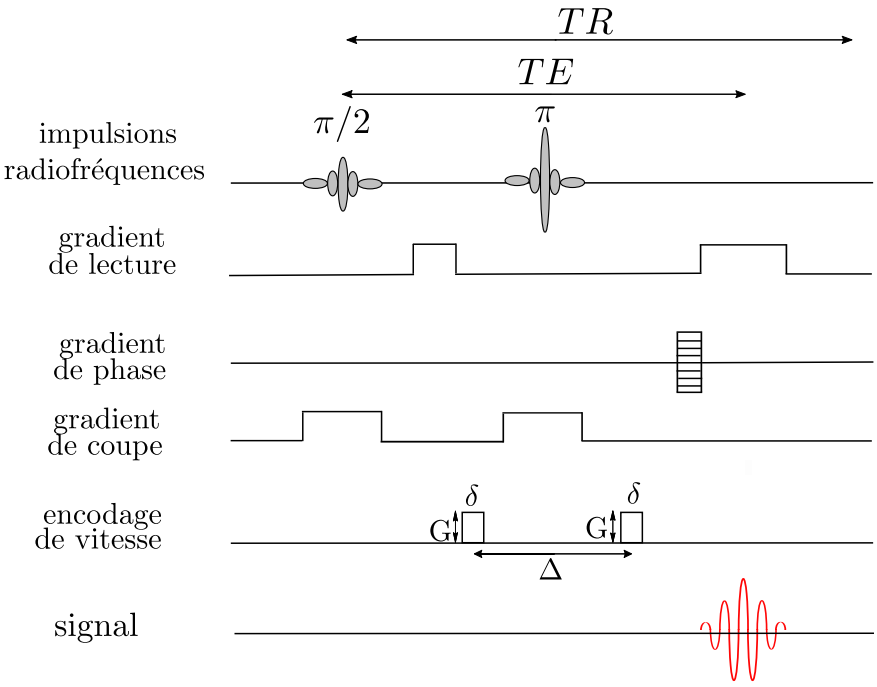



**Figure 1.18** – Séquence de mesure de vitesse

La cartographie de la phase de chaque voxel dépend de la vitesse. En pratique, la différence entre une image de phase sans gradient d'encodage de vitesse et une image avec gradient permet d'obtenir la cartographie de vitesse. Cette différence supprime tout déphasage supplémentaire : le déphasage obtenu est uniquement dû à la vitesse. Comme vu précédemment, la vitesse mesurée correspond à la projection du vecteur vitesse dans

l'axe du gradient imposé. Pour mesurer la vitesse dans d'autres axes, il faut donc acquérir d'autres images avec des gradients d'encodage de vitesse dans des directions différentes.

L'intensité et la durée des gradients doit être choisi en fonction de l'étude. On définit la vitesse d'encodage de la manière suivante : $v_{enc} = \frac{\pi}{\gamma G \delta \Delta}$. Le déphasage mesuré est compris entre $-\pi$ et $\pi$. Si ce déphasage est plus grand à cause d'une forte vitesse, il y a un repliement et il n'est plus possible de différencier un voxel à $\pi$ et un voxel à $\pi+2\pi$. Pour éviter ce problème, on ajuste la puissance des gradients de sorte que la vitesse d'encodage utilisée sera la vitesse maximale attendue dans l'étude plus une marge de 20%.

#### 1.2.4.7 Imagerie de température

Il existe plusieurs méthodes de mesures de températures par IRM comme par exemple la mesure par temps de relaxation, la mesure du coefficient de diffusion ou la mesure de déplacement chimique [20]. En effet tous ces paramètres évoluent avec la température. Cependant, toutes ces méthodes ne sont pas utilisables dans cette étude :

- Le coefficient de diffusion est modifié par la présence d'un écoulement et devient un coefficient de dispersion. Par conséquent il n'est pas possible de mesurer la température grâce au coefficient de diffusion dans le cas de l'instabilité de Rayleigh-Bénard.
- Le suivi du déplacement chimique est très utilisé en IRM médicale. Cette méthode est très efficace avec l'eau puisque le déplacement chimique des liaisons hydrogène ou des produits de contrastes (effet paramagnétique) dépend très fortement de la température. Par contre, dans le cas de molécules organiques comme l'hexadécane, la dépendance peut être jusqu'à 10 fois plus faible que celle de l'eau. Cette technique devient alors très peu sensible.

La méthode utilisée dans le cadre des mes travaux est la mesure de température par cartographie du temps de relaxation. La dépendance des temps de relaxation avec la température peut être décrite par le modèle de Bloembergen Purcell Pound (BPP) [21] pour un système à deux spins :

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{10r^6}\gamma^4\hbar \left[\frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right] \tag{1.58}$$

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{20r^6}\gamma^4\hbar \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right] \tag{1.59}$$

$$\tau_c = \tau_{c0} exp\left(\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \tag{1.60}$$

où $r$ est la distance entre 2 spins, $\tau_c$ le temps de corrélation représentatif de la mobilité de la molécule, $\tau_{c0}$ un temps de corrélation indépendant des effets de température, $\mu_0$ la perméabilité magnétique sous vide. La figure 1.19 montre les variations des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ en fonction de la température en utilisant le modèle BPP pour des valeurs typiques de $r$ et $\tau_c$ pour des petites molécules comme l'eau. La courbe de $T_1$ atteint

une valeur minimum qui dépend du temps de corrélation $\tau_c$ et de la mobilité moléculaire [22]. Dans certains cas, cela peut poser problème : par exemple, dans le cas du glycérol, ce minimum est à température ambiante (autour de 20°C). En mesurant le temps de relaxation $T_1$, deux valeurs de température sont donc possibles. La mesure du temps de relaxation $T_2$ sera préférée dans ce cas.

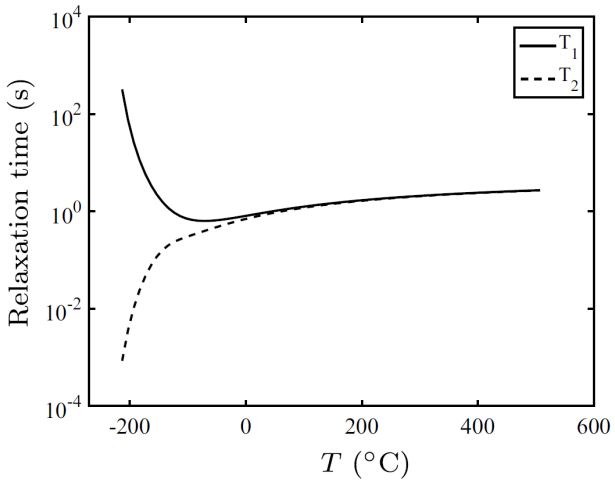



**FIGURE 1.19** – Variations des temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ en fonction de la température en utilisant le modèle BPP pour des valeurs typiques de $r$ et $\tau_c$ pour des petites molécules comme de l'eau [22]

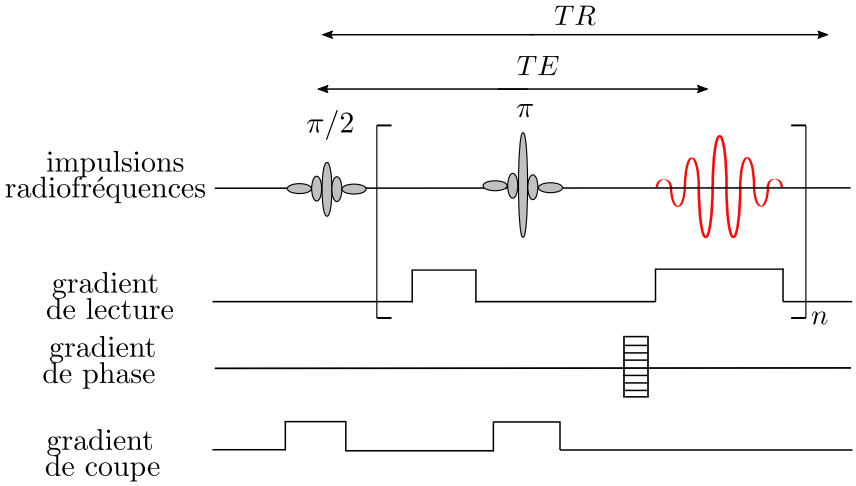



**FIGURE 1.20** – Séquence de mesure de temps de relaxation

La séquence de mesure présentée sur la figure 1.20 est basée sur une séquence d'écho de spin. Pour mesurer les temps de relaxation il y a deux paramètres expérimentaux à régler :

- $TE$ le temps d'écho, c'est à dire le temps entre la première impulsion radiofréquence et le moment de détection du signal.
- $TR$ le temps de répétition, c'est à dire le temps entre la première impulsion d'une expérience et la première impulsion pour acquérir la ligne suivante dans l'image.

Après avoir attendu $TR$ dans une expérience, d'après la résolution des équations de Bloch (eq. 1.54) et dans le cas d'une impulsion d'angle $\pi/2$ (fig. 1.20) l'intensité du signal suit l'équation suivante :

$$M = M_0 \left(1 - exp\left(\frac{-TR}{T_1}\right)\right) \tag{1.61}$$

avec $M_0$ l'aimantation à l'équilibre.

Après avoir attendu $TE$ dans une expérience d'écho de spin, d'après la résolution des équations de Bloch (eq. 1.55) l'intensité du signal suit l'équation suivante :

$$M = M_0 exp\left(\frac{-TE}{T_2}\right) \tag{1.62}$$

Pour cartographier ces temps de relaxation, plusieurs images sont acquises en faisant varier $TE$ (mesure de $T_2$) ou $TR$ (mesure de $T_1$) (fig. 1.20). Pour chaque voxel, l'intensité du signal varie d'une image à l'autre. En ajustant cette intensité selon les équations 1.61 et 1.62, les cartes respectives de $T_1$ et $T_2$ sont ainsi obtenues. Une cartographie préalable des temps de relaxation en condition isotherme est établie afin d'obtenir une calibration entre la température et le temps de relaxation.

# Bibliographie

[1] Y. Jannot and A. Degiovanni. *Mesures des propriétés thermiques des matériaux*. Sciences de Matériaux. ISTE Editions, iste editions edition, 2018.

[2] J. Huetz and J-P. Petit. Notions de transfert thermique par convection, 1990.

[3] D. Maillet, S. Andre, J. C. Batsale, A. Degiovanni, and C. Moyne. *Thermal quadrupoles : solving the heat equation through integral transforms*. John Wiley & Sons Incorporated, 2000.

[4] M. Bhowmick. Evaluation and charaterization of transdermal therapeutic systmes : an exhaustive pictorial and figurative review. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 4(6) :9–22, November 2014.

[5] E. C. Bingham. Rheology. i. the nature of fluid flow. *Journal of chemical education*, 6(6) :1113, 1929.

[6] E. C. Bingham. Rheology. ii. the nature of plastic flow and its relation to fluid flow. *Journal of Chemical Education*, 6(8) :1206, 1929.

[7] C. W. Macosko. Rheology principles. *Measurements and Applications*, 1994.

[8] P. Oswald. *Rhéophysique : Ou comment coule le matière*. Editions Belin, 2005.

[9] R. P. Chhabra and J. F. Richardson. *Non-Newtonian flow and applied rheology : engineering applications*. Butterworth-Heinemann, 2011.

[10] M. Delgado, S. Gschwander, A. Lázaro, C. Peñalosa, and B. Zalba. Determining the rheological behavior of octadecane as phase change material : First approach. *Thermochimica Acta*, 548 :81–87, 2012.

[11] A. Louanate, R. El Otmani, K. Kandoussi, and M. Hamed Boutaous. Characterization of the rheological behavior of a paraffin-based phase change material under steady and oscillatory shear. *Thermochimica Acta*, 704 :179018, 2021.

[12] Basics of rheology : Anton paar wiki.

[13] C. Clasen and G. H. McKinley. Gap-dependent microrheometry of complex liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 124(1), 2004.

[14] C. Clasen, B. P. Gearing, and G. H. McKinley. The flexure-based microgap rheometer (FMR). *Journal of Rheology*, 50(6) :883–905, 2006.

[15] WP. Cox and EH. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28(118) :619–622, 1958.

[16] A.-M. Oros and N. J. Shah. Hyperpolarized xenon in nmr and mri. *Physics in Medicine & Biology*, 49(20) :R105, 2004.

[17] S. B. Duckett and R. E. Mewis. Application of para hydrogen induced polarization techniques in nmr spectroscopy and imaging. *Accounts of chemical research*, 45(8) :1247–1257, 2012.

[18] A. S. L. Thankamony, J. J. Wittmann, M. Kaushik, and B. Corzilius. Dynamic nuclear polarization for sensitivity enhancement in modern solid-state nmr. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 102 :120–195, 2017.

[19] E. Hahn. Spin echoes. *Physical Reviews*, 80(4) :580–594, 1950.

[20] V. Rieke and K. Butts Pauly. MR thermometry. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 27(2) :376–390, 2008.

[21] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical review*, 73(7) :679, 1948.

[22] S. Leclerc and C. Métivier. MRI temperature and velocity measurements in a fluid layer with heat transfer. *Experiments in Fluids*, 59(2) :34, 2018.

[23] M. Tanaka, G. Girard, R. Davis, A. Peuto, and N. Bignell. Recommended table for the density of water between 0 C and 40 C based on recent experimental reports. *Metrologia*, 38(4) :301, 2001.

[24] Revised release on the IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. Doorwerth, The Netherlands, available at http ://www.iapws.org/, 2009.

[25] M. L. V. Ramires, C. A. Nieto de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael, and W. A. Wakeham. Standard reference data for the thermal conductivity of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24, 1994.

[26] Glycerine Producers' Association et al. *Physical properties of glycerine and its solutions*. Glycerine Producers' Association, 1963.

[27] J. P. Holman. Heat transfer., 2010.

[28] D. C. Ginnings and G. T. Furukawa. Heat capacity standards for the range 14 to 1200° k. *Journal of the American Chemical Society*, 75(3) :522–527, 1953.

[29] DA. Ditmars, S. Ishihara, SS. Chang, G. Bernstein, and ED. West. Enthalpy and heat-capacity standard reference material : synthetic sapphire ($\alpha$-Al2O3) from 10 to 2250 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 87(2) :159, 1982.

# 1.A.1 Annexe - Calibration et validation

## Densité liquide

Le densimètre DMA5000M Antoon Paar est utilisé pour mesurer la densité en phase liquide. Il a été certifié par Anton Paar avec un liquide de densité standard (eau ultrapure marque Anton Paar, référence de la bouteille : 17330). La densité de ce liquide a été mesurée par le fournisseur selon la norme DIN EN ISO 12185 avec l'appareil SN 82360528 / EQ 9098. Nous avons effectué une seconde vérification au laboratoire avec de l'eau ultrapure (marque Anton Paar, référence de la bouteille 639237). Les mesures en laboratoire sont résumées et comparées à des valeurs recommandées dans la littérature [23, 24] dans la table 1.2.
La différence maximale entre la densité mesurée et la densité de référence est 1.4 $\times 10^{-5}$ g cm$^{-3}$, ce qui montre la précision de la mesure.

**Table 1.2** – Densité $\rho$ d'eau ultra pure mesurée avec le densimètre DMA5000M à differentes températures $T$ et à la pression $P$=1.007 bar

| T (K) | Densité mesurée (g cm$^{-3}$) | Densité de référence (g cm$^{-3}$) | Différence (g cm$^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| 283.15 | 0.999704 | 0.999703 [b] | $1 \times 10^{-06}$ |
| 288.15 | 0.999105 | 0.999103 [b] | $2 \times 10^{-06}$ |
| 293.15 | 0.998204 | 0.998207 [b] | $3 \times 10^{-06}$ |
| 303.15 | 0.995647 | 0.995649 [b] | $2 \times 10^{-06}$ |
| 313.15 | 0.992213 | 0.992215 [b] | $2 \times 10^{-06}$ |
| 333.15 | 0.983196 | 0.983210 [c] | $1.4 \times 10^{-05}$ |

[b] d'après la table de l'eau CIPM [23].
[c] d'après la formulation IAPWS [24].

## Densité solide

La méthode de mesure de densité en phase solide nécessite deux étapes préalables pour déterminer $V$ et $V'$. Les mesures de pression relatives à ces étapes sont résumées dans le tableau 1.3 dans lequel les indices '$i$', '$f$' correspondent aux valeurs de pression 'initiales', 'finales' (ou d'équilibre). Chaque étape est répétée 3 fois, le tableau 1.3 met en évidence une bonne stabilité des résultats des valeurs de pression à 0.4 % près de variation. Les valeurs finales de $V$ et $V'$ sont calculées à partir de la moyenne de ces trois essais.

**Table 1.3** – Mesures de pression effectuées pour les étapes (1) et (2)

| Étape (1) | | | Étape (2) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ | $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ |
| 3.654 | 1.685 | 46.1% | 3.655 | 2.002 | 54.7% |
| 3.660 | 1.696 | 46.3% | 3.650 | 2.002 | 54.8% |
| 3.665 | 1.706 | 46.5% | 3.603 | 1.976 | 54.8% |

## Conductivité thermique : Fil chaud stationnaire

Le dispositif fil chaud stationnaire permet de mesurer la conductivité thermique en phase liquide. La validation de ce dispositif a été faite avec de l'eau déminéralisée. Les mesures sont résumées dans la table 1.4. La conductivité mesurée expérimentalement $\lambda_{exp}$ est comparée aux valeurs fournies par Ramires *et al.* [25]. Pour comparer les valeurs à des températures similaires, nous avons ajusté un modèle polynomial à partir des valeurs proposées par [25] :

$$\lambda_{\text{ref}}(T) = p_1 T^2 + p_2 T + p_3$$

avec $p_1$, $p_2$ and $p_3$ des coefficients dont les valeurs (avec un intervalle de confiance de 95%) sont :
$p_1 = -1.12 \times 10^{-5}$ $\quad(-1.12 \times 10^{-5}, -1.12 \times 10^{-5})$ (W m$^{-1}$ K $^{-3}$),
$p_2 = 0.008388$ $\quad(0.008372, 0.008404)$ (W m$^{-1}$ K $^{-2}$),
$p_3 = -0.9004$ $\quad(-0.903, -0.8978)$ (W m$^{-1}$ K $^{-1}$).
Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs de Ramires *et al.*[25] avec une déviation maximale de 2.5 % (Table 1.4).

**Table 1.4** – Conductivité thermique de l'eau déminéralisée ($\lambda_{exp}$) mesurée par la méthode du fil chaud stationnaire à la pression $P = 1.007$ bar. $T$ est la température moyenne entre la température interne ($T_1$) et la température externe ($T_2$) du cylindre. $\lambda_{ref}$ est la conductivité thermique de référence donnée par Ramires *et al.* [25]. La déviation entre nos mesures $\lambda_{exp}$ et les valeurs de référence $\lambda_{ref}$ est reportée en %.

| $T_1$ (K) | $T_2$ (K) | $T$ (K) | $\lambda_{exp}$ (W m$^{-1}$ K $^{-1}$) | $\lambda_{\text{ref}}$ (W m$^{-1}$ K $^{-1}$) | Déviation (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 286.85 | 283.47 | 285.16 | 0.577 | 0.582 | 0.86 |
| 296.30 | 292.96 | 294.63 | 0.604 | 0.600 | 0.66 |
| 299.05 | 295.67 | 297.36 | 0.600 | 0.605 | 0.83 |
| 308.35 | 305.09 | 306.72 | 0.628 | 0.621 | 1.12 |
| 308.45 | 305.19 | 306.82 | 0.629 | 0.621 | 1.28 |
| 317.65 | 314.46 | 316.05 | 0.650 | 0.634 | 2.49 |

## Conductivité thermique : aiguille chaude instationnaire

Le dispositif de l'aiguille chaude instationnaire permet de mesurer la conductivité de la phase liquide pour les fluides visqueux et des MCP en phase solide. Elle a été validée avec du glycérol pur à 99%. L'eau ne peut pas être utilisée, à cause de sa faible viscosité, ce qui déclencherait trop facilement la convection autour de l'aiguille chauffée. Les mesures de conductivité thermique du glycérol en fonction de la température sont présentées dans la table 1.5. La conductivité thermique estimée $\lambda$ est comparée avec les valeurs de référence fournies par [26] et [27]. La déviation maximale entre nos mesures et les valeurs de référence est de 1.7 %.

**Table 1.5** – Conductivité thermique de glycérol ($\lambda$) mesurée par la méthode du fil chaud instationnaire à $P = 1.007$ bar. $T$ est la température de l'enceinte thermostatique. $\lambda_{ref}$ est la valeur de référence de la conductivité thermique du glycérol donné par [26] et [27].

| $T$ (K) | Conductivité mesurée $\lambda$ ($\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$) | Conductivité de référence $\lambda_{\mathrm{ref}}$ ($\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$) |
|---|---|---|
| 312.55 | 0.289 | 0.285 [b] |
| 302.78 | 0.290 | 0.285 [b] |
| 293.15 | 0.280 | 0.285 [b] |
| 283.65 | 0.290 | 0.285 [b] |
| 278.95 | 0.287 | 0.284 [c] |
| 275.22 | 0.288 | 0.283 [c] |

[b] Valeur de référence par [26].
[c] Valeur de référence par [27].

## Calorimétrie

La précision de l'appareil de mesure par calorimétrie est validée en utilisant comme matériau de référence l'eau pour l'état liquide et le saphir pour l'état solide.

La capacité calorifique de l'eau déminéralisé mesurée à 294.48 K est 4.125 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$ La valeur de référence donnée par Ginnings et Furukawa [28] est 4.182 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, soit une différence de 0.057 $\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, i.e. une différence de 1.4 %. Les mesures réalisées à d'autres températures sont résumées dans la table 1.6.

**Table 1.6** – Capacité calorifique $c_p(T)$ de l'eau déminéralisée de 310.65 K à 292.46 K et à pression constante $P$= 1.007 bar. $c_p$ est donnée en fonction de la température moyenne $T_m$ entre la température initiale $T_i$ et la température finale $T_f$ des paliers

| $T_i$ (K) | $T_f$ (K) | $T_m$ (K) | $c_p$ ($\mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$) |
|---|---|---|---|
| 311.66 | 309.64 | 310.65 | 4.118 |
| 309.64 | 307.62 | 308.63 | 4.128 |
| 307.62 | 305.60 | 306.61 | 4.100 |
| 305.60 | 303.58 | 304.59 | 4.119 |
| 303.58 | 301.56 | 302.57 | 4.142 |
| 301.56 | 299.53 | 300.55 | 4.121 |
| 299.53 | 297.51 | 298.52 | 4.119 |
| 297.51 | 295.49 | 296.50 | 4.126 |
| 295.49 | 293.47 | 294.48 | 4.125 |
| 293.47 | 291.45 | 292.46 | 4.150 |

La capacité calorifique $c_p$ d'un cylindre en saphir est mesurée dans une gamme de température de 273.15 K à 298.15 K. Les résultats sont présentés dans la table 1.7 et comparés avec les valeurs de référence fournies par Ditmars *et al.* [29]. Ces valeurs ont été

ajustées avec un modèle polynomial suivant :

$$c_p(T) = p_1 T^2 + p_2 T + p_3$$

où $p_1$, $p_2$ et $p_3$ sont des coefficients constants (avec un intervalle de confiance de 95%) dont les valeurs :
$p_1 = -5.11 \times 10^{-6}$ $(-5.33 \times 10^{-6}, -4.89 \times 10^{-6})$ $(\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-3}})$,
$p_2 = 0.005196$ $(0.005057, 0.005336)$ $(\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-2}})$,
$p_3 = -0.3204$ $(-0.3425, -0.2984)$ $(\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}})$.

La déviation maximale entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence est inférieure à 2 %.

**Table 1.7** – Capacité calorifique mesurée $c_p(T)$ pour un échantillon de saphir solide à la température $T$ dans une gamme de température de 273.15 K à 298.15 K et à pression constante $P$= 1.007 bar. Les valeurs mesurées sont comparées avec des valeurs de référence fournies par Ditmars *et al.* [29].

| $T$ (K) | $c_p$ Mesuré (kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$) | $c_p$ Référence [29] (kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$) | Déviation (%) |
|---|---|---|---|
| 273.15 | 0.7289 | 0.7176 | 1.6 |
| 278.15 | 0.7405 | 0.7295 | 1.5 |
| 283.15 | 0.7547 | 0.7412 | 1.8 |
| 290.15 | 0.7644 | 0.7570 | 1.0 |
| 298.15 | 0.7854 | 0.7745 | 1.4 |

# Première partie

# Caractérisation

# Chapitre 2

# Caractérisation de l'héxadecane

Ce chapitre présente la caractérisation multi-échelle d'un MCP pur organique (l'hexadécane) en phase liquide, en phase solide et pendant le changement de phase. Dans un premier temps une caractérisation macroscopique permet d'obtenir les propriétés physiques (densité, conductivité thermique, températures de fusion et de solidification). Les caractéristiques rhéologiques du matériau en phase liquide et en changement de phase sont ensuite étudiées. L'objectif de ces travaux est de comprendre le changement de phase sous l'application d'une contrainte grâce à des mesures par rhéométrie. Une dernière partie concerne l'étude du changement de phase par spectroscopie Raman afin de voir en tout point l'évolution des phases en fonction de la température. Ce chapitre a été publié dans *Thermochimica Acta* :

Sgreva N., Noel J., Metivier C., Marchal P., Chaynes H., Isaiev M., Jannot Y. **Thermo-Physical characterization of Hexadecane during the solid/liquid phase change**. Thermochimica Acta Volume 710, April 2022, 179180.

Ces résultats expérimentaux ont été comparés à des résultats obtenus par simulation en dynamique moléculaire. Ce travail collaboratif a permis de caractériser par deux approches (numérique et expérimentale) l'hexadécane. Grâce aux mesures expérimentales, il a été possible de valider les outils de simulation numérique utilisés pour obtenir la capacité calorifique et la conductivité thermique, complétant un manque dans la littérature. Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié par Klochlko *et al.* [1] dans *International Communications in Heat and Mass Transfer*.

# Thermo-Physical characterization of Hexadecane during the solid/liquid phase change

Nicolò R. Sgreva[1], Justine Noel[1], Christel Métivier[1], Philippe Marchal[2], Hadrien Chaynes[1], Mykola Isaiev[1], Yves Jannot[1]

[1] *Université de Lorraine, LEMTA, CNRS, 54000 Nancy, France*

[2] *Université de Lorraine, LRGP, CNRS, 54000 Nancy, France*

## Abstract

In this study we provide a multi-physical and multi-scale characterization of an organic Phase Change Material (PCM), i.e. hexadecane, for both its liquid and solid phases and during the phase transition. Macroscopic thermal and physical properties provided are density and viscosity in the liquid phase and thermal conductivity and heat capacity in each phase. Further macroscopic measurements were done by differential scanning calorimetry (DSC), which was used to obtain a first estimation of temperatures at which the solid/liquid phase transition occurs. DSC results present a thermal hysteresis between melting ($T_m$) and solidification ($T_s$) temperatures. A similar hysteresis was also collected during rotational and oscillatory rheometry at the phase change, where $T_s$ is found to depend on the applied cooling rate. Moreover, near $T_s$ the forming solid structure is continuously affected by conditions imposed by the rheometer (i.e. applied shear rate or stress) and the breakage of crystals takes place even for a weak imposed stress tested (0.001 Pa). Beside the bulk behavior, the local melting and solidification were studied at microscopic scale through Raman spectroscopy. The local melting temperature is very close to what found by DSC and by rheometry. On the other hand, crystallization onset is found at higher temperatures for long waiting times, thus considerably reducing the thermal hysteresis. Finally, we highlight a key influence of interfaces on the phase transition. Variations in boundary conditions (thermal and/or kinematical conditions) are found responsible for the way hexadecane's solidification occurs.

## 2.1 Introduction

Continuous increase in fossil energy consumption and in energy supply leads to crucial impact on the climate change. Therefore, major efforts have been made in recent years to promote a more responsible use of the extracted energy. A promising way to do so concerns the optimization of technological processes via recovery and further reuse of waste heat produced. These latter constraints require the development of efficient and

low-cost thermal energy storage (TES) systems.

Among the available ways to store thermal energy, the heat energy generated/absorbed during phase transition is one of the most widely used [2, 3]. Phase change materials (PCMs) which theoretically exhibit significant latent heat per unit of volume are the basic components of such thermal energy storage devices. Such materials allow to store the latent heat during the melting and release that energy during the solidification process. The main advantages of PCMs based systems lie in (i) a quasi-constant temperature at which the phase transition occurs (for mono-component PCMs or eutectics) [3, 4, 5], and (ii) the reversibility of storage/release cycles as long as the materials do not present significant ageing effects [6] or thermal instabilities [7].

The usage of PCMs can have a strong impact also on the environmental health care. In sustainable architecture, PCMs are employed for example to maintain indoor steady temperatures near the thermal comfort for long periods [6]. This decreases the need of heating, ventilating and air conditioning systems, which account to more than half of the total energy consumed in buildings [8], and therefore decreases the energy consumption and the emission of greenhouse gas, playing an important role in the decarbonization. Similarly, PCMs are involved in a large range of smart engineering processes, e.g. in the transport of food or pharmaceuticals such as vaccines [9, 10], in electronic systems [11], in smart textiles [12], etc. PCMs are also a key topic in geophysics where a clear knowledge of how thermal and mechanical properties of partial melted rocks vary near phase transitions is essential to properly model crustal magmatic systems [13].

Commercially available PCMs differ from each other in physical-chemical characteristics, thermal properties and phase transition temperatures [14, 15]. They are commonly divided in organic PCMs, inorganic PCMs and a combination of the two. Beside their usually higher latent heat and low cost, inorganic PCMs undergo corrosion, decomposition and thermal stability deficiency, making them less attractive than the organic counterpart [6]. Organic PCMs, e.g. paraffin and fatty acid, have much more stable thermo-physical properties and more suitable phase transition temperatures for a wide range of applications. However, their main drawback falls in a quite low thermal conductivity (e.g. $\lambda \sim 0.2$ $\mathrm{W\,m^{-1}K^{-1}}$ for liquid paraffin waxes), that leads to slow charging and discharging rates [5, 6, 16]. There are several ways to improve the heat transfer, for instance : (1) by using micro-encapsulated PCMs [17, 18], (2) by triggering the phase change in convective regime [11], and (3) through the usage of composite shape-stabilized PCM systems that increase their thermal conductivity [19]. Micro-encapsulated PCMs (1) have the main advantage of increasing the surface to volume ratio of PCM, i.e. the effective surface where heat transfer occurs [20]. The PCM is stored as core of microcapsules and is coated with a polymer layer. This solution allows to avoid leakage and to reduce reactions with the external environment during phase transition. The second way (2) to enhance heat transfer consists in performing the phase change with convection. When, in the liquid PCM, the dominant heat transfer mode is convection, the melting rate increases and the melting

interface moves faster [21]. The most common composites PCM systems (3) consists in inserting PCMs in a porous matrix with high thermal conductivity. A large amount of experimental and numerical studies has been carried out for different combination of PCMs with porous supports (e.g. metal or graphite foams, beads, etc.). A recent and extensive review on the topic is given by Zhang *et al.* [3]. Compared with the case of a pure PCM, heat is in this case more efficiently transferred away from the heating source because of the higher thermal conduction of the porous medium [22]. Although any combination of methods (1) to (3) is possible, in some cases they can counteract each other. For instance, solid foams with high thermal conductivity can drastically delay the occurrence of natural convection in liquid phase [23, 24] since relative buoyancy driven forces are smaller than diffusive (dissipative) effects. As this example points out, it becomes essential to understand the physical mechanisms at stake as well as being able to quantify them. This involves a detailed knowledge of materials properties. Above this specific case, given the wide use of PCMs in engineering processes it is of utmost importance to properly determine their thermo-physical properties. This concerns PCMs thermal properties (e.g. thermal expansion, thermal diffusivity, melting and solidification temperatures etc.) and physical properties (e.g. viscosity) within specific time scales (e.g. fast or long runs, transient or steady state conditions), both at the phase transition and for each phase. These properties are not always easily measurable as they strongly depend on the methods/protocols involved [25, 26, 27]. An inaccurate estimation of their value or the way they vary close to the phase transition can lead to wide discrepancies in the description of the materials behavior. On the importance of the correct definition of PCMs properties, Arkar *et al.* [28] show how the thermal response of a TES system depends on the accuracy of the properties measured. The authors highlight the importance in taking into account variations of PCMs apparent heat capacity with the cooling/heating rate to which they are subjected to. These variations are critical in their models as they study the transient response of a TES system.

Beside the specific heat capacity, in problems driven by temperature variations, another crucial material property is the thermal conductivity $\lambda$. For the specific case of paraffin, if the thermal conductivity for the liquid phase alone is usually well known [e.g. 26, 29, 30], there are not many studies that report the variation of thermal conductivity between liquid phase and solid phase embracing also the phase transition region. Only recently Vélez *et al.* [16] reported an experimental study on thermal conductivity and diffusivity of three paraffins in both their liquid and solid phases by using the hot wire technique. They have found that the thermal conductivity is larger in the solid phase than in the liquid phase for any tested paraffins. Moreover, $\lambda$ is found nearly constant for temperatures much lower than the melting temperature, while it slowly decreases for temperature close to the melting one. The evolution of thermal conductivity with temperature is then characterized by a sharp discontinuity once the melting temperature is reached. Even though the data at the transition show a larger dispersion of $\lambda$ due to the latent heat that may have affected the temperature in the setup, Vélez *et al.* [16] always

recorded a sudden jump in $\lambda$ values characterizing the phase change. In the same paper, they also performed DSC measurements in order to measure the heat transfer involved during the phase change. This allows in the first place to evaluate the temperature at which the solid-to-liquid and the liquid-to-solid transitions take place. For the paraffin with a least number of carbon atoms used (i.e. hexadecane), they display a thermal hysteresis between melting and solidification temperatures of about 1 °C. This value of thermal hysteresis varies between different authors. For instance, for the same paraffin and always by measuring the transition temperatures with DSC but with faster temperature variations, Fang *et al.* [31] obtain an hysteresis of 4.6 °C whereas Moulahi *et al.* [32] and Chriaa *et al.* [33] one of 11.6 °C. The absolute value of such hysteresis strongly depends on the experimental conditions. Moreover, the rate of cooling also plays a role on supercooling effects [34, 35]. Supercooling takes place during the liquid-to-solid phase transition and leads to a delay in the crystallization onset, that is the material remains liquid even at temperatures smaller than the freezing temperature. Short experimental times would result in an increase in the degree of supercooling, defined as the temperature difference between the melting and crystallizing temperatures, as shown by Safari *et al.* [34] where the increase in cooling rate leads to an increase in the degree of supercooling.

Thermo-physical properties have to be carefully determined with temperature variations since Boussinesq approximation is only valid in a narrow temperature range. Hence, properties such as viscosity $\eta$, density $\rho$ and coefficient of thermal expansion $\beta$ must also be measured as the temperature varies, especially in the case of coupling heat transfer and fluid flows. To our knowledge, the viscosity of paraffin has been scarcely studied close to the phase transition temperature or even across the phase transition. The rheological behavior of octadecane was studied by Delgado *et al.* [36] who performed rotational and oscillatory tests at different heating/cooling rates. They found that the viscosity can span over several order of magnitudes (up to six) during the phase change. From oscillatory rheological tests performed with different temperature ramps, they were able to measure variations of the complex viscosity, i.e. the viscosity derived from measured values of storage and loss moduli, during the phase transition. As for DSC, also rheological analysis shows a thermal hysteresis between melting and solidification processes that depends on the temperature ramp imposed during the experiment [36, 37]. Similar results were obtained performing a set of intercomparative tests with different rheometers on octadecane [38] and on RT25 paraffin [39].

More precise analysis of phase transition requires the measurement of local state close to the melting/solidification temperature. Such insight can be obtained with the use of various spectroscopic approaches, which, from microscopical point of view, give access to vibrational properties of molecules inside the system. Such vibrations depend on the types of atoms, their interactions, and the distance between them ; and therefore their study allows to detect structural changes with a quite good accuracy. In such way, Raman spectroscopy has been already applied for the investigation of phase transition of paraffin by Marchetti *et al.* [40] and Corsetti *et al.* [41]. Specifically, they shown that from the

temperature-dependent Raman spectra some well recognizable patterns can be used to decompose the contributions of the liquid and solid phase. In this way, the phase transition can be detected through convectional analysis of spectra with respect to wavenumbers shifts and intensity ratio between specific peaks and by using principal component analysis (PCA). They found that by combining these analyses, the temperature at which the paraffin starts to change phase is well resolved by spectra changes.

In the field of TES, PCMs characterization is fundamental. The literature is clearly abundant on this topic, however results are scattered, mostly partial and experimental conditions/protocols are often insufficiently detailed. In the present paper, we propose a fully characterization of an organic PCM, i.e. hexadecane. To do so, different techniques were employed and different protocols were tested, leading to the determination of the main macroscopic thermo-physical properties both for the two phases and during the phase change. In parallel, structural information are also provided by using Raman spectra analysis. They allow us to investigate accurately the crystallization and the melting processes and to provide local measurements of transition temperatures.

Hexadecane is a straight-chain alkane hydrocarbon with 16 carbon atoms and chemical formula $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$. Two properties make it attractive for experiments dealing with PCMs : its high latent heat and the fact that the temperature at which the phase change takes place is near the room temperature [16].

Although widely used, literature on hexadecane lacks of experimental studies regarding both a proper investigation of its thermal properties and rheological behavior near the phase transition. By covering the phase transition region we provide, in section 2.2, novel values of thermal conductivity for both solid and liquid phase. Moreover, we discuss the impact that experimental conditions may have on the proper measurement of transition temperatures since the thermal hysteresis between melting and solidification processes is found to be dependent on the heating/cooling rate. Afterward we provide in section 2.3 the first experimental rheological analysis for hexadecane during the phase change. As pointed out in [36], there are surprisingly only few experimental studies dealing with the rheological behavior of *n*-alkane, none of which employ hexadecane. Similarly to Delgado *et al.* [36], we performed rotational and oscillatory tests with varying heating/cooling rates where the role played by either the shear rate or the stress is highlighted. Carrying out oscillatory tests in addition to standard rotational tests is crucial to provide rheological properties of PCMs when a solid phase develops and a flow is involved in TES systems. This is because, for small solicitations, oscillatory tests modify the sample's structure as little as possible and let the crystals grow. In the same section we propose further original rheological tests during the phase change where we followed the time evolution of the bulk deformation and viscoelastic moduli at constant temperature. The structural investigation of the PCM is provided in section 2.4 by exploring locally the phase change by Raman spectroscopy. A systematic analysis of temperature dependent patterns in Raman spectra of hexadecane is then given by showing the main differences recognizable during both the

melting and the crystallization of the sample. Discussion and conclusions end the paper in the last section 2.5.

## 2.2 Hexadecane physical and thermal properties at the macroscopic scale

The samples of hexadecane were supplied by Sigma-Aldrich (CAS number 544-76-3). They were labeled as 99% pure and with a phase change temperature of $T$=18 °C. They were used as received, i.e. without any further purification or removing impurities.

### 2.2.1 Density and thermal expansion

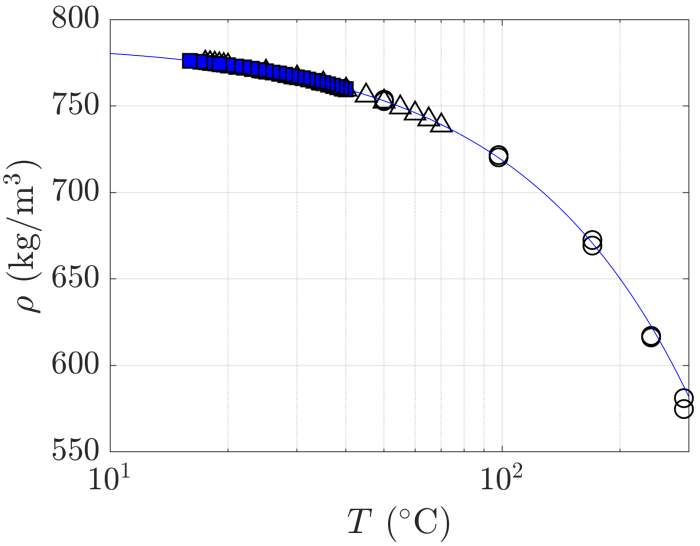



**Figure 2.1** – Density as function of temperature in log-scale. Blue squared symbols represent our measurements. The blue line is the fit of our data alone, the fit equation is $\rho(T) = -0.6854\,T + 787.2$ kg m$^{-3}$ ($R^2$=0.9996). Black triangles are values from Outcalt *et al.* [42] and circles are from Matthews *et al.* [43].

The temperature dependence of density was measured for hexadecane (sample volume ∼1 mL) at ambient atmospheric pressure with a DMA 5000M Anton-Paar densimeter which allows measurements only for liquid materials. For hexadecane, data were collected every 1 °C from temperature $T$=40.0 °C to $T$=16.0 °C. For the latter temperature the sample was still liquid, we attribute this to undercooling effects. The waiting time for measurement stabilization was about five minutes. Without phase change, this stabilization time was sufficient given the small volume of fluid employed, and results were reproducible with a maximum variation of $5\times10^{-6}$ kg m$^{-3}$. The resulting dependence of density on temperature is shown in Fig. 2.1 where it is also linearly fitted by the equation

$$\rho(T) = -0.6854\,T + 787.2 \text{ kg m}^{-3}, \tag{2.1}$$

with $T$ in °C. Equation (2.1) is obtained from our experimental data only and, by considering other measurements provided in [42] and [43], it is also valid for a wider range of temperature (Fig. 2.1).

The coefficient of volumetric thermal expansion is linked to the density through $\beta(T) = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)$. From our density measurements within the temperature range of 16.0 °C and 40.0 °C, liquid hexadecane has a positive coefficient of thermal expansion, leading to an increase in the volume as temperature rises. At temperature $T$=20.0 °C, it results $\beta = 8.861 \times 10^{-4}$ °C$^{-1}$.

### 2.2.2 Thermal conductivity

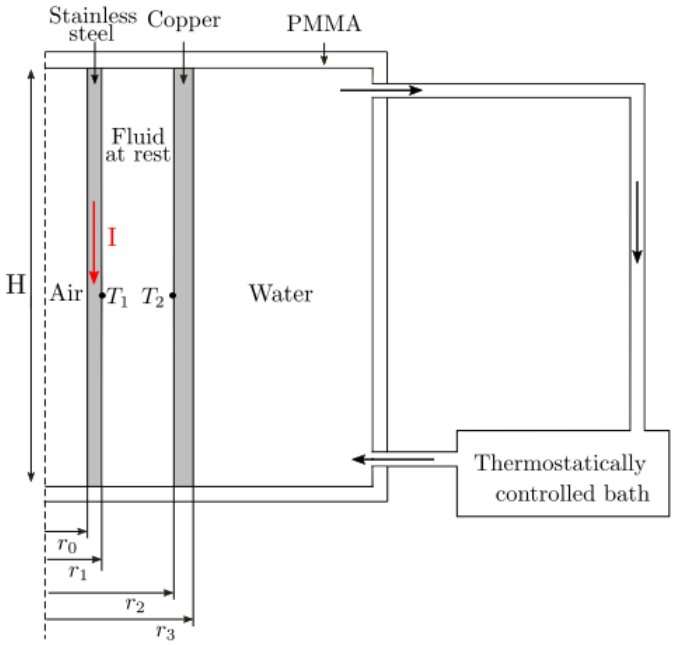



**Figure 2.2** – Hot tube device used to measure the thermal conductivity. (a) Photo of the entire setup where (I) indicates the hot tube device ; (II) the current generator ; (III) the temperature data logger (Almemo 2890-9, Ahlborn) ; (IV) an homemade device to measure the difference in voltage between the two thermocouples ; and (V) the thermal Bath (Julabo eco). (b) Schematic representation of the hot tube device alone. The device consists of two co-axial cylinders of height $H$=200 mm. The inner stainless-steel-cylinder has an internal radius $r_0$=2.54 mm and an external radius $r_1$=2.76 mm. The outer cooper-cylinder has an internal radius $r_2$=6.00 mm and an external radius $r_3$=7.00 mm and it is in contact with a water flow.

The thermal conductivity $\lambda$ of hexadecane for both liquid and solid phase was measured using the hot tube steady state method (see [44], p. 106-107). Below we briefly report the principles on which this method is based and the experimental set-up. The set-up consists in two 200 mm-long co-axis cylinders with the outer one in contact with a water flow maintained at controlled temperature (Fig. 2.2). A volume of ∼18 mL of PCM filled all the gap between these two cylinders. The inner cylinder is 0.22 mm thick and it is made of stainless steel, with an outer radius, corresponding to 'cylinder-PCM' interface,

of $r_1$=2.76 mm. The outer cylinder is 1 mm thick and it is made of copper with the inner surface in contact with the PCM sample at $r_2$=6.00 mm. The inner cylinder was heated up by Joule effect via a controlled electric intensity.

Temperatures were measured by two K-type thermocouples positioned at the interfaces between cylinders and PCM sample ; i.e. the first one (measuring $T_1$) was positioned at $r = r_1$ and the second one (measuring $T_2$) at $r = r_2$, both at half of the the cylinders height in order to avoid any up-down wall effects.

Within this framework, the thermal conductivity can be calculated from the following expression :

$$\lambda = \frac{\rho_e I^2 \ln(r_2/r_1)}{2\pi^2(r_1^2 - r_0^2)(T_1 - T_2)}, \tag{2.2}$$

where $\rho_e$ is the specific electrical resistivity of stainless steel and $I$ the electrical intensity. Within our experiments, the temperature difference $T_1 - T_2$ varies from 3 °C to 10 °C. Figure 2.3 shows how the thermal conductivity of hexadecane evolves as a function of the mean temperature between the two cylinders, i.e. $\overline{T} = (T_1 + T_2)/2$. Measurements were carried out within a range of $\overline{T}$ between 6 and 37 °C. Thermal conductivity data and corresponding temperatures measured by thermocouples are summarized in supplementary material.

The first measurement of $\lambda$ was carried out in the solid phase at $\overline{T}$=6.3 °C. The temperature was much smaller than the melting temperature suggested by the manufacturer in order to ensure that the entire sample volume was solid. Each step in solid and liquid phase lasted 20 minutes, long enough to guarantee that the difference in temperature between the two thermocouples reached steady state. Steps were longer (around two hours) during the phase transition.

In the solid phase, results are displayed in Fig. 2.3 (blue symbols). The thermal conductivity is found mainly constant with an averaged value of $\lambda$=0.341 $\mathrm{W\,m^{-1}K^{-1}}$. Measurements were carried out about 2 or 3 times in order to verify the reproducibility of the results. It is all the more important to repeat runs since the volume decreases during the liquid-to-solid transition. In the case of hexadecane the volume shrinkage is moderate, preventing then any thermal resistance through the PCM layer and at the interfaces between PCM and tube - at least at half the height of the setup. Finally, a good agreement in the thermal conductivity of the solid phase is obtained with the value provided by Vélez *et al.* [16] which used another method, i.e. the transient hot wire method.

We proceeded afterward toward the melting of the sample by increasing the temperature through different steps. In our experiments, the thermal conductivity varies strongly in the $\overline{T}$ range of 15-20 °C, i.e. close to the melting temperature $T_m$. Results in this second temperature range should correspond to a case where both a liquid substrate (near the heat source) and a solid one (far from the heat source) coexist inside the PCM layer (green symbols in Fig. 2.3).

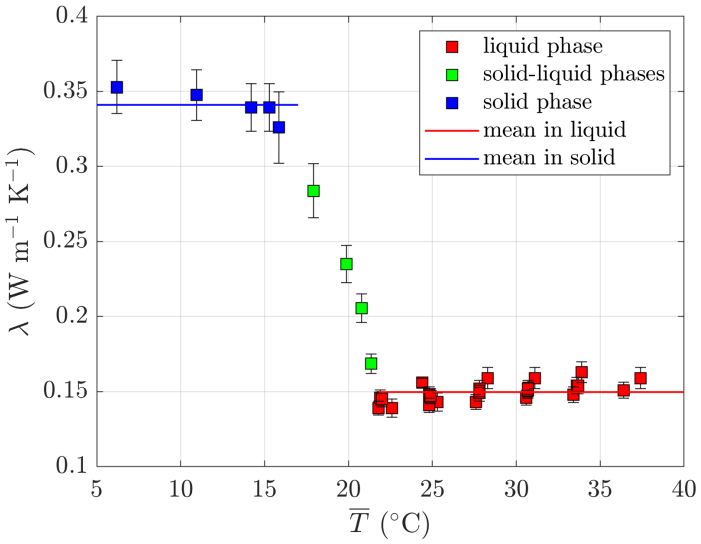



**FIGURE 2.3** – Thermal conductivity $\lambda$ of hexadecane as a function of temperature. $\overline{T}$ is the mean temperature between the inner and outer cylinders.

When both $T_1$ and $T_2$ are above $T_m$, the resulting thermal conductivity corresponds to the one of the liquid phase (red symbols in Fig. 2.3). A third and quasi constant value of $\lambda$ is obtained ($\lambda$=0.150 W m$^{-1}$K$^{-1}$) in the $\overline{T}$ range between 20 °C and 37 °C.

Both values of $\lambda$ in solid and liquid phases are in good agreement with values given by Vélez *et al.* [16]. The deviations between our values of $\lambda$ and those of Vélez *et al.* [16] are 6% and less than 1% in liquid and solid phase, respectively. However, our measurements are quite different to those proposed by Holmen *et al.* [45]. In this latter work, authors followed the freezing or melting front velocity in a layer of PCM presenting two superimposed phases. In this configuration, they proposed theoretical expressions for thermal conductivity of both phases by considering a thermal gradient only in the appearing phase. In our opinion, this assumption is quite difficult to reach experimentally. Beyond this aspect, their theoretical expressions for $\lambda$ highlight a strong dependency on other main parameters (e.g. melting point, interface evolution with time) whose measurements are not trivial and can lead to relative large errors. In particular, the melting point can vary with experimental conditions. Holmen *et al.* [45] reported a total error in measuring $\lambda$ of about 18% for both liquid and solid phase. These sources of inaccuracy can explain the differences obtained between their results and ours and those of Vélez *et al.* [16]. Deviations between our values of thermal conductivity $\lambda$ and those proposed by Holmen *et al.* [45] are indeed about 15% and 33% in solid and liquid phase, respectively.

As a remark, we mention that the temperature that triggers the solid-to-liquid transition as well as the one at which the sample freezes entirely are badly resolved with our hot tube setup since it does not allow any optical access. Furthermore, the thermal conductivity is obtained via a temperature variation across the PCM layer. For this reason, we would expect a PCM layer composed of a liquid part and a solid part around the phase change temperature. Methods presented in the following sections are more relevant for

this purpose.

### 2.2.3 Melting and solidification temperatures, latent heat and specific heat capacity

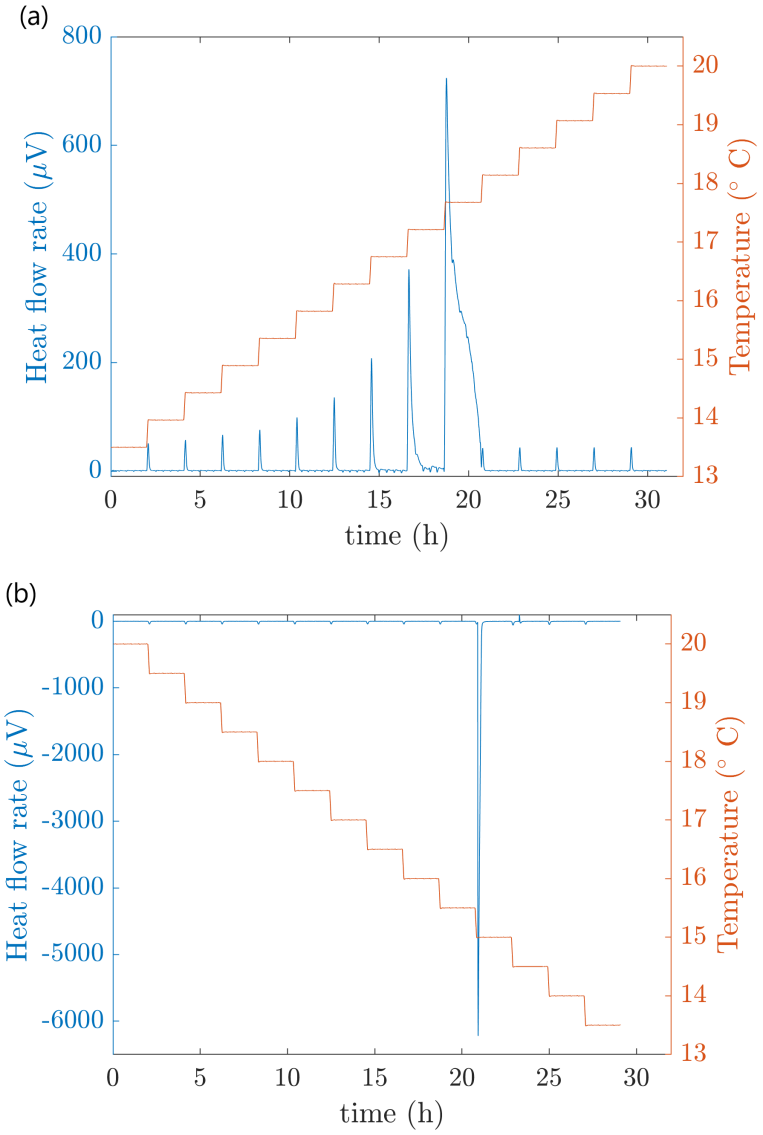



**FIGURE 2.4** – Heat flow rate measured from the DSC (in blue) and imposed temperature steps (in red) as a function of time. (a) Melting of hexadecane. (b) Solidification of hexadecane.

Differential scanning calorimetry (DSC) is a common thermal analysis technique employed to measure heat transfer involved in a small volume of material subjected to temperature variations. It allows to determine the melting and solidification temperatures, $T_m$ and $T_s$ respectively, as well as the latent heat $\Delta H_m$ and $\Delta H_s$ associated with melting and solidification phase transitions. Furthermore, it is useful also for measuring the specific heat capacity $c_P$ at atmospheric pressure in the solid and liquid phases. For this purpose, we used a SETERAM $\mu$DSC3 evo calorimeter in order to characterize hexadecane within a temperature range of 10-37 °C. A sample mass of ∼200 mg was placed within a small

crucible, the latter with a surface of average roughness of $R_a$=0.16 $\mu$m (measured with a Taylor Hobson Surtronic S116 surface roughness tester). For DSC measurements, we adopted two different protocols, one to better resolve the phase transition temperatures, and another one to estimate the heat capacity.

In the first case, the heat flux was recorded as a function of time to obtain the melting and solidification temperatures with temperature increments of about 0.5 °C for both melting and freezing processes. Each increment lasted ∼2 hours in order to ensure that the heat flux had vanishes, the following increment was then reached with a rate of 0.2 °C/min. Figure 2.4 shows the measured heat flux (in blue) for the different temperature increments (in red) both during temperature rise (Fig. 2.4a) and drop (Fig. 2.4b).

From Fig. 2.4a, the melting temperature of hexadecane is found between 17.2 and 17.7 °C. This interval of $T_m$ includes values of melting temperature reported in other studies, most of which report temperatures that are within 18.0 °C ± 1.7% (for instance $T_m$=18.1 °C in [46], 17.75 °C in [16], 18.3 °C in [47] and 18.0 °C in [48]). Despite this good agreement of $T_m$, the solidification temperature is not well defined in these articles, and only few studies explicitly report it. From Fig. 2.4b, we evaluate the bulk solidification temperature of hexadecane between 15.0 and 15.5 °C, leading to an apparent thermal hysteresis of about 2 °C between the melting and the solidification of the sample. Our result of $T_s$ deviates of about 8-10% from others DSC measurements with 2 °C/min [16] and 10 °C/min [32] cooling rates. A possible reason of such a large discrepancy can be either found in their higher solidification rates or their small amount of sample used during the DSC scans (less than 10 mg in [16] and [32]).

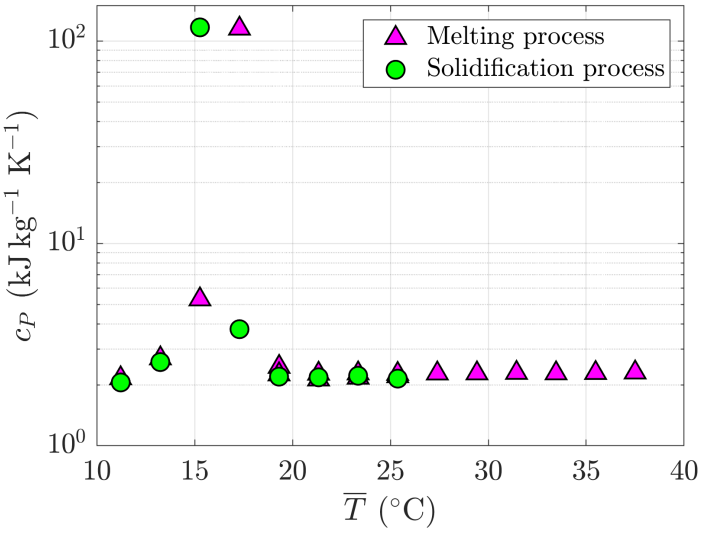



**Figure 2.5** – Apparent specific heat capacity as a function of the mean temperature of each temperature step, for both melting and solidification processes.

Heat capacity and latent heat were measured within the temperature range of 11.2 and 37.5 °C. Temperature increments were in this case of about 2 °C, and they were obtained with a cooling/heating rate of 0.2 °C/min. The apparent heat capacity is displayed in

Fig. 2.5. Within this temperature range, we obtain a constant value of heat capacity in liquid phase, i.e. $c_P$=2.24 kJ kg$^{-1}$K$^{-1}$. In solid phase the heat capacity increases with temperature and we do not obtain a constant value within our experimental conditions. This was also observed in other works, e.g. [16] and [49]. In addition, in Fig. 2.5 the phase change is clearly observed since heat flux (or apparent heat capacity) varies strongly at the transition. We obtain a latent heat of melting $\Delta H_m$=232.55 kJ kg$^{-1}$ and a latent heat of solidification $\Delta H_s$=235.95 kJ kg$^{-1}$.

## 2.3 Rheological behavior

We performed rheological analysis on both liquid hexadecane and during the liquid-to-solid transition. A stress-controlled AR-G2 rheometer (TA Instruments) was used in rotational and oscillatory modes.

For fully liquid hexadecane we used both cone-plate and plate-plate geometries to obtain viscosity. Given the low viscosity of the material in liquid phase we used a large diameter (60 mm) for both plate and cone in order to increase the accuracy of measurements. More specifically, in cone-plate we used a 60 mm wide plate with a cone angle of 2° and a standard gap of 70 $\mu$m. Both geometries lead to same results. Cone-plate geometry was used only to investigate viscosity of hexadecane in the liquid phase. At the phase change, when a solid structure develops and crystals grow, the small gap imposed by the cone-plate geometry limits the measurements (the size of solid components should not exceed the 10% of the gap to guarantee representative measures). For this reason, during the phase transition it is more appropriate to choose and use a plate-plate geometry in which the gap between plates can be adapted. For plate-plate geometry we used plates of diameter of 32, 40 and 60 mm and gaps of 1000 and 1200 $\mu$m. These gaps were found as the best compromise between ensuring isothermal conditions (i.e. low temperature differences through the sample) and guarantee an adequate distance between plates. Gaps of 500 and 2000 $\mu$m were also tested. Both of them did not provide suitable results : in the first case the gap was too small compared with the size of the crystal structure, while in the second case we always observe a temperature gradient through the PCM layer.

Temperature was controlled by a Peltier plate which was covered by the fluid sample, the volume of which depends on the gap between the plates.

### 2.3.1 Liquid phase

Hexadecane's rheological properties were first determined in the liquid phase at different temperature values. We found liquid hexadecane being Newtonian with a temperature-dependent viscosity ($\eta$). The latter was investigated in more details from temperatures close to the transition to 40 °C (Fig. 2.6). Within this interval of temperatures, viscosity of hexadecane exponentially decreases with increasing temperature following an

exponential-type dependency that writes

$$\eta(T) = a\, e^{b(T-T_0)}, \tag{2.3}$$

with $a$=3.3×10$^{-3}$ Pa s$^{-1}$, $b$=−1.9×10$^{-2}$ °C$^{-1}$ and $T_0$=20.0 °C, as represented by the continuous line in Fig. 2.6.

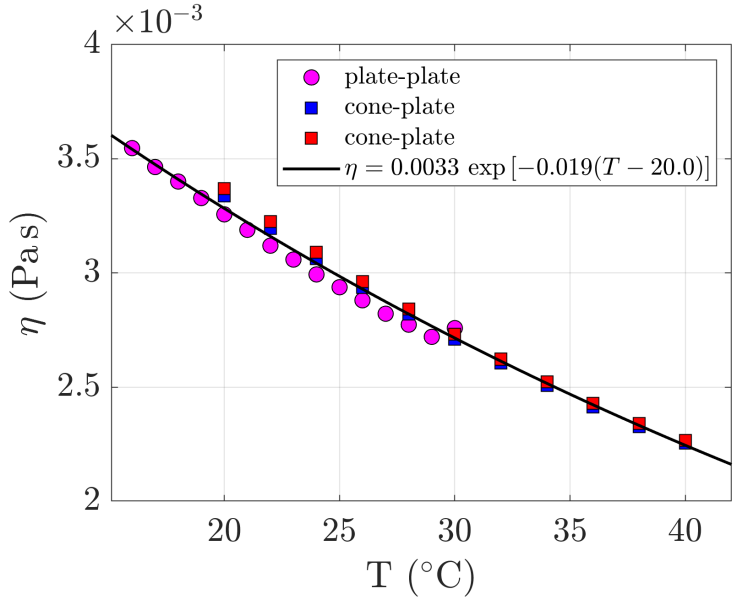



**Figure 2.6** – Viscosity of liquid hexadecane as a function of temperature obtained for different rheometer geometries. For measurements with plate-plate geometry (circles) we used a 60-mm-wide plate, the gap was fixed and equal to 1000 $\mu$m and the imposed shear stress was 0.1 Pa. In measurements with cone-plate geometry (squares), the cone angle was 2°, the gap was 70 $\mu$m and the imposed shear stress was 0.1 Pa. The black line is the data fit.

### 2.3.2 Phase transition

The phase transition was first analyzed following the evolution of hexadecane rheological properties during different temperature ramps (in both rotational and oscillatory modes). This procedure allows to investigate variations in viscosity (rotational mode) and in viscoelastic moduli (oscillatory mode) when crystallization starts and a solid structure develops.

Afterwards, we report the analysis of results obtained performing time sweep tests at steady temperature.

#### 2.3.2.1 Temperature ramps

We first carried out rotational tests at fixed value of shear rate $\dot{\gamma}$ during which the sample was subjected to a temperature ramp (1.0, 0.5 or 0.2 °C/min) from an initial value of 20 °C down to temperatures below the solidification one ($T_s$).

We used a plate of 32 mm in diameter with a constant gap (equal to 1000 $\mu$m), while different shear rates were tested, i.e. $\dot{\gamma}$=0.1, 1, 10 and 50 $s^{-1}$. Figure 2.7 shows the evolution of viscosity as a function of temperature. One can observe how viscosity increases of about 4 orders of magnitude from liquid to solid phase, with a transition temperature close to the one obtained by DSC which, however, depends on the chosen temperature ramp. As expected, for large temperature ramp (i.e. 1.0 °C/min), we always observe solidification temperatures lower than what obtained with the smallest ramp (i.e. 0.2 °C/min). Moreover, in Fig. 2.7c the ramp 0.2 °C/min leads to a slightly smaller hysteresis than the one observed with DSC (grey region in the figure).

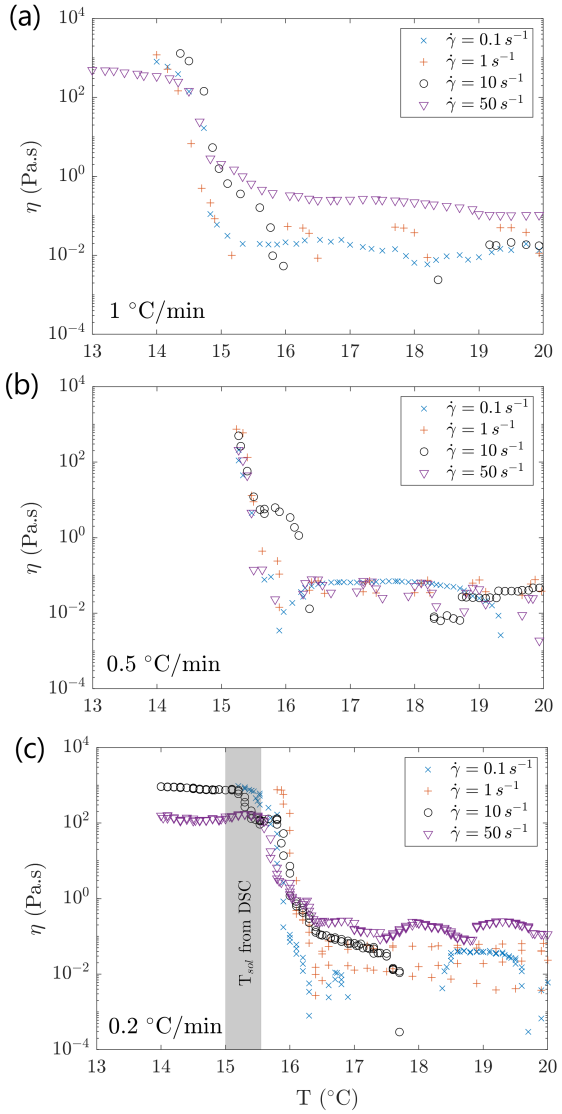



**FIGURE 2.7** – Variation of viscosity $\eta$ as a function of temperature $T$ from rotational test during the solidification of hexadecane. Three temperature ramps were used : a decrease of (a) 1.0 °C/min, (b) 0.5 °C/min and (c) 0.2 °C/min. The gray box shows the interval of solidification temperature $T_s$ obtained from DSC (i.e. in between 15.0 and 15.5 °C). Different symbols represent different shear rates, $\dot{\gamma}$=[0.1, 1.0, 10, 50] $s^{-1}$. Data points represent the average of at least three runs with the same conditions.

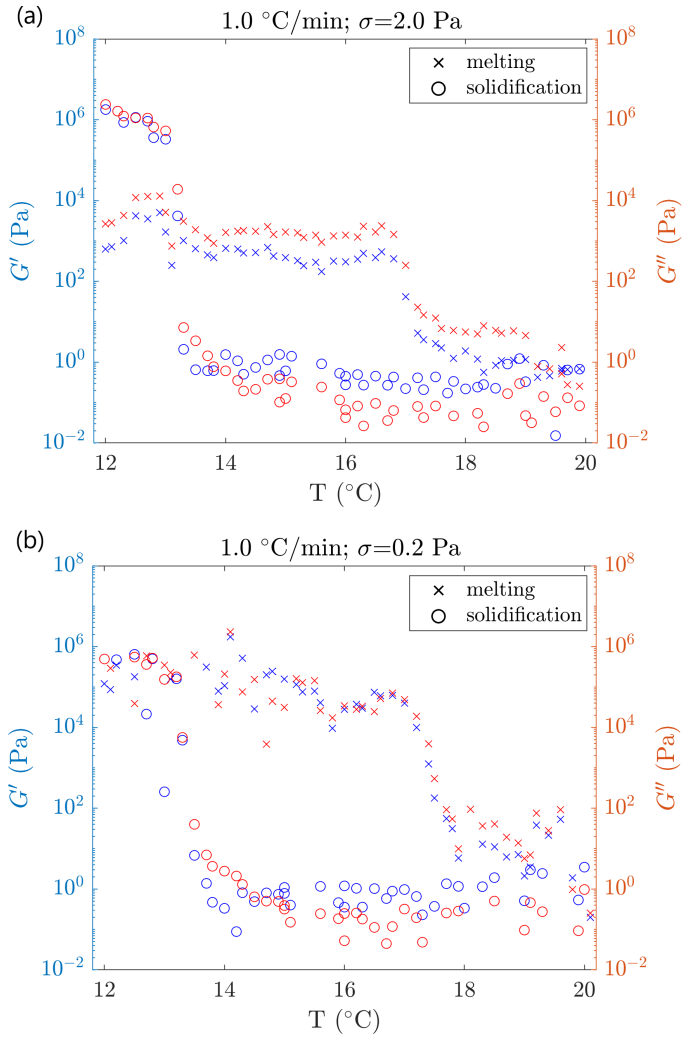



**FIGURE 2.8** – Hexadecane's temperature dependence of storage $G'$ (blue symbols) and loss $G''$ (red symbols) moduli during melting (crosses) and solidification (circles) processes, for imposed stress of 0.2 Pa (a) and 0.02 Pa (b). The initial liquid sample was first solidified and then remelted by using a temperature ramp of 1 °C/min.

Beside the fact that a lower cooling rate can decrease the hysteresis because it ensures more time for crystals to nucleate and grow, one can also expect a dependence of $T_s$ on the imposed shear rate. Although shear flow can lead to a homogenization of temperature by advection (here the flow does not lead to recirculation), its main impact remains linked to the breakage of solid clusters and weak crystals. This is similar to what happens in weakly sheared hard-sphere colloids, where at low supersaturation, crystallization rate decreases as the strain rate increases [50]. This occurs when the forces exerted by the shear flow overcome the driving force of crystallization, leading to the breakage of the forming solid clusters. However, in the case of Fig. 2.7, we do not observe any relevant shifts of hexadecane's solidification temperature when varying $\dot{\gamma}$. A possible explanation is that even the lowest shear rate tested here ($\dot{\gamma}$=0.1 $s^{-1}$) affects the system by breaking down crystals and weakening the forming solid structure as should be the case for higher $\dot{\gamma}$.

A way to reduce the influence of measurements on the phase transition process is to proceed to oscillatory tests. We carried out time sweep tests for both solidification and melting processes by imposing small stress amplitudes and by using a 40-mm-wide plate. Both the gap between plates (here equal to 1200 $\mu$m) and the frequency ($\omega$=10 rad s$^{-1}$) are kept constant. Tests started from a liquid sample previously pre-sheared for around 5 minutes at $T$=20 °C. In order to solidify the sample a decreasing temperature ramp of 1 °C/min was then applied until the temperature reached 12 °C. When the latter was achieved, the same increasing temperature ramp was applied from 12 °C to 20 °C in order to melt again the sample. In Fig. 2.8 we show the results obtained for an imposed amplitude stress of $\sigma$=2 Pa (Fig. 2.8a) and $\sigma$=0.2 Pa (Fig. 2.8b). Similarly, in Fig. 2.9 we show results achieved with a smaller temperature ramp (0.2 °C/min) and smaller stresses.

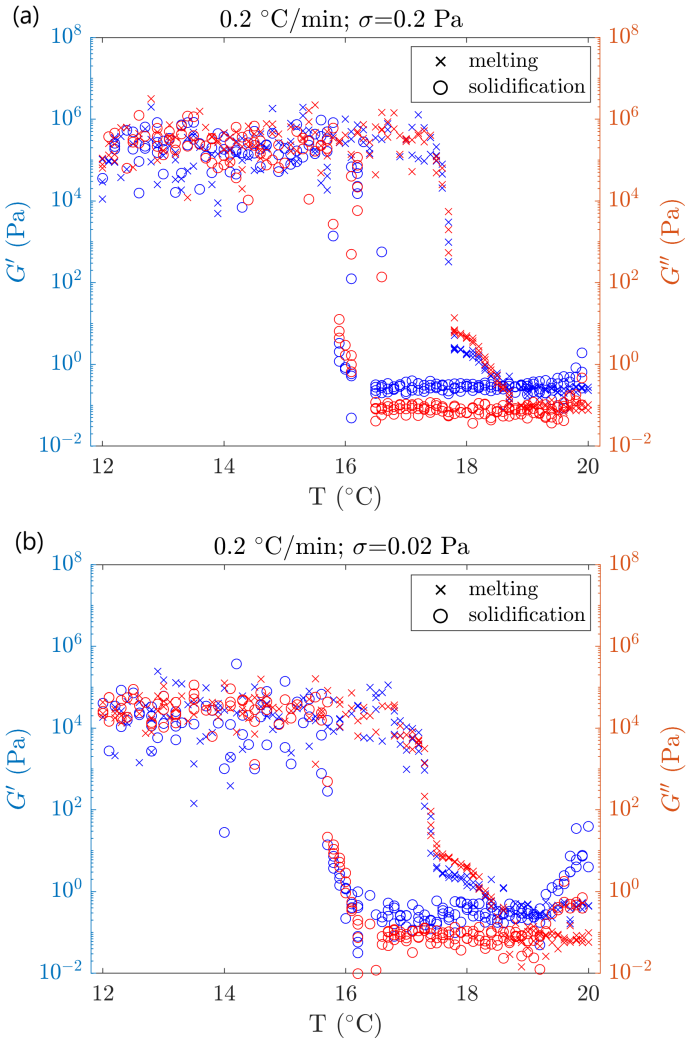



**FIGURE 2.9** – Hexadecane's temperature dependence of storage $G'$ (blue symbols) and loss $G''$ (red symbols) moduli during melting (crosses) and solidification (circles) processes, for imposed stress of 0.2 Pa (a) and 0.02 Pa (b). The initial liquid sample was first solidified and then remelted by using a temperature ramp of 0.2 °C/min.

Within these experimental conditions, we clearly obtain in both cases a temperature hysteresis around the phase change. While the melting temperature is always close to that

obtained with DSC, the solidification temperature varies considerably depending on the applied conditions. For a large temperature ramp (Fig. 2.8), $T_s$ is quite small and is found to be around 13 °C for both tested stresses. The resulting hysteresis is thus larger than the one from DSC. Similarly to what observed in rotational mode, by applying a slower ramp instead (Fig. 2.9), the hysteresis significantly reduces and $T_s$ moves to a temperature around 16 °C. However, it is still not easy to infer whether this thermal hysteresis is a real material property or it is mainly due to the chosen cooling rate and applied shear rate or stress. Differences between Fig. 2.8 and Fig. 2.9 remain crucial and they need to be taken into account once dealing with processes with fast temperature variations rather than with slow ones.

The complex viscosity, $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}\omega^{-1}$, and the viscosity, $\eta$, obtained from oscillatory and rotational measurements, respectively, are shown in Fig. 2.10 for a cooling rate of 0.2 °C/min. Here we present curves for rotational measurements with imposed strain rate of 0.1 and 50 $s^{-1}$, together with those ones for oscillatory measurements with imposed stress of 0.2 and 0.02 Pa. For this temperature ramp, between the two methods we observe only small differences in the temperature below which crystallization begins (less than 1 °C). However, a larger discrepancy arises when looking at the value of viscosity achieved after the liquid-to-solid phase change : here it can span up to three orders of magnitude at, for instance, $T$=14.0 °C< $T_s$. These evidences suggest that even for such small shear stresses in oscillatory mode and strain rates in rotational mode, the conditions imposed by the rheometer have some significant influences on the nucleation and/or crystallization process.

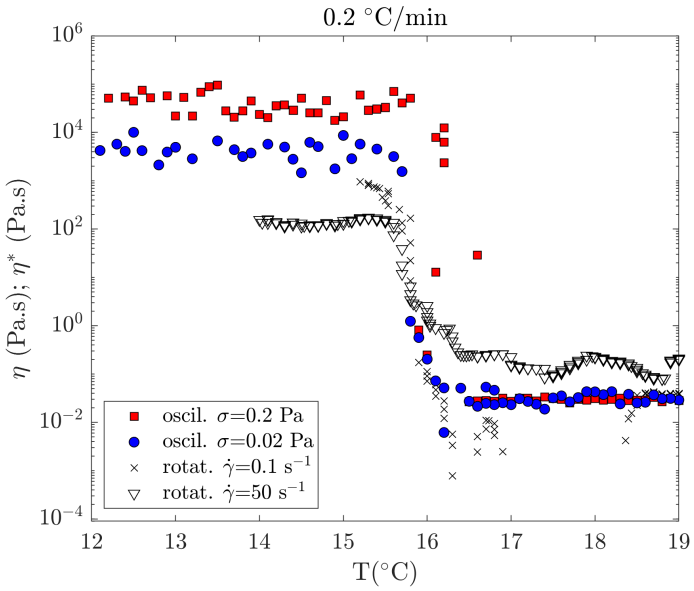



**Figure 2.10** – Temperature dependence of viscosity $\eta$ and complex viscosity $\eta^*$ for solidification processes with temperature ramp of 0.2 °C/min. The complex viscosity is retrieved for oscillatory tests with imposed stress of 0.2 and 0.02 Pa. For rotational tests we show the cases with constant shear rate of 0.1 and 50 $s^{-1}$.

#### 2.3.2.2 Steady temperature

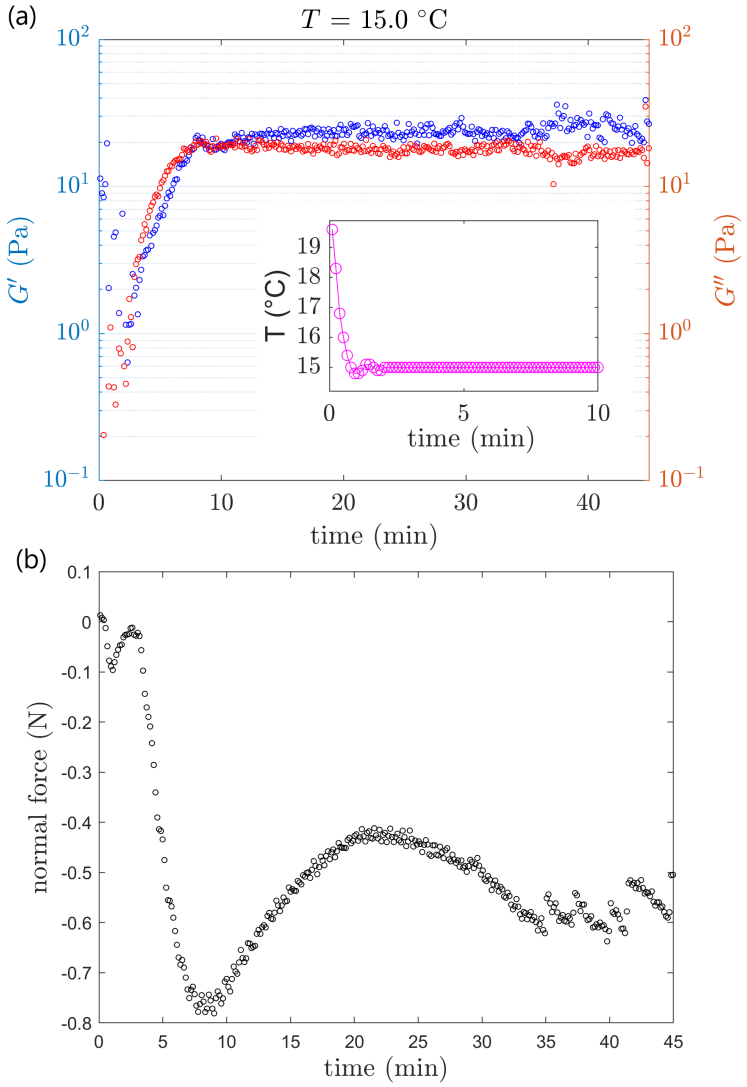



**FIGURE 2.11** – Oscillatory time sweep with imposed stress of 0.001 Pa and gap of 1000 $\mu$m. Temperature is decreased by a single step from $T_0$=20.0 °C to $T$=15.0 °C and kept constant afterwards as shown by the inset in (a). (a) Time evolution of the storage modulus $G'$ (blue) and loss modulus $G''$ (red). (b) Time evolution of the normal force.

To avoid issues related with a too large temperature ramp we performed oscillatory time sweep tests at fixed temperature. This procedure allows to follow the transient behavior of the material at a given temperature and to obtain insights about time scales of the phase transition.

We focused on a short range of temperatures around the solidification temperature $T_s$ obtained by DSC, where very fine oscillatory tests with an imposed shear stress of 0.001 Pa were carried out. Although such a small imposed stress was chosen to investigate the beginning of crystallization and the solidification of the sample, we do expect it to be too small to obtain reliable data in liquid phase because of the low viscosity of liquid hexadecane. This is the reason of noisy results in liquid hexadecane in what follows. We worked with a frequency of $\omega$=10 rad s$^{-1}$, a gap of 1000 $\mu$m and a 40-mm diameter

plate. Given the long duration of each run, during the measurement we used an anti-evaporation device that covered the moving plate and the sample. Each experiment started with a liquid sample of hexadecane at initial temperature $T_0$=20.0 °C to which a single temperature step was then applied, i.e. temperature was decreased from $T_0$ directly to the desired value (see an example in the inset of Fig. 2.11a).

In Fig. 2.11 we show for an imposed temperature of $T$=15.0 °C the time evolution of $G'$ and $G''$ and the one of the normal force exerted by the sample on the upper plate of the system. Three main material responses can be observed from the curves of the moduli (Fig. 2.11a). The first step (i) regards a noisy stage that lasts a couple of minutes in which the sample is still fully liquid. In the second step (ii), that starts after about three minutes, the structure seems to change and the material response shows an overall liquid behavior where its viscous component is larger than the elastic one ($G'' > G'$). The last step (iii) starts around 8-10 minutes after the beginning, when the crossover between $G'$ and $G''$ takes place. Here the sample behavior is prevailed by its solid-elastic response with values of storage modulus ($G'$ ∼25 Pa) and loss modulus ($G''$ ∼18 Pa) that remain constant till the end of the run. The same behavior is shown in Fig. 2.12 at three other temperatures, i.e $T$=14.5, 15.5 and 16.0 °C. For each case we see the same three stages described above, with a solid-elastic behavior that becomes more pronounced with time. We were able to detect the crossover between $G'$ and $G''$ until $T$=16.0 °C, but not for higher temperatures. Although for $T$=16.0°C the difference between $G'$ and $G$" remains very small (only few Pa), this latter temperature is much like the apparent solidification temperature obtained from rotational and oscillatory tests with temperature ramp of 0.2 °C/min (Fig. 2.10).

Changes also occur in the slope of the normal force during the mention stages (Fig. 2.11b and Fig. 2.12b). For instance, during stage (ii) the normal force decreases due to the sample volume reduction caused by sample crystallization (Fig. 2.11b). However, in stage (iii) the reduction in volume is countered by an increment of normal force. The latter can be related to crystals being formed that push against the upper plate of the rheometer. After this increment, the value of normal force seems also to vary cyclically around a mean constant value. These cycles are characterized by periods where the normal force decreases almost linearly with a step-like behavior. We point out that the period of such cycles is around a couple of minutes, thus it is not linked to the oscillation period of the rheometer that is $2\pi\omega^{-1}$=0.63 s. Such variation of normal force most likely highlights phenomena at the plate-sample interface. Indeed, at $T$=16.0°C we observed by eyes the sample being in its solid phase except on its upper surface where a thin layer of liquid phase persists. This thin liquid layer was very likely due to the friction with the moving plate.

These evidences indicate that even at this weak imposed stress (0.001 Pa), corresponding to low strains (ranging from $10^{-3}$ to $10^{-5}$ after the crossover point between $G'$ and $G''$), and long waiting time, an imposed oscillation affects constantly the solidification

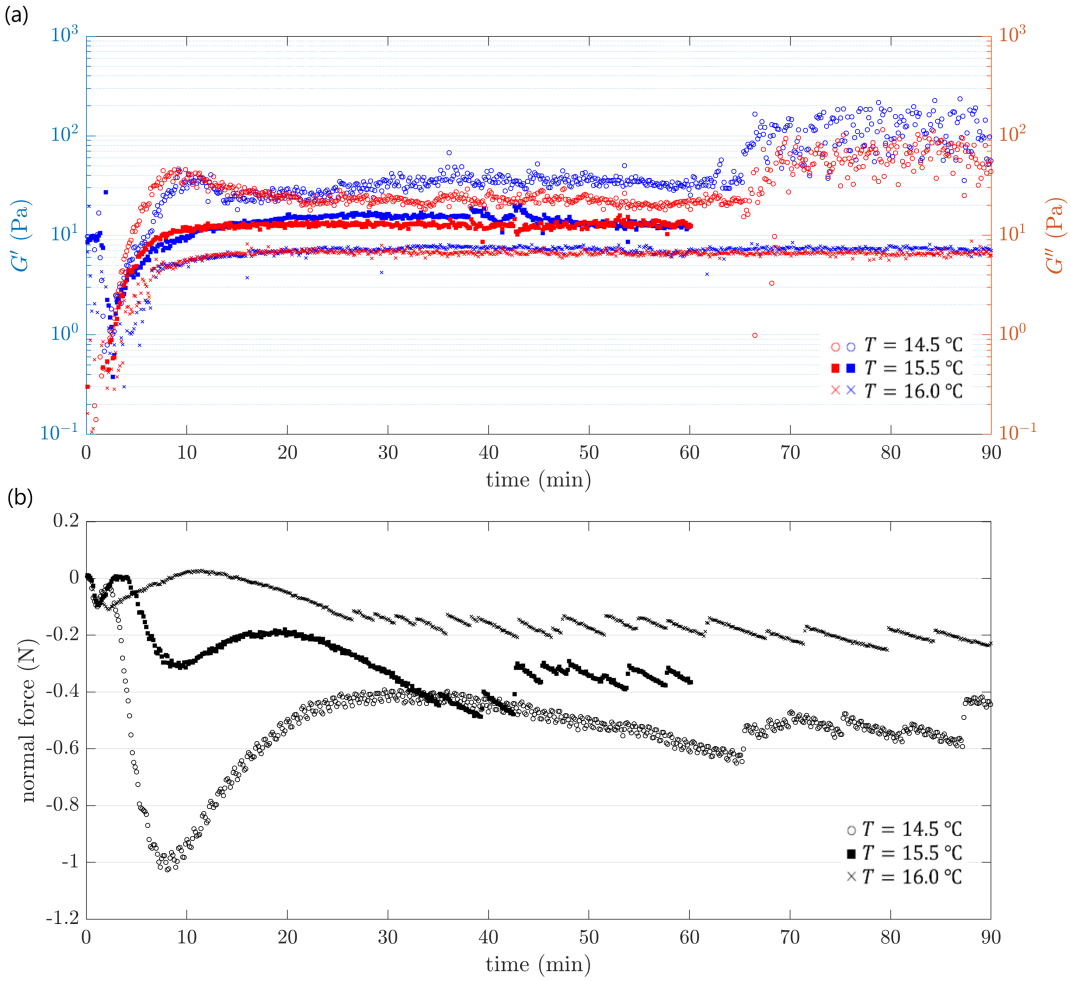



**FIGURE 2.12** – Oscillatory time sweep with imposed stress of 0.001 Pa, gap of 1000 $\mu$m, and for temperatures of $T$=14.5 (circles), 15.5 (squares) and 16.0 °C (crosses). (a) Time evolution of the storage modulus $G'$ (blue) and loss modulus $G''$ (red). (b) Time evolution of the normal force.

process by breaking the forming crystals at least nearby the moving plate for temperatures near the transition.

This results in a weaker structure compared to that obtained for lower temperatures, as highlighted by the low values of $G'$ and $G''$ observed in Fig. 2.11a with respect to those obtained with small temperature ramps in the solid phase (e.g. in Fig. 2.9).

## 2.4 System at rest and local investigation with Raman spectroscopy

The onset of hexadecane's phase change was also investigated for the system at rest (i.e. without any imposed deformation) by Raman spectroscopy. This spectroscopy technique is based on the inelastic scattering of light and it allows the investigation of spectra that are directly linked to vibrational modes of the chemical bonds present in the analyzed sample's molecules.

In order to collect scattered light at different temperatures, a setup consisting of a copper plate laying on a Peltier element was used (Fig. 2.13). A 15.0 mm-deep and 37.7 mm-wide square cavity was made in the center of the plate. The cavity lateral surface has an average roughness of $R_a$=0.60 $\mu$m, while the average roughness of the bottom surface is $R_a$=1.60 $\mu$m. The cavity was filled by around 16 mL of hexadecane to form a ∼11 mm-high fluid layer with a free upper surface. Isothermal conditions were obtained in the bulk sample by adding a thick layer of insulating foam around the lateral walls of the device and a glass surface on the top of the system as represented in Fig. 2.13. This latter glass plate has a thickness of 0.55 mm and a transmittance of 90.5% at the laser wavelength (see supplementary materials). Hexadecane was then cooled or heated to the chosen temperature and kept at that constant temperature for several hours before acquiring the spectra. Temperature was recorded by a PT100 platinum resistance thermometer placed inside the lower part of the copper plate as indicated in Fig. 2.13. The distance between the bottom of the sample reservoir and the central axis of the thermometer is 3.8 mm. When the liquid sample was solidified, crystallites formed far from cavity walls were usually small (mm-scale) and randomly oriented.

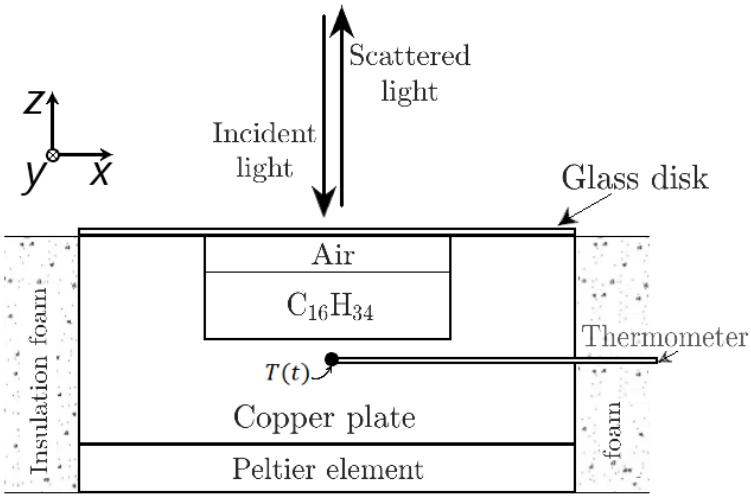



**Figure 2.13** – Heating and cooling system for Raman analysis. $T(t)$ indicates the point where temperature is recorded.

Laser beam with wavelength equal to 532 nm (power ∼25 mW) was focused on the top of the sample layer. The laser excited the sample only during the acquisition of the spectra (acquisition time of 1000 ms) in order to avoid any additional heating. The scattered light from the sample was finally collected by a spectrograph (HRS-750 Princeton Instruments) with entrance slit width of 200 $\mu$m and grating of 600 lines per mm. All spectra were here acquired with a 10x objective and with accuracy of 1.5 cm$^{-1}$.

The first way to identify the phase transition with Raman spectroscopy is through the observation of how peaks intensity and position change with temperature and time.

We focused our spectra analysis within the $CH_2$ and $CH_3$ stretching region of hexadecane's Raman spectra. It corresponds to the interval of Raman shift from around 2800 to

3100 $cm^{-1}$ [51, 52]. Within this region, the band near to 2850 $cm^{-1}$ ($P_1$) and the one near to 2885 $cm^{-1}$ ($P_2$) correspond to the $CH_2$ symmetric and asymmetric molecule stretching, respectively. Bands near 2930 $cm^{-1}$ ($P_3$) and 2957 $cm^{-1}$ ($P_4$) are instead due to the $CH_3$ symmetric and asymmetric stretching, respectively [41].

### 2.4.1 Raman spectra of solid and liquid phases

Peaks intensity within the CH region is displayed in Fig. 2.14 for solid hexadecane at $T$=12.0 °C (Fig. 2.14a) and liquid hexadecane at temperature $T$=18.5, 19.7 and 30.0 °C (Fig. 2.14b).

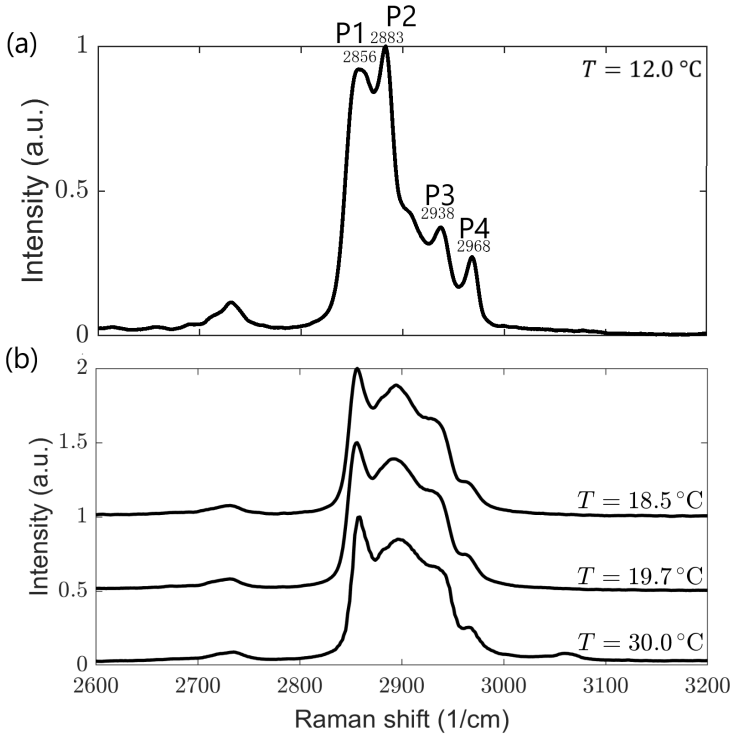



**Figure 2.14** – Raman spectra of hexadecane within the CH region. (a) Solid phase at $T$=12.0 °C; (b) liquid phase at $T$=18.5, 19.7 and 30.0 °C. $P_1$ represents the peak associated to the $CH_2$ symmetric stretching (∼2856 $cm^{-1}$), $P_2$ the peak associated to the $CH_2$ asymmetric stretching (∼2883 $cm^{-1}$), $P_3$ the peak associated to the $CH_3$ sym. stretching (∼2938 $cm^{-1}$), $P_4$ the peak associated to the $CH_3$ asym. stretching (∼2968 $cm^{-1}$).

A main difference between spectra of solid (Fig. 2.14a) and liquid phase (Fig. 2.14b) concerns peaks $P_1$ and $P_2$. In solid phase, $P_2$ is always obtained more intense than $P_1$, leading to a ratio $P_2/P_1$ larger than one ($P_2/P_1$=1.07 for the case in Fig. 2.14a), while in liquid hexadecane $P_2$ becomes wider and smaller than $P_1$ ($P_2/P_1$=0.89 in Fig. 2.14b). Similarly, peaks of $CH_3$ stretching also change during the phase transition. Both peaks for the $CH_3$ symmetric stretching ($P_3$) and $CH_3$ asymmetric stretching ($P_4$) are narrower and easier to recognize in the solid phase than in the liquid phase. The evolution of Raman peaks intensities can be used as a marker of phase transition, as shown by Duričković *et al.*

[53]. Indeed, they shown that the water-ice phase change can be determined by following the ratio of intensities of main peaks (i.e. the most intense one and the one that changes most significantly during the transition) for different spectral bands. They shown that the determination of solidification temperature and the identification of the two phases was possible by following the peak intensities ratio obtained both from the intensities at fixed wavenumbers and from integrated intensities of wavenumbers ranges (as long as the characteristic wavenumbers of the two phases were included). The same method was afterwards employed also to determine the concentration of salt in aqueous solutions [54, 55].

### 2.4.2 Evolution of Raman spectra during solidification

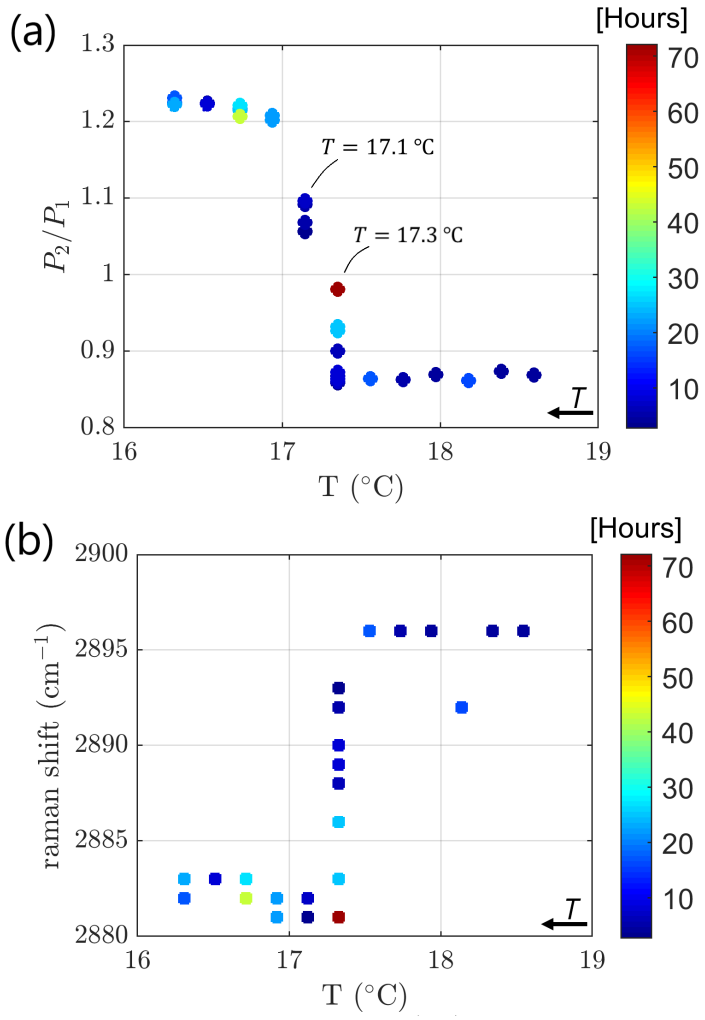



**Figure 2.15** – Evolution of Raman peaks intensity and position during hexadecane solidification. Starting from a liquid sample at $T$=18.6 °C, temperature was decreased to $T$=16.3 °C with steps of around 0.2 °C. Color bars indicate the waiting time (in hours) between the change in temperature and the acquisition of the scan. The longest waiting time is ∼72 hours at $T$=17.3 °C. (a) Variation of the ratio between the intensity of the peak associated to the $CH_2$ asymmetric stretching ($P_2$) and the intensity of the peak associated to the $CH_2$ symmetric stretching ($P_1$) as a function of temperature and time. (b) Raman shift of peak $P_2$ as a function of temperature and time.

Figure 2.15a shows the evolution of the ratio $P_2/P_1$ during the solidification of hexadecane as temperature decreases. The initially liquid sample was cooled by decreasing the temperature with steps of ∼0.2 °C separated from each other by several hours. Color bars in the figure refer to the time (in hours) elapsed between the change in temperature and the acquisition of the scan. All Raman scans were here performed at fixed position without moving the setup throughout the duration of the experiment. The ratio between $P_2$ and $P_1$ for the liquid phase remains constant around 0.86 until the temperature reaches $T$=17.3 °C. At this temperature, hexadecane locally begins to crystallize since $P_2/P_1$ slowly increases. The difference from the ratio associated to the purely liquid phase starts to be more clear after a waiting time of around 24 hours from the previous temperature change. After around 72 hours $P_2/P_1$ reaches the value of 0.98, marking a significant difference with the constant value obtained in the liquid phase for higher temperatures. A similar trend is also observed at $T$=17.1 °C where $P_2/P_1$ further increases with time and only after ∼4 hours reaches a steady value. For $T \leq 16.9$ °C the dependence of $P_2/P_1$ on the waiting time seems to be no longer so relevant and the value of the ratio between peak intensities settles down around a new constant value.

Besides the intensity ratio, also the position of peak $P_2$ evolves both in time and temperature (Fig. 2.15b). In fact, although the intensity of a Raman peak depends on the concentration of the oscillators, the position of the peak is defined by the frequency of the oscillation. Therefore, peak's intensity and position correspond to different properties from a physical point of view, and both of them can be useful to identify of the phase transition. In our case, a strong transition is recognizable for peak $P_2$ at $T$=17.3 °C where it moves from around 2896 cm$^{-1}$ to around 2882 cm$^{-1}$. The transition at this temperature is not abrupt, instead with increasing waiting time the peak slowly proceeds toward the solid phase position in a similar way to what observed for $P_2/P_1$.

### 2.4.3 Differences between melting and solidification

Reciprocally, similar experiments were conducted for the solid-to-liquid transition. Results are depicted in Fig. 2.16 in terms of $P_2/P_1$ as a function of temperature for different melting experiments (triangles) and different solidification experiments (circles). For the melting process, the local transition takes place at $T_m$=17.7 °C, i.e. when the ratio $P_2/P_1$ becomes smaller than 1. This transition occurs over shorter times than the crystallization process. The evolution of peaks within the CH region that we obtained during the solid-to-liquid transition is in agreement with experiments of Corsetti *et al.* [41], whom reported for the melting of hexadecane an almost instantaneous transformation in Raman spectra at $T$=18.1 °C.

As previously noted, within the experimental conditions of the first solidification process carried out (red circles in Fig. 2.16), solidification starts around $T$=17.3 °C if enough time is waited. Below this temperature we obtain $P_2/P_1 >1$, meaning that the threshold value $P_2/P_1 =1$ can be used as a criterion to distinguish between liquid and solid phase.

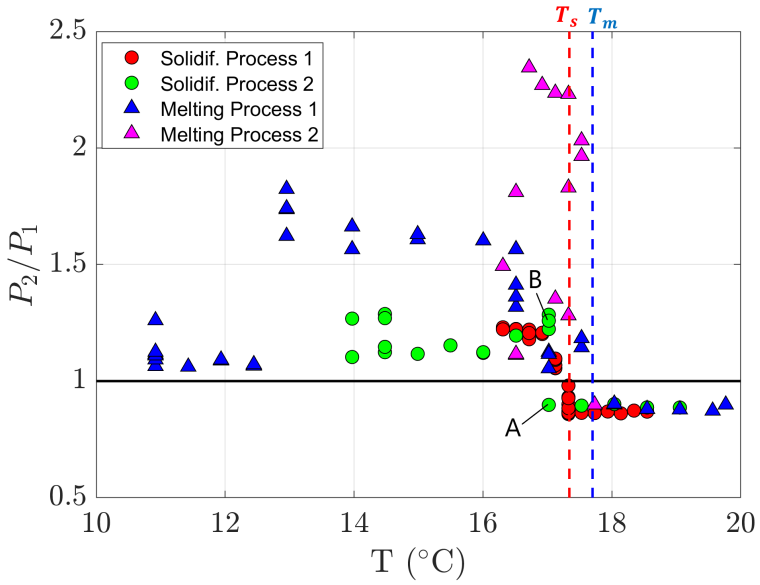



**FIGURE 2.16** – Ratio of Raman peaks intensity $P_2/P_1$ as a function of temperature during the solidification (circles) and melting (triangles) of hexadecane. Colors refer to different runs of experiments. Red dashed line highlights the solidification temperature $T_s$=17.3 °C, defined when $P_2/P_1$ starts to increase from the constant value in the liquid phase. For the solidification process shown in green, letter 'A' and letter 'B' correspond to $T$=17.0 °C and a waiting time of ∼3 hours and ∼5.5 hours, respectively. Blue dashed line is the melting temperature $T_m$=17.7 °C obtained once $P_2/P_1$ <1 in the melting processes.

In this way we observe a very small hysteresis between melting and solidification temperatures. This difference could be further reduced by inducing crystals nucleation via additional perturbations at interfaces. This latter point will be investigated deeply in a future work.

Following a similar solidification protocol but with larger temperature steps (green circles in Fig. 2.16), the increase in $P_2/P_1$ occurs at $T$=17.0 °C. As highlighted in Fig. 2.16, here at point 'A' the ratio $P_2/P_1$ is smaller than 1 (corresponding to liquid phase), while at point 'B' it becomes larger than 1 (corresponding to solid phase). This variation took place in ∼5.5 hours, pointing out that the solidification process requires shorter times in the subcooled region, i.e. below $T$=17.3 °C.

Additionally, although we observe that $P_2/P_1$ remains constant in the liquid phase, it can take different values in the solid phase as shown in Fig. 2.16. This can be due either to (1) the formation of differently oriented crystals [56], or (2) the presence of both crystalline and glass phase [57]. We deal with this in the next section where a description of only the solid phase of hexadecane is given. However, given the large variety of $P_2/P_1$ in the solid phase that could affect a correct choice of the transition temperature, one should also consider how other characteristics of the spectra vary and evolve as temperature changes.

We carry out the principal component analysis (PCA) for all scan acquired to evaluate if the entire set of Raman spectra in the CH-region changes during the phase transition congruently with $P_2/P_1$. PCA allows us to reduce dimensionality of a data set with large

number of variables and to find specific aspects that represent the variance of the data. By using PCA the large number of variables needed to originally describe the data set (i.e. all the wavenumbers) can indeed be reduced to just a few new variables (i.e. the principal components) which account for the majority of its variability. Once the principal components that characterize the entire set of acquired spectra are extracted, each spectra can be represented in the principal component space by its principal component scores. In the principal component space the identification of similar spectra from the very different ones is done by discerning how they are clustered together.

As pointed out by [40], the use of PCA over peak intensity ratio brings some advantages in studying the phase transition of a PCM. For instance, to calculate an intensity ratio representative of phase change one must identify the correct spectral bands that characterize the transition (e.g. $P_1$ and $P_2$ in the CH-region for hexadecane). This can introduce a threshold of subjectivity as it makes it necessary to correctly determine those peaks that properly suite the analysis. Moreover, as shown in Fig. 2.15b, in addition of peaks intensities the phase transition leads to variations in peaks position. Hence, the accuracy in determining peak positions can also have an influence on the correct estimation of intensity ratio. Although for hexadecane this seems to not affect the identification of the transition, it may become necessary to consider this shift when working with other PCMs. In this case, it should be more appropriate to calculate an intensity ratio based on integrated intensities rather than on a single wavenumber. Furthermore, the variation in peak intensity ratio during the transition could be also covered from a small signal-to-noise ratio, which is not the case in our experiments. As a consequence, for a more optimized phase identification, for instance during on-line monitoring of which PCMs phase is present at a given temperature in TES systems, a PCA analysis should be considered.

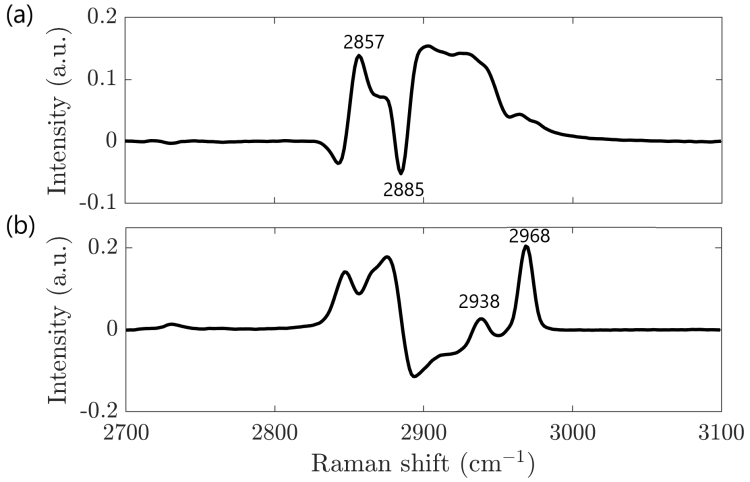



**Figure 2.17** – (a) First principal component $PC_1$ and (b) second principal component $PC_2$ for Hexadecane's Raman spectra in the CH stretching region.

The first principal component ($PC_1$) and the second principal component ($PC_2$) of all the acquired spectra are shown in Fig. 2.17a and Fig. 2.17b, respectively. Together they cover 99.5% of variability, with $PC_1$ that covers the 83.9% of it and $PC_2$ the 15.6%.

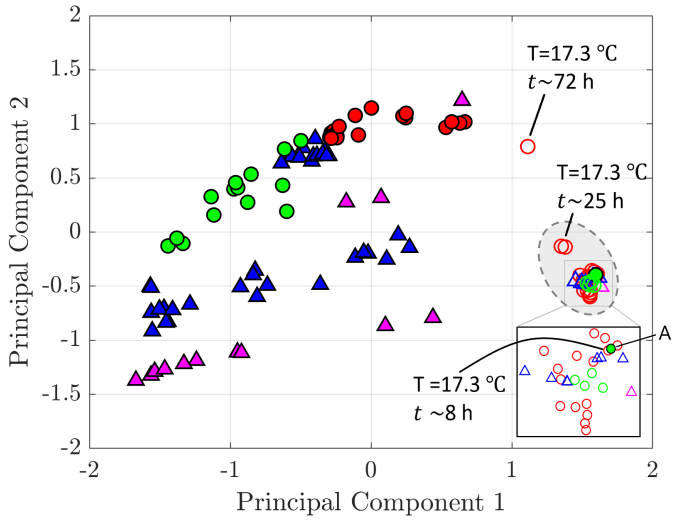



**FIGURE 2.18** – PCA scores plot. Colors and symbols are those of Fig. 2.16. For the solidification process : filled symbols are defined for $T \leq$17.1 °C while empty symbols for $T >$17.1 °C. For the melting process : filled symbols are for $T <$17.7 °C and empty symbols for $T \geq$17.7 °C. The inset is a zoom on part of the liquid phase cluster. The latter is bounded by the gray dashed line. Letter 'A' is defined as in Fig. 2.16, i.e. $T$=17.0 °C and a waiting time of ∼3 hours.

The scatterplot of the scores for the first two principal components is given in Fig. 2.18. A main cluster of points is recognizable (bounded by the gray dashed line in Fig. 2.18) and corresponds to spectra of the liquid phase. Indeed, this cluster gathers together all those spectra acquired for $T \geq$17.7 °C and even for $T >$17.3 °C during a cooling procedure. Below these temperatures the sample is in solid phase but a main cluster is not recognizable.

The temperature values for which data points group together in the liquid phase cluster correspond to those find previously in Fig. 2.16 by looking at the variation of $P_2/P_1$. The clustering in the principal component space of these spectra suggests that the use of $P_2/P_1$=1 as a method to discern between solid and liquid phase can be appropriate at least for hexadecane.

Moreover, similarly for what observed from the plot of $P_2/P_1$ as a function of temperature, also in Fig. 2.18 one can notice the dependence on the waiting time of spectra acquired during the solidification at temperature close to the transition. For instance, freezing hexadecane at $T$=17.0 °C$< T_s$ leads to a departure of the spectra from the liquid phase cluster only if a very long waiting time is waited before acquisition (more than 3 hours in our case). The same shift of spectra from the liquid phase cluster toward the solid phase can be followed for solidification at temperature $T$ =17.3 °C$> T_s$. For this case, while the first spectra acquired after waiting 8 hours falls in the liquid phase cluster, the others move further and further apart from it as the waiting time increases.

### 2.4.4 Polarized Raman in solid phase

Hexadecane crystals have a triclinic structure, that is unequal crystallographic axes that are non-orthogonal to each other. As others even-numbered $n$-alkanes with $n < 20$, solid hexadecane also does not present any intermediate phases besides its crystalline triclinic phase and the liquid phase [41, 58].

We performed polarized Raman spectroscopy in a solid sample of hexadecane to verify if the large variability of spectra in solid phase observed in Fig. 2.16 may be due to the different orientations of crystals in the sample. By using the same setup described previously, we kept a thin layer of hexadecane (around 2 mm thick) at constant temperature $T$=14.0 °C for the entire analysis. Spectra were acquired after allowing the sample to crystallize completely (i.e. after more than 20 hours after setting the temperature) with a laser power of ∼50 mW and a 40× objective in order to focus on a small region. All other parameters were kept the same as those described at the beginning of this section.

We use the Porto notation based on the setup's coordinate system (defined as depicted in Fig. 2.13) instead of the sample's coordinate system to describe directions of incident and scattered light. Although this is a standard procedure when working with liquids (i.e. isotropic samples), we keep it also for the solid phase since orientations of crystallites are here unknown. Four polarization tensors can then be examined. The first writes as $Z(YX)\overline{Z}$ and indicates light incident along $Z$ axis with laser polarized parallel to $Y$ axis, and scattering light in the $Z$ direction but in the opposite sense ($\overline{Z}$) with the analyzer aligned parallel to $X$ axis. Thus the other combinations are $Z(YY)\overline{Z}$, $Z(XX)\overline{Z}$ and $Z(XY)\overline{Z}$.

In Fig. 2.19 we report the variation within the CH-region of Raman spectra obtained in two distinct and fixed points of investigation. Although in all cases we observe $P_2/P_1 > 1$, meaning that no liquid phase is present, the value of $P_2/P_1$ depends on the geometry of polarization used to acquire the scan. It ranges between 1.57 and 2.28 in Fig. 2.19a and between 1.10 and 3.76 in Fig. 2.19b. It is the same range of $P_2/P_1$ we collected and shown for solid phase during the melting and solidification processes (Fig. 2.16). Beside the variation of $P_2/P_1$, the most pronounced difference observed when changing the polarization geometry regards peaks associated with the $CH_3$ stretching vibration modes. In Fig. 2.19a a strong increment in intensity is recorded for the $CH_3$ asymmetric stretching peak ($P_4$) when the $Z(XY)\overline{Z}$ geometry is employed. However, the same behavior does not occur at each acquisition spot, for instance in Fig. 2.19b both $P_3$ and $P_4$ remain always much less intense and developed than $P_1$ and $P_2$.

To conclude, the variations of Raman spectra observed in the solid phase during heating/cooling processes are well recovered here by changing the polarization geometry. For this reason the variation of $P_2/P_1$ for solid phase in Fig. 2.16 is mainly caused by the different crystallites orientations. Moreover, the large variability in the PCA scores for the solid phase indicates spectra that differ statistically from one another. This variability can be related to structural changes in the sample, especially when the spectrum is

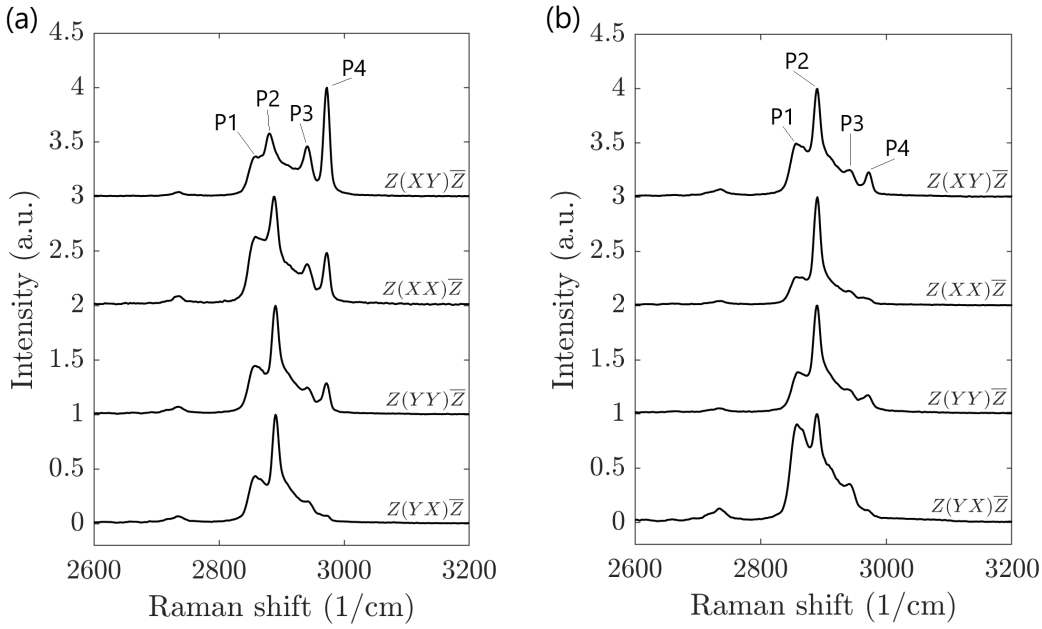



**Figure 2.19** – Polarized Raman spectra for the four geometries of polarization. Example for two different fixed positions of acquisition (a) and (b).

acquired near the solidification point, but also to the differences observed for different orientations of crystallites. Formation of differently oriented crystallites could be explained by uncontrolled boundary conditions in terms of geometry or surfaces, where the roughness of the lateral surfaces of the sample reservoir here used is different from that of the bottom surface, or by any random heterogeneity. Finally, crystallization process and crystallites orientations depend on the surface tension since here the upper interface is a "free" surface in contact with air. Since this region is the last where crystallization occurs, it is also subjected to volume shrinkage that forms a heterogeneous, rough surface.

## 2.5 Discussion and conclusive remarks

In this work we provide a multi-physical and multi-scale characterization for hexadecane's liquid and solid phases as well as for the phase change during melting and solidification. Hexadecane's thermo-mechanical properties are indeed investigated at macroscopic and microscopic scale as a function of temperature by achieving the phase transition with different techniques and protocols, i.e. transient or quasi-static temperature variations. The attempt is justified given the importance that such type of organic PCMs has in many industrial processes and by the lack in their proper characterization.

First, we have presented results for hexadecane's thermo-physical properties at the macroscopic scale. The thermal conductivity $\lambda$ of both liquid and solid phases were retrieved for the first time by the hot tube technique and compared with the available literature. $\lambda$ in the liquid phase is found in good agreement with previous works. Similarly, our value of $\lambda$ in solid phase deviates by only 1.8% from the only other available measure [16]. The

thermal conductivity of the solid phase is found larger than the one of the liquid phase, with a ratio between the two of ∼2.27.

Afterwards, differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the latent heat for both melting and solidification processes and the specific thermal capacity for liquid and solid phases. The same technique allows also to achieve the temperatures at which hexadecane melts ($T_m$) and starts to solidify ($T_s$). Their values are listed in Table 2.1 together with those obtained with the other analysis techniques. Even when using DSC with a relative small temperature ramp (0.2 °C/min), we always recorded a thermal hysteresis of about 2 °C between the onset of the phase change during melting and that during solidification. A similar thermal hysteresis was also collected during rheological analysis where $T_s$ is found to depend on the chosen temperature ramp for both rotational and oscillatory tests. Processes involving fast temperature variations (1.0 °C/min) are indeed characterized by a $T_s$ that is considerably lower than what obtained for smaller cooling rate (up to 3 °C difference in oscillatory mode), leading to a even larger thermal hysteresis. On the other hand, small cooling rates decrease supercooling effects and lead to a smaller difference between $T_s$ and $T_m$ even compared to DSC. Near the solidification temperature, the forming solid structure is continuously affected also by the conditions imposed by the rheometer. This is shown in oscillatory tests done at steady temperature. At $T \leq 16.0\,°C$ hexadecane's transient behavior reaches a stage where the solid-like behavior dominates and, even though weakly, $G'$ remains larger than $G''$. However, under this condition a continuous variation of the normal force exerted by the sample on the upper plate of the rheometer suggests an equally continuous evolution of the solid structure. This can be related to the breakage of crystals along the plate-sample interface that takes place even for the smallest imposed stress (0.001 Pa).

Rheological tests highlight two counteracting phenomena when applying a weak strain or stress to the PCM : (1) it facilitates phase transition by homogenizing the temperature due to advection, (2) it leads to a weakening of the crystallites structure during the liquid-to-solid transition. Forces exerted by the imposed shear stress can overcome the driving forces of crystallization and lead to the breakage of the forming structure.

Melting and solidification at microscale were studied through Raman spectroscopy. These measurements regard the "local" phase change since the laser beam is focused on a $\mu$m-spot right below the sample top surface. Results show a local melting temperature ($T_m$=17.7 °C) close to what found by DSC and by rheology measurements (Table 2.1).

**Table 2.1** – Phase change temperatures regarding different techniques.

| Technique | Solidification temperature (°C) | Melting temperature (°C) |
|---|---|---|
| DSC | $T_s$=15.0-15.5 | $T_m$=17.2-17.7 |
| Oscillatory rheometer | $T_{G'>G''} \leq$16.0 | $T_m \sim$17.5 |
| Raman | $T_s$=17.3 | $T_m$=17.7 |

This temperature deviates by only 2.2% from the values of $T_m$ found by [41] for a much smaller sample of hexadecane. On the other hand, both the temperature evolution of the ratio between Raman's peaks associated to the $CH_2$ stretching ($P_2/P_1$) and the PCA score plots show that, by waiting long enough, crystallization starts at $T$=17.3 °C, thus considerably reducing the thermal hysteresis to about 0.4 °C. It has been shown that an uniformly cooled liquid $n$-alkanes can undergo surface freezing by forming a crystalline monolayer on its surface at 3 °C above the bulk $T_s$ [59, 60]. Although in our case boundary conditions for the temperature are different from those of [59, 60], this phenomenon could take place along the liquid-air interface of our sample and contribute to the mismatch between the local $T_s$ obtained by Raman spectroscopy and the bulk $T_s$ obtained for small temperature ramps with DSC. Furthermore, a large value of roughness can contribute to favor the occurrence of freezing, as in the case for the cavity surfaces used to contain the PCM during our Raman analysis. In our case, while solidification was measured locally by Raman spectroscopy, a solidification within the whole volume was observed.

Variations in boundary conditions, such as thermal conditions and/or kinematical, dynamical conditions can significantly affect the way hexadecane's solidification occurs. In addition, mechanical or even some physico-chemical conditions can favor crystallization by inducing nucleation. This has in turn a strong impact on how much efficiently energy is generated and absorbed during the phase change and it needs to be taken carefully into account when designing new thermal energy storage systems. For these reasons, PCM interactions at interfaces are of utmost importance because they can modify the sample bulk properties as well as equilibrium states.

Our ongoing work is currently dedicated to reduce PCMs supercooling. One interesting route to address this issue is to provide nucleation sites to favor crystallization, e.g. by using porous materials which increase the available solid surface to create sites for nucleation. In this case a complete investigation on structural properties and phase transition mechanisms of PCMs inside porous network will be mandatory to evaluate the ability of the system to trigger crystals nucleation.

# Bibliography

[1] L. Klochko, J. Noel, N.R. Sgreva, S. Leclerc, C. Métivier, D. Lacroix, and M. Isaiev. Thermophysical properties of n-hexadecane : Combined molecular dynamics and experimental investigations. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 137 :106234, 2022.

[2] K. Pielichowska and K. Pielichowski. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65 :67–123, 2014.

[3] S. Zhang, D. Feng, L. Shi, L. Wang, Y. Jin, L. Tian, Z. Li, G. Wang, L. Zhao, and Y. Yan. A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change

materials (ss-PCMs) based on porous supports for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135 :110127, 2021.

[4] A. Sharma, V. V. Tyagi, CR. Chen, and D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2) :318–345, 2009.

[5] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2) :615–628, 2010.

[6] H. Akeiber, P. Nejat, M. Z. A. Majid, M. A. Wahid, F. Jomehzadeh, I. Z. Famileh, J. K. Calautit, B. R. Hughes, and 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, 2016.

[7] G. Ferrer, A. Solé, C. Barreneche, I. Martorell, and L. F. Cabeza. Review on the methodology used in thermal stability characterization of phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50 :665–685, 2015.

[8] B. R. Hughes and M. Cheuk-Ming. A study of wind and buoyancy driven flows through commercial wind towers. *Energy and Buildings*, 43(7) :1784–1791, 2011.

[9] Y. Zhao, X. Zhang, X. Xu, and S. Zhang. Research progress of phase change cold storage materials used in cold chain transportation and their different cold storage packaging structures. *Journal of Molecular Liquids*, page 114360, 2020.

[10] E. Oró, A. De Gracia, A. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *Applied Energy*, 99 :513–533, 2012.

[11] N. S. Dhaidan and JM. Khodadadi. Melting and convection of phase change materials in different shape containers : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 :449–477, 2015.

[12] S. Mondal. Phase change materials for smart textiles–An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11-12) :1536–1550, 2008.

[13] D. C. Spencer, R. F. Katz, and IJ. Hewitt. Magmatic intrusions control Io's crustal thickness. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(6) :e2020JE006443, 2020.

[14] B. Zalba, J.M. Marın, L. F. Cabeza, and H. Mehling. Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3) :251–283, 2003.

[15] D. Zhou, C.-Y. Zhao, and Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*, 92 :593–605, 2012.

[16] C. Vélez, M. Khayet, and JM. O. De Zárate. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes : n-hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Applied Energy*, 143 :383–394, 2015.

[17] H. Inaba, M-J. Kim, and A. Horibe. Melting heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurries with plural microcapsules having different diameters. *Journal Heat Transfer*, 126(4) :558–565, 2004.

[18] A. Sarı, C. Alkan, and C. Bilgin. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly (methyl methacrylate) shell : Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Applied Energy*, 136 :217–227, 2014.

[19] RVSR. Velraj, RV. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65(3) :171–180, 1999.

[20] X. Huang, C. Zhu, Y. Lin, and G Fang. Thermal properties and applications of microencapsulated PCM for thermal energy storage : A review. *Applied Thermal Engineering*, 147 :841–855, 2019.

[21] J. Noel, C. Métivier, S. Becker, and S. Leclerc. Natural convection in phase change material : Experimental study. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 183 :122047, 2022.

[22] Z. Chen, D. Gao, and J. Shi. Experimental and numerical study on melting of phase change materials in metal foams at pore scale. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 72 :646–655, 2014.

[23] H. M. Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, and W.-M. Yan. A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 135 :649–673, 2019.

[24] Z. Wang, Z. Zhang, L. Jia, and L. Yang. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery. *Applied Thermal Engineering*, 78 :428–436, 2015.

[25] L. F. Cabeza, C. Barreneche, I. Martorell, L. Miró, S. Sari-Bey, M. Fois, H. O. Paksoy, N. Sahan, R. Weber, and M. Constantinescu. Unconventional experimental technologies available for phase change materials (PCM) characterization. Part 1. Thermophysical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 :1399–1414, 2015.

[26] M. Faden, S. Höhlein, J. Wanner, A. König-Haagen, and D. Brüggemann. Review of thermophysical property data of Octadecane for phase-change studies. *Materials*, 12(18) :2974, 2019.

[27] W. E. O'Connor, R. Warzoha, R. Weigand, A. S. Fleischer, and A. P. Wemhoff. Thermal property prediction and measurement of organic phase change materials in the liquid phase near the melting point. *Applied Energy*, 132 :496–506, 2014.

[28] C. Arkar and S. Medved. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres. *Thermochimica Acta*, 438(1-2) :192–201, 2005.

[29] A. Sarı and A. Karaipekli. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 27(8-9) :1271–1277, 2007.

[30] S. Kalaiselvam, M. Veerappan, A. A. Aaron, and S. Iniyan. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(7) :858–874, 2008.

[31] G. Fang, H. Li, Z. Chen, and X. Liu. Preparation and characterization of flame retardant n-hexadecane/silicon dioxide composites as thermal energy storage materials. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3) :1004–1009, 2010.

[32] C. Moulahi, A. Trigui, M. Karkri, and C. Boudaya. Thermal performance of latent heat storage : Phase change material melting in horizontal tube applied to lightweight building envelopes. *Composite Structures*, 149 :69–78, 2016.

[33] I. Chriaa, A. Trigui, M. Karkri, I. Jedidi, M. Abdelmouleh, and C. Boudaya. Thermal properties of shape-stabilized phase change materials based on Low Density Polyethylene, Hexadecane and SEBS for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 171 :115072, 2020.

[34] A. Safari, R. Saidur, FA. Sulaiman, Y. Xu, and J. Dong. A review on supercooling of Phase Change Materials in thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70 :905–919, 2017.

[35] X. Liu, K. Zhuang, S. Lin, Z. Zhang, and X. Li. Determination of supercooling degree, nucleation and growth rates, and particle size for ice slurry crystallization in vacuum. *Crystals*, 7(5) :128, 2017.

[36] M. Delgado, S. Gschwander, A. Lázaro, C. Peñalosa, and B. Zalba. Determining the rheological behavior of octadecane as phase change material : First approach. *Thermochimica Acta*, 548 :81–87, 2012.

[37] T. Tipvarakarnkoon, R. Blochwitz, and B. Senge. Rheological properties and phase change behaviors of coconut fats and oils. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 16 :159–166, 2008.

[38] M. Delgado, A. Lázaro, M. Biedenbach, S. Gamisch, S. Gschwander, S. Höhlein, A. König-Haagen, and D. Brüggemann. Intercomparative tests on viscosity measurements of phase change materials. *Thermochimica Acta*, 668 :159–168, 2018.

[39] A. Louanate, R. El Otmani, K. Kandoussi, and M. Hamed Boutaous. Characterization of the rheological behavior of a paraffin-based phase change material under steady and oscillatory shear. *Thermochimica Acta*, 704 :179018, 2021.

[40] M. Marchetti, M. Fois, L. Ibos, J. Dumoulin, P. Bourson, and J-M. Piau. Comparative study in the identification of liquid to solid transition phase with dsc, raman spectra analysis and chemiometrics methods applied to phase change materials used for icing-delay in civil engineering infrastructures. *Applied Thermal Engineering*, 130 :49–61, 2018.

[41] S. Corsetti, T. Rabl, D. McGloin, and J. Kiefer. Intermediate phases during solid to liquid transitions in long-chain n-alkanes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(21) :13941–13950, 2017.

[42] S. Outcalt, A. Laesecke, and T. J. Fortin. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(6) :700–706, 2010.

[43] M. A. Matthews, J. B. Rodden, and A. Akgerman. High-temperature diffusion, viscosity, and density measurements in n-hexadecane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32(3) :317–319, 1987.

[44] Y. Jannot and A. Degiovanni. *Thermal properties measurement of materials*. John Wiley & Sons, 2018.

[45] R. Holmen, M. Lamvik, and O. Melhus. Measurements of the thermal conductivities of solid and liquid unbranched alkanes in the $C_{16}$-to-$C_{19}$ range during phase transition. *International Journal of Thermophysics*, 23(1) :27–39, 2002.

[46] S. Himran, A. Suwono, and G. A. Mansoori. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources*, 16(1) :117–128, 1994.

[47] J. A. González, M. Zawadzki, and U. Domanska. Thermodynamics of mixtures containing polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Liquids*, 143(2-3) :134–140, 2008.

[48] P. Zhang, ZW. Ma, and RZ. Wang. An overview of phase change material slurries : MPCS and CHS. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2) :598–614, 2010.

[49] G. .S Parks, G. E. Moore, M. L. Renquist, B. F. Naylor, L. A. McClaine, P. S Fujii, and J. A. Hatton. Thermal data on organic compounds. xxv. some heat capacity, entropy and free energy data for nine hydrocarbons of high molecular weight. *Journal of The American Chemical Society*, 71(10) :3386–3389, 1949.

[50] D. Richard and T. Speck. The role of shear in crystallization kinetics : From suppression to enhancement. *Scientific Reports*, 5(1) :1–7, 2015.

[51] M. Zheng and W. Du. Phase behavior, conformations, thermodynamic properties, and molecular motion of multicomponent paraffin waxes : A Raman spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy*, 40(2) :219–224, 2006.

[52] G. Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004.

[53] I. Duričković, R. Claverie, P. Bourson, M. Marchetti, J-M. Chassot, and M. D. Fontana. Water–ice phase transition probed by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(6) :1408–1412, 2011.

[54] I. Duričković, M. Marchetti, R. Claverie, P. Bourson, J-M. Chassot, and M. D. Fontana. Experimental study of NaCl aqueous solutions by Raman spectroscopy : Towards a new optical sensor. *Applied Spectroscopy*, 64(8) :853–857, 2010.

[55] I. Duričković, L. Thiébaud, P. Bourson, T. Kauffmann, and M. Marchetti. Spectroscopic characterization of urea aqueous solutions : Experimental phase diagram of the urea–water binary system. *Applied Spectroscopy*, 67(10) :1205–1209, 2013.

[56] L. A. Haskin, A. Wang, K. M. Rockow, B. L. Jolliff, R. L. Korotev, and K. M. Viskupic. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis : A point count method. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 102(E8) :19293–19306, 1997.

[57] PH. Colomban. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. *Applied Physics A*, 79(2) :167–170, 2004.

[58] P. Espeau, L. Robles, D. Mondieig, Y. Haget, MA. Cuevas-Diarte, and HAJ. Oonk. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcanes-i. Série de $C_8H_{18}$ à $C_{21}H_{44}$. *Journal de Chimie Physique*, 93 :1217–1238, 1996.

[59] XZ. Wu, EB. Sirota, SK. Sinha, BM. Ocko, and M. Deutsch. Surface crystallization of liquid normal-alkanes. *Physical Review Letters*, 70(7) :958, 1993.

[60] BM. Ocko, XZ. Wu, EB. Sirota, SK. Sinha, O. Gang, and M. Deutsch. Surface freezing in chain molecules : Normal alkanes. *Physical Review E*, 55(3) :3164, 1997.

# Chapitre 3

# Caractérisation du PEG 600

La caractérisation complète du polyéthylène glycol présentée dans ce chapitre se compose de deux sections : une première partie préliminaire présente la caractérisation rhéologique en phase liquide et en changement de phase. Une seconde partie concerne la caractérisation des propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité calorifique, densité) en phase liquide, en changement de phase et en phase solide. Cette seconde partie a été publiée dans Thermochimica Acta :

Noel J., Metivier C., Jannot Y., Sgreva R. N. **Thermal characterization of polyethylene glycol 600 in liquid and solid phase and across the phase transition**. Thermochimica Acta Volume 716, October 2022, 179326.

## 3.1 Étude rhéologique du peg 600

L'étude rhéologique du PEG 600 en phase liquide nous permet de caractériser le régime d'écoulement du matériau. Ensuite, pour comprendre les mécanismes mis en jeu pendant le changement de phase, nous étudions la solidification en rhéométrie. Cette section s'appuie sur les méthodes présentées dans la section 1.1.4.

### 3.1.1 Phase liquide

Dans un premier temps, la viscosité du PEG 600 est mesurée en fonction de la température. Pour maintenir le matériau en phase liquide, nous utilisons des températures d'études supérieures à la température de fusion (au-dessus de 293.15K). La configuration utilisée est une configuration cône-plan avec un cône d'angle 2° et de diamètre 60 mm, les mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre Texas Instruments AR2000. Les mesures se font par paliers de température avec un pas de température de 2 K. Le premier palier est fixé à 323.15K, le dernier palier à 295.15K. Différents taux de déformations $\dot{\gamma}$ sont appliquées à chaque palier de température (100 $s^{-1}$, 25 $s^{-1}$, 10 $s^{-1}$, 2.5 $s^{-1}$ et 1 $s^{-1}$) pour s'assurer du caractère newtonien du PEG 600. La régulation en température permet d'obtenir une stabilité en température à 0.01 K près. Les mesures commencent deux minutes

après le réglage de la température. Chaque taux de cisaillement est appliqué pendant une minute. La figure 3.1 présente la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Nous voyons que la viscosité ne varie pas en fonction du taux de cisaillement et donc que le matériau à un comportement newtonien.

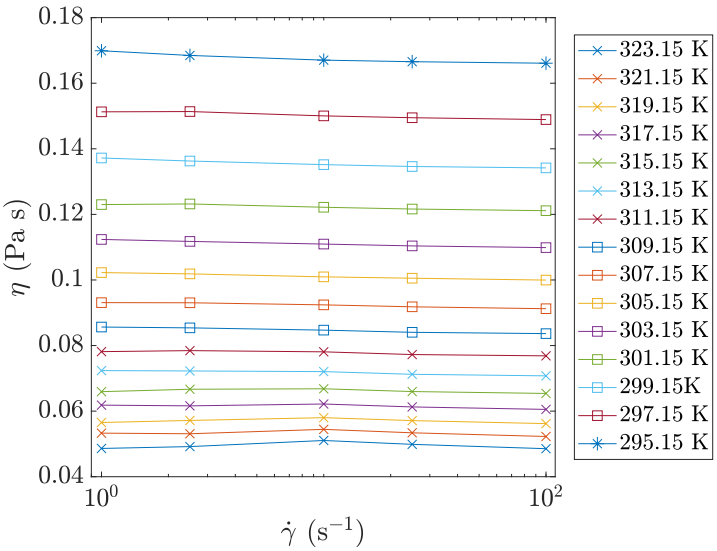



**Figure 3.1** – Viscosité du PEG en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures, résultats moyennés sur une minute, à l'aide d'un dispositif cône plan sur un rhéomètre AR2000

Les mesures ont été répétées trois fois en changeant l'échantillon à chaque essai. L'écart relatif maximum entre les trois mesures est de 3%, ce qui montre une bonne reproductibilité. La viscosité à une température donnée est la viscosité moyenne pour les différents taux de cisaillement et au cours des trois essais, elle est représenté en fonction de la température sur la figure 3.2. Nous pouvons voir un léger décalage de nos valeurs avec celles obtenues par Azri *et al.* [1]. Ces auteurs caractérisent un polymère PEG 600 fourni par Polymer Source avec une poly-dispersion de 1.1. La différence de produit pourrait expliquer l'écart de nos valeurs et celle de Azri *et al.* [1]. Par contre, nos valeurs sont en accord avec l'étude de Sequeira *et al.* [2]. Ces derniers ont caractérisé le polymère PEG 600 fourni par le même fournisseur (Merck) que dans nos expériences. Ceci montre bien l'intérêt de caractériser le fluide et de ne pas uniquement s'appuyer sur les données de la littérature, celles ci étant très sensibles aux procédés de fabrication des matériaux.

La viscosité du PEG 600 en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius :

$$\eta(T) = Aexp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.1}$$

avec A une constante, $E_a$ l'énergie d'activation (en J $mol^{-1}$), $R$ la constante des gaz parfaits $R = 8.314$ J $K^{-1}mol^{-1}$ et $T$ la température (en K).

Malgré la différence de viscosité entre les lots de PEG 600, on se rend compte que la dépendance à la température et par conséquent l'énergie d'activation sont les mêmes. En effet, Azri *et al.* [1] obtiennent une énergie d'activation de 37 kJ $mol^{-1}$. Alors que l'ajus-

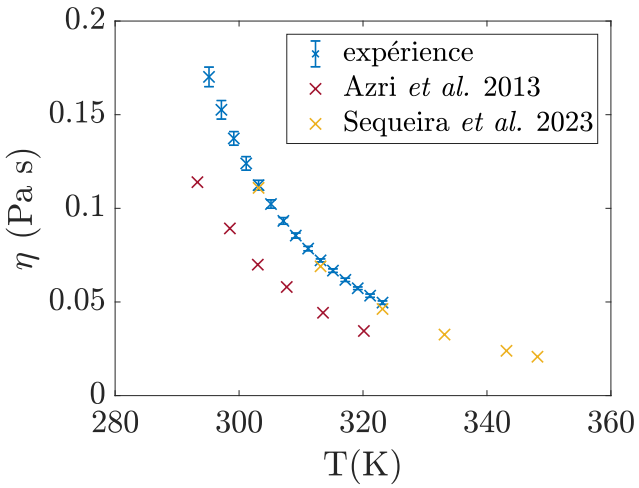



**FIGURE 3.2** – Viscosité $\eta$ en fonction de la température, les croix bleues répresentent nos expériences, les croix rouges les résultats d'Azri *et al.*[1], les croix oranges les résultats de Sequeira *et al.* [2]

tement du modèle sur nos expériences donne une énergie d'activation de 34.7 kJ mol$^{-1}$.

Les mesures sont réalisées jusque 293.15 K car le fluide commencent à se solidifier en dessous de cette température et les mesures ne sont plus reproductibles en cisaillement continu. En effet ce type de cisaillement peut dégrader voir casser la structure de solidification. Pour pouvoir suivre l'évolution du changement de phase, les mesures sont alors réalisées en rotation oscillatoire.

### 3.1.2 Rhéométrie en changement de phase

On s'intéresse maintenant à la solidification du matériau. Le PEG est un matériau qui présente une plage de température de fusion et cela implique le passage par une zone intermédiaire appelée zone molle lors de la transition de phase liquide à solide. La caractérisation rhéologique du changement de phase se fait de préférence en rotation oscillatoire puisque cela permet dans le domaine linéaire de ne pas casser ou modifier la structure de solidification du matériau (cf. 1.1.4.2). La configuration utilisée dans ces expériences est une géométrie plan-plan avec un plan supérieur de diamètre 50 mm et un entrefer de 1000 µm. L'expérience débute par une étape à 323.15K pendant cinq minutes sans rotation pour que le matériau soit uniquement en phase liquide. L'échantillon est refroidi et maintenu à 298.15K pendant cinq minutes. Ces deux étapes permettent d'avoir le même état initial pour chaque expérience. Un second refroidissement se fait selon une rampe de température de 298.15 K jusqu'à 278.15 K. Trois vitesses différentes de rampes ont été appliquées : 0.2 K/min, 0.5 K/min et 1 K/min. Pendant la rampe de température, un cisaillement oscillatoire d'amplitude de contrainte de 10 Pa est appliqué avec une pulsation $\omega = 6.283$ rad/s. Cette amplitude de contrainte a été choisie après une étude préalable du domaine linéaire.

Le but est d'observer la réponse du matériau en termes de déformation et de contrainte

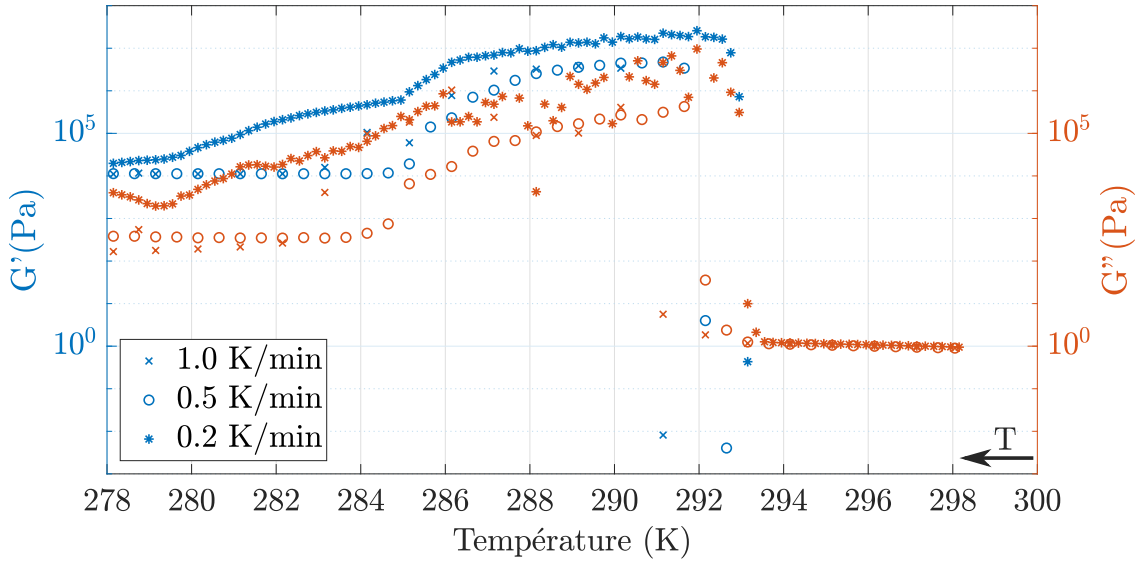



**Figure 3.3** – Mesure de G' et G" en fonction de la température dans le cas du refroidissement d'un échantillon de PEG 600 à différentes vitesses

au cours du temps et en fonction de la température. La connaissance de la contrainte et de la déformation permet d'évaluer les modules G' (en bleu) et G"(en rouge) pour les trois vitesses de rampes, comme cela est montré sur la figure 3.3. Cette figure présente plusieurs parties :

- De 298.15 K à environ 293 K, le module G" évolue peu avec la température. Le module G' est trop faible pour être mesuré par le rhéomètre. G' est par conséquent négligeable devant G" et le matériau a donc un comportement de type liquide (comme observé dans le paragraphe 3.1.1).

- Pour la plus petite vitesse de refroidissement à 0.2 K/min, on observe un saut des modules à 293 K. Ce saut s'accompagne d'une augmentation des modules G' et G" avec G'>G", le comportement devient de type solide, cela marque le début de la solidification. La température du saut diminue lorsque la vitesse de rampe augmente à cause des effets cinétiques. Ce saut apparaît à 292.6 K et 292.1 K pour les vitesses respectives de 0.5 K/min et 1 K/min. Cependant en dessous de ces températures de saut, les expériences ne sont pas reproductibles et il n'est donc pas possible de conclure quant à la fin de la solidification.

Ces résultats peuvent être comparés aux résultats obtenus en calorimétrie à une vitesse de 0.2 K/min (présenté par la suite, chapitre 3 fig. 3.13b). À cette vitesse, la solidification a été observée de 293K à 280K. En rhéométrie oscillatoire, pour la même vitesse, la solidification commence à 293 K. Nous pouvons donc conclure que la température de début de la solidification mesurée est identique pour les deux méthodes utilisées (rhéométrie et calorimétrie).

Les mesures oscillatoires permettent également d'obtenir une viscosité complexe :

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \tag{3.2}$$

En phase liquide, le module G' est nul, on a donc $\eta^* = \frac{G''}{\omega}$. Les températures possibles de comparaison de la viscosité $\eta$ obtenue en cisaillement continu (fig. 3.1) et une viscosité complexe $\eta^*$ obtenue en mesures oscillatoires sont 297.15 K et 295.15 K. Ces résultats sont comparés dans le tableau 3.1. Les valeurs de viscosité sont très proches (écart de maximum de $10^{-2}$ Pa.s). Les mesures oscillatoires sont obtenues en régime linéaire et la viscosité $\eta$ est indépendante du taux de cisaillement appliqué ($\dot{\gamma}$). La loi empirique de Cox-Merz $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ avec $\omega = \dot{\gamma}$ s'applique donc dans ce cas (cf. chapitre 1.1.4).

**Table 3.1** – Comparaison d'une viscosité complexe $\eta^*$ obtenue en mesure oscillatoire et la viscosité $\eta$ obtenue en cisaillement continu

| T (K) | $\eta^*$ (Pa s) rampe 0.2 K/min | $\eta^*$ (Pa s) rampe 0.5K/min | $\eta^*$ (Pa s) rampe 1 K/min | $\eta$ (Pa s) |
|---|---|---|---|---|
| 297.15 | 0.1609 | 0.1503 | 0.1507 | 0.1526 |
| 295.15 | 0.1797 | 0.1671 | 0.1668 | 0.1702 |

La suite de ce chapitre présente les propriétés physiques (densité, conductivité thermique, capacité calorifique, chaleur latente) en phase liquide, en phase solide ainsi qu'en changement de phase.

## 3.2 Thermal characterization of polyethylene glycol 600 in liquid and solid phase and across the phase transition

Justine Noel[1], Yves Jannot[1], Christel Métivier[1], Nicolò R. Sgreva[1]

[1] *Université de Lorraine, LEMTA, CNRS, 54000 Nancy, France*

### Abstract

The polyethylene glycol (PEG) is characterized by experimental means in both solid and liquid phase. Main thermal properties inherent to the phase transition are also provided. More specifically, we focus on PEG 600, whose average molar mass is 600 g mol$^{-1}$ and melting temperature transition is about 283-293 K. The phase change does not occur at a given temperature but rather over a range of temperature, highlighting the complexity of the material. Several methodologies have been developed and calibrated in order to obtain, in both phases, the density and the thermal conductivity. A temperature dependence fit is proposed for the density in liquid phase. The relative density

variation from the liquid to solid phase is significant as it can reach about 35 %, meaning a quite large volume shrinkage. Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been used for measuring the heat capacity of solid and liquid phase and the effective heat capacity at the transition states. The latent heat of fusion and solidification converge to a value of around 130 kJ $kg^{-1}$. Undercooling effects are mitigated by performing DSC with slow temperature variation rates. Lastly, we have also observed several exothermic peaks during the solidification process that are related to structural reorganizations of the material.

### 3.2.1 Introduction

Polyethylene glycol (PEG) is a polyether present in our daily life and its employment covers a wide range of industries, such as cosmetics, pharmaceuticals, food manufacturing, inks. As an example, it is used as a thickener agent in cosmetic products (liquid soaps, moisturizers, shampoos, etc.) and paramedical products (hydro-alcoholic gels, intimate lubricants [3], etc.). It is also used as a solvent in printer inks or to manufacture paint balls, as a food additive and in certain polyester resins. Because it is a bio-compatible product [4], it is also widely used in medical treatments and vaccines [5], as recently for Covid-19 vaccine. In addition, the polyethylene glycol presents remarkable properties : from a chemical viewpoint it is stable, non corrosive and non toxic. Another significant advantage lies in the large variety of temperatures at which the solid/liquid transition occurs. Depending on PEG's molecular weight, phase transition occurs for instance around 283-293 K for PEG 600, 321-323 K for PEG 1000 [6] and around 324 K for PEG 1500 [7]. For these reasons, numerous studies have been devoted to propose Composite Phase Change Materials (CPCMs) based on polyethylene glycol [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Phase change materials (PCMs) are widely studied in the field of energy storage/release since a large amount of energy can be transferred during the phase change via latent heat. Energy is stored during endothermic transformations (e.g. solid to liquid) while it is released during exothermic transformations. The large latent heat of PEG makes it a very interesting and attractive PCM. Furthermore, it matches perfectly the criteria related to the choice of PCMs, such as being low-cost, non-toxic, non-flammable, non-corrosive and biodegradable (bio-compatible), i.e. eco-friendly. The uses of PEG in Composite PCMs can concern thermal regulation in buildings [15] or pavements [10] as well as in photovoltaic panels [6, 14].

Despite the wide use of PEG, only few papers were devoted to characterize the thermal properties of polyethylene glycol alone. Recently, Kou et al. [16] have measured heat capacities of PEG for molar mass varying from 2000 to 20 000 g $mol^{-1}$. For smaller molar mass, as it is the case of PEG 600 (average molar mass of 600 g $mol^{-1}$), available data corresponds mainly to properties for the liquid phase only. For instance, density measurements are provided by several authors [17, 18, 19, 20], but they are given only for the liquid phase and only for few temperature values, not sufficient to obtain the thermal expansion coefficient. Some properties of PEG 600 are also given by Lane [21]. This paper

focuses on properties of PCMs ; for PEG 600, the author indicates the latent heat of melting and only one value for the melting temperature. Lane [21] also provides the thermal conductivity and the density in liquid phase for a couple of temperature values. Only a few other studies present the thermal conductivity of liquid phase, e.g. [19, 21]. Thus, properties of PEG remain partially and scatteredly described in the literature. Moreover, this small number of measured properties is obtained only for the liquid phase. To our knowledge, the latent heat of solidification, the freezing point, the thermal conductivity, the density and the heat capacity for the solid phase are not available in the literature.

From a structural viewpoint, PEG's properties - in particular at the solid/liquid transition - depend not only on the molecular weight but also on the protocols involved in measuring them. Several types of aggregate structures, such as helical or spherical conformations have been observed within the freezing process [22, 23]. Understanding the correlation between structural modifications and imposed experimental conditions is crucial since the structural organization can have a significant impact on the macroscopic properties. Indeed, in the case of semi-crystalline polymers as it is for PEG, Bogdanov et al. [24] highlighted the influence of the cooling rate on the exothermic crystallization peak by means of isothermal Differential Scanning Calorimetry (DSC). Furthermore, a correlation between the heat flux measured by DSC and the degree of crystallinity of PEG is proposed by Pielichowski & Flejtuch [25].

As a first step in the understanding of the relationships between PEG's behaviour and conditions of use, we clarify and provide new macroscopic properties for PEG 600. The aim of our study is to characterize this polyether in both the solid and liquid phase. In the liquid phase, we provide original values of macroscopic properties and how they vary with temperature. In the solid phase, we aim to fill the data gap in the literature. We carefully detail the methodologies and protocols used to obtain the main thermal properties in each phase (density, effective heat capacity and thermal conductivity) and the latent heat of melting and solidification. In section 2, the different measurement techniques and protocols used are detailed. Results are provided in section 3 where they are also compared with the available literature. The paper ends with conclusions and perspectives.

## 3.2.2 Methods and experimental devices

### 3.2.2.1 Material

**Table 3.2** – Sample table

| Chemical Name | Source | Initial Mole Fraction Purity | Purification Method | Final Mole Fraction Purity | Analysis Method |
|---|---|---|---|---|---|
| Polyethylene Glycol 600 | Merck CAS 25322-68-3 | 570-630 g $mol^{-1}$ | none | - | - |

Polyethylene glycol (PEG) is a linear polyether made from ethylene glycol monomers

characterized by a molar mass generally smaller than 20 000 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$. In this study, we aim to characterize the polyethylene glycol with molar mass of around 600 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$, named PEG 600 (see Table 3.2). Several batches supplied by Merck (CAS 25322-68-3) have been used to verify reproducibility of results. The temperature of the solid-liquid phase change is indicated by the supplier within the range of 290.15-293.15 K.

#### 3.2.2.2 Density

**Liquid phase** The density ($\rho$) of PEG 600 in liquid phase is measured by using a densimeter DMA 5000M, Anton Paar. The densimeter provides a $10^{-6}$ $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ accuracy in the temperature range of 273.15-333.15 K, while for larger temperatures (up to a maximum of 373.15 K) the accuracy decreases to $10^{-4}$ $\mathrm{g\,cm^{-3}}$. The precision on the temperature is 0.01 K. Density measurements are carried out at constant pressure $P$ (atmospheric pressure) and at different temperature values within the range of 294.15-373.15 K where PEG 600 is liquid. Isothermal conditions are obtained by imposing temperature steps with a 1 K increment in the range 294.15-323.15 K, followed by a 5 K increment up to the temperature of 373.15 K. In the liquid phase, the time to achieve the thermal stability is about 5 minutes per temperature step.

To ensure reproducible results, density is measured on three different samples (volume of $\sim$1 mL) from two different batches. At a given temperature, the maximal variation between measurements is found to be $10^{-4}$ $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ and the final value of density is taken as the mean of these measurements. From the temperature dependence of the density, we evaluate the thermal expansion coefficient $\beta$ as follows

$$\beta = -\frac{1}{\rho_{ref}} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P , \tag{3.3}$$

with $\rho_{ref} = \rho(T_{ref})$ being a reference density defined at the temperature $T_{ref}$. The thermal expansion coefficient indicates the first-order density variations with temperature (Boussinesq approximation) at constant pressure [26] and, for a given mass of a material, it also corresponds to the volume variation with temperature.

**Solid phase** Density measurements in the solid phase is achieved using a lab-made pycnometer. The device is placed in a thermostatic enclosure Binder$^{TM}$ KBF 115 in order to control the temperature. The pycnometer consists in two different cavities of volume $V$ and $V'$ separated by a valve as represented in Fig. 3.4. The measurement procedure is to initially obtain the vacuum in both cavities, i.e. $P' = P = 0$, then close the valve and impose a pressure $P_i$ to the lower cavity. The valve is then opened involving pressure variations until an equilibrium is reached within the two cavities, leading to a final pressure $P_f$. The pressure is measured using a Mano 2000 Leo 3 Keller with an accuracy of 1 mbar.

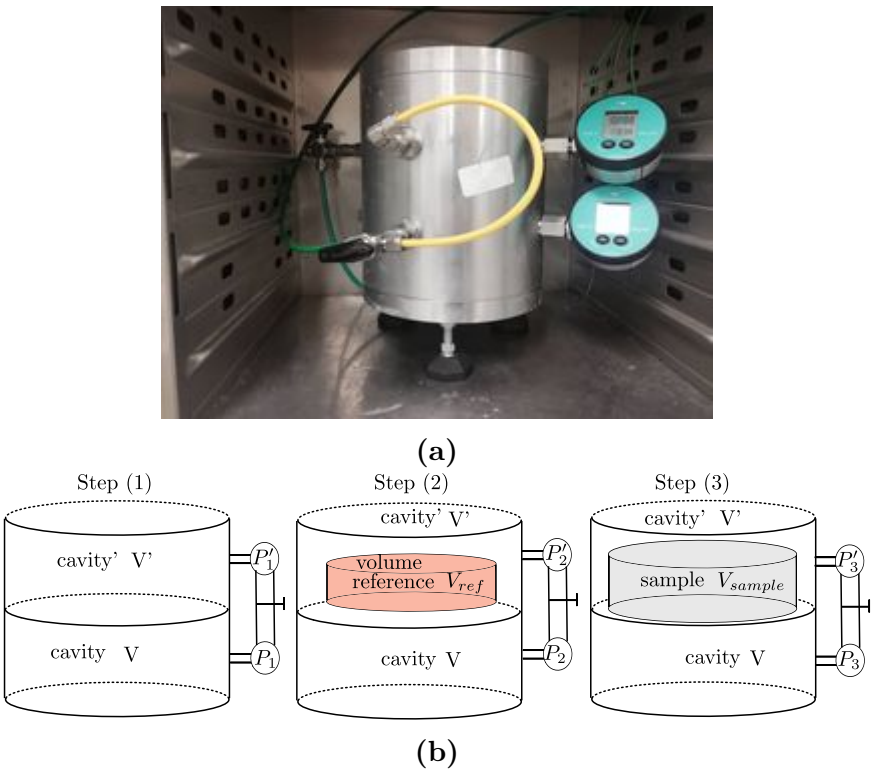



**FIGURE 3.4** – (a) Photo of the pycnometer. (b) Sketch of the set-up for calibration - Step (1) and Step (2) - and for measuring the density of solid PEG 600 - Step (3)

We first start by a calibration of the device, i.e. we determine the volumes $V$ and $V'$ of each cavity by repeating several times the above mentioned procedure through Steps (1) and (2), as indicated in Fig. 3.4 b. Volumes $V$ and $V'$ are determined via the following equation

$$P_i V = P_f \times (V + V' - V_{ref}), \tag{3.4}$$

where $V_{ref}$ corresponds to the volume of a cylinder of height 0.02 m and radius 0.04 m. The procedure is repeated three times. Table 3.3 summarizes these measurements and shows the good stability in terms of pressure values (variation within 0.4 %).

Finally, Step (3) is performed with a given mass of PEG (Fig. 3.4 b). The temperature set in the binder is 273.75 K in order to have a fully solid sample. The volume of solid

**TABLE 3.3** – Pressure measurements performed for the pycnometer calibration - Steps (1) and (2). $P_i$ is the initial pressure and $P_f$ the final pressure [a].

| Step (1) | | | Step (2) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ | $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ |
| 3.654 | 1.685 | 46.1 % | 3.655 | 2.002 | 54.7 % |
| 3.660 | 1.696 | 46.3 % | 3.650 | 2.002 | 54.8 % |
| 3.665 | 1.706 | 46.5 % | 3.603 | 1.976 | 54.8 % |

[a] Standard uncertainties u are u($P_i$) = 0.002 bar, u($P_f$) = 0.002 bar, and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($P_f/P_i$) = 0.2% with 0.95 level of confidence (k≈2).

PEG is obtained using eq. (3.4) in which $V_{ref}$ is replaced by the unknown sample volume. The density of PEG in solid phase is deduced from this measurement.

#### 3.2.2.3 Thermal conductivity

**Liquid phase** The thermal conductivity of the liquid phase is measured via the stationary hot tube method [27, 28]. A sketch of the device developed in our laboratory is shown in Fig. 3.5. The sample is introduced in liquid phase into the gap between two coaxial cylinders made of copper (the outer one) and stainless steel (the inner one). We ensure that the sample fills completely the space between the two cylinders, i.e. the space between $r_1$ and $r_2$ in Fig. 3.5.

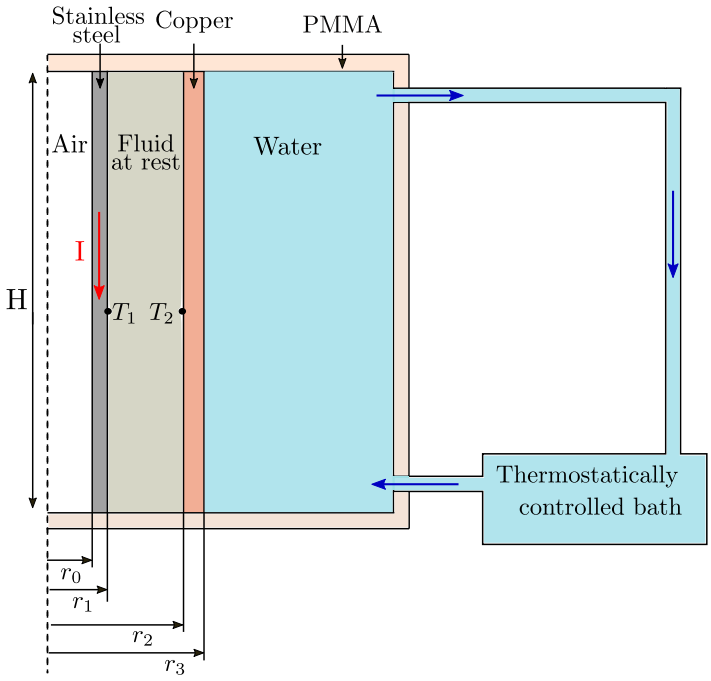



**Figure 3.5** – Sketch of the hot tube device used for thermal conductivity measurements. $r_0 = 2.54$ mm, $r_1 = 2.75$ mm, $r_2 = 6.00$ mm

An electric current $I$ is applied to the inner cylinder, producing heat flux by Joule effect. The outer part of the copper cylinder is maintained at a given temperature via a temperature controlled water flow. The temperatures $T_1$ and $T_2$ are measured using two type K thermocouples locked on the wall of the cylinders, i.e. at the boundaries of the liquid layer (as indicated in Fig. 3.5). Moreover, in order to avoid any up-down wall effects, thermocouples are located at the mid-height of the device. The temperature difference is measured thanks to the voltage difference $U$ between these two thermocouples : $\Delta T = T_1 - T_2 = U/k$ where $k$ is a constant equal to $k = (39.2 + 0.064 \times T_2 - 0.005 \times T_2^2) \times 10^{-6}$ $\mathrm{V\,K^{-1}}$. Thermocouples are connected to a cold junction block. Tension and electrical current are measured with a Keysight U3401A and an ISO-TECH IDM91E multimeter, respectively.

For a purely conductive regime in the liquid layer (fluid at rest), the thermal conductivity can be deduced as follows [27] :

$$\lambda = \frac{\rho_{el} I^2 \ln(r_2/r_1)}{2\pi^2(r_1^2 - r_0^2)\Delta T} \tag{3.5}$$

with $\rho_{el} = 7.3 \times 10^{-7}(1 + 1.36 \times 10^{-2}(T - T_{ref}))$ Ω m being the electrical resistivity of the stainless steel and $T_{ref}$ a temperature reference equal to 293.15 K.

The dimensions of the device are determined under the condition that no convection occurs for a wide range of fluids. According to [29], we ensure that the following condition is satisfied :

$$\frac{Ra}{H^+} < 400 \tag{3.6}$$

where $H^+ = H/\delta$, $H$ is the height of cylinders, $\delta = r_2 - r_1$ is the thickness of the liquid layer and $Ra$ corresponds to the Rayleigh number given by

$$Ra = \frac{\rho g \beta \Delta T \delta^3}{\eta a}, \tag{3.7}$$

with $\eta$ being the dynamic viscosity and $a$ the thermal diffusivity of the fluid.

This condition is verified a posteriori and in the case of our measurements with PEG we estimate $Ra/H^+ \approx 15 - 20 \ll 400$.

Device validation performed with water leads to a maximal difference in thermal conductivity of 2 % with values provided by Brown & Marco [30] (i.e. a variation of 0.01 W m$^{-1}$ K$^{-1}$). Since the device is filled by the PCM in liquid phase, the volume of the sample varies with the temperature with a maximal variation occurring during the phase transition. As it is with most materials, PEG decreases in volume from liquid to solid phase. This can lead to imperfect contacts at walls during the solidification, as detailed in 3.A.1. In this case, i.e. when thermal contact resistances are present at walls, the device becomes unsuitable for measuring thermal conductivity of materials in solid phase. For this reason, we propose another technique to carry out measurements in the solid phase. This technique is detailed in the following paragraph.

**Hot needle method** We developed a specific device in order to measure the thermal conductivity of materials in solid or liquid phase. The device consists in a 200×120×120 mm$^3$ cavity made of PMMA that is filled with the sample.

A stainless steel hollow needle of length 300 mm is placed at the center of the device (Fig. 3.6). Needle's inner and outer radii are $r_i = 0.80$ mm and $r_e = 1.25$ mm, respectively. The needle is heated by Joule effect and the corresponding heat flow rate per unit of length $L$ is $\phi = (UI)/L$, with $U$ the electrical tension and $I$ the electric intensity. Temperature is measured at the central point inside the needle with a K-type sheath thermocouple of radius $r_t = 0.5$ mm. Electrical tension and current are measured with a Tektronix DMM

and an ISO-TECH IDM91E multimeter, respectively. Temperatures are recorded using a TC-08 Picolog device with a frequency of 10 Hz.

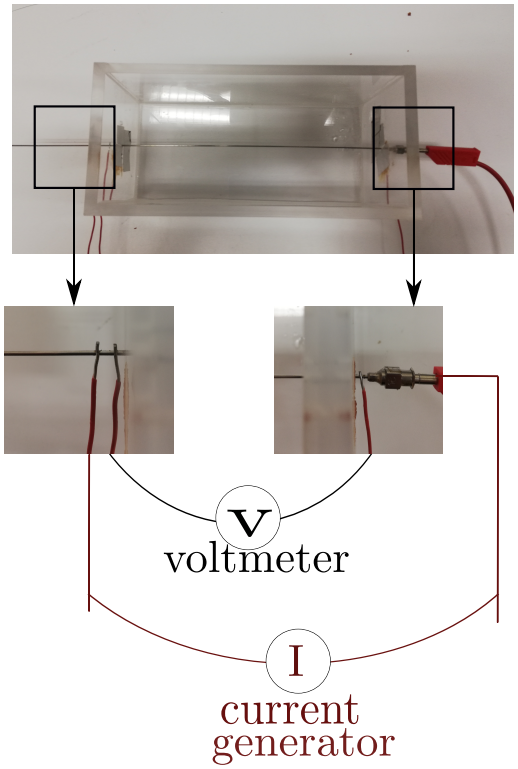



**Figure 3.6** – Photo of the heated needle device

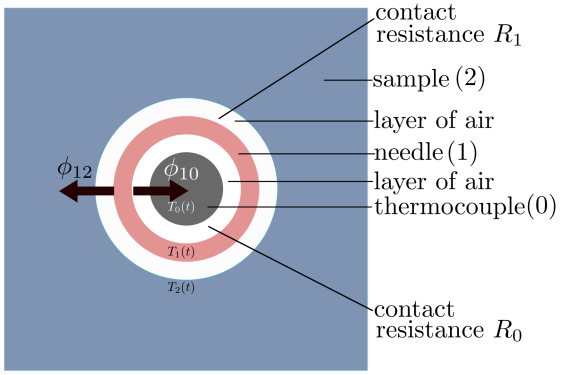



**Figure 3.7** – Schematic cross section of the hollow needle probe. The subscripts "0", "1" and "2" refer to the thermocouple, the needle and the sample, respectively.

According to Fig. 3.7, in the following description we use the subscripts "0", "1" and "2" to refer to the thermocouple, the needle and the sample, respectively.

The device is placed in a Binder$^{TM}$ KBF 115 thermostatic chamber in order to maintain the system at a controlled temperature. The thermostatic chamber also guarantee a constant initial temperature $T(t = 0)$ in the whole system, i.e. $T_0(0) = T_1(0) = T_2(0)$, being the initial temperatures of the thermocouple, the needle and the sample, respectively. We assume uniform temperature field in the needle, $T_1(t)$, and in the thermocouple,

$T_0(t)$, since they are very thin. Moreover, since contacts at interface 1-2, i.e. needle-sample, and at the interface 1-0, i.e. needle-thermocouple, are not perfect, also the thermal contact resistances $R_1$ and $R_0$ (see Fig. 3.7) have to be taken into account. Finally, due to the long length of the cavity, we consider an unidirectional dependence of parameters at the center of the cavity.

As the needle is heated, the total heat flow rate $\phi$ due to Joule effect can be split in two components, i.e. $\phi = \phi_{10} + \phi_{12}$ where $\phi_{12}$ is the heat transferred to the material and $\phi_{10}$ the heat transferred to the thermocouple. Heating the needle also induces transient variations in temperature within the whole system. Thermal properties of PEG can be obtained by considering the heat equation (conductive regime) in two domains assorted with boundary conditions. For this purpose, we use the quadrupole formalism proposed by Maillet *et al.* [31].

The first domain is bounded by the outer surface of the needle ($r_1 = r_e(\approx r_i)$) and a surface of the material sample ($r_2 \to \infty$). Following the method proposed by Maillet [31], the thermal quadrupole formalism writes :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \Phi_{12} \end{bmatrix} = [M1][M2] \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_1 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & R_1 \\ C_1 p & 1 + R_1 C_1 p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_2 \\ \frac{\theta_2}{Z} \end{bmatrix} \tag{3.8}$$

with :
$\theta_1 = \mathcal{L}(T_1(t) - T_1(0))$ being the Laplace transform of the needle temperature variation $[T_1(t) - T_1(0)]$,
$\theta_2 = \mathcal{L}(T_2(t) - T_2(0))$ the Laplace transform of the material temperature variation at the interface needle/material $[T_2(t) - T_2(0)]$,
$\Phi_{12} = \mathcal{L}(\phi_{12})$ the Laplace transform of $\phi_{12}$,
$M1$ the quadrupolar matrix representing the needle as a pure capacity $C_1$,
$M2$ the quadrupolar matrix representing the contact resistance at the interface 1-2,
$p$ the Laplace parameter ($\mathrm{s}^{-1}$),
$R_1$ the thermal contact resistance per unit of length at the interface 1-2 ($\mathrm{m\,K\,W^{-1}}$), and

$$C_1 = \pi(r_e^2 - r_i^2)\rho_1 c_1, \tag{3.9}$$

$$Z = \frac{K_0(qr_e)}{2\pi\lambda q r_e K_1(qr_e)}, \tag{3.10}$$

$$q = \sqrt{p/a} \tag{3.11}$$

where $\rho_1$ is the density of the needle ($\mathrm{kg\,m^{-3}}$), $c_1$ the specific heat of the needle ($\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$), $a$ the thermal diffusivity of the sample ($\mathrm{m^2\,s^{-1}}$), and $\lambda$ the thermal conductivity of the sample ($\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$).

Similarly, we consider a second domain that is bounded by the thermocouple $r_0 = 0(\approx r_t)$ and the inner needle surface $r_1 = r_i(\approx r_e)$. The quadrupole formalism leads to :

$$\begin{bmatrix} \theta_1 \\ \Phi_{10} \end{bmatrix} = [M3][M4] \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & R_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ C_0 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + R_0 C_0 p & R_0 \\ C_0 p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{3.12}$$

with :
$\theta_0 = \mathcal{L}(T_0(t) - T_0(0))$ being the Laplace transform of the thermocouple temperature variation $[T_1(t) - T_1(0)]$,
$\Phi_{10} = \mathcal{L}(\phi_{10})$ the Laplace transform of the heat flow rate $\phi_{10}$,
$M3$ the quadrupolar matrix representing the contact resistance at the interface 0-1,
$M4$ the quadrupolar matrix representing the thermocouple as a pure capacity $C_0$,
$R_0$ the thermal contact resistance per unit length between the thermocouple and the needle ($\mathrm{m\,K\,W^{-1}}$), and

$$C_0 = \pi r_t^2 \rho_0 c_0 \tag{3.13}$$

where $\rho_0$ is the density of the thermocouple ($\mathrm{kg\,m^{-3}}$) and $c_0$ the specific heat of the thermocouple ($\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$).

From Eq.(3.8) we deduce :

$$\theta_1 = \left(1 + \frac{R_1}{Z}\right) \theta_2, \tag{3.14}$$

$$\Phi_{12} = \left(C_1 p + \frac{1 + R_1 C_1 p}{Z}\right) \theta_2 = \left(C_1 p + \frac{1 + R_1 C_1 p}{Z}\right) \frac{\theta_1}{1 + \dfrac{R_1}{Z}}. \tag{3.15}$$

From Eq.(3.12) we deduce :

$$\theta_1 = (1 + R_0\, C_0\, p)\, \theta_0, \tag{3.16}$$

$$\Phi_{10} = C_0\, p\, \theta_0 = \frac{C_0\, p}{1 + R_0\, C_0\, p}\, \theta_1. \tag{3.17}$$

The Laplace transform of the total heat flow rate $\phi$ writes :

$$\mathcal{L}(\phi) = \frac{\phi}{p} = \Phi_{12} + \Phi_{10} = \left(\frac{Z C_1 p + 1 + R_1 C_1 p}{Z + R_1} + \frac{C_0 p}{1 + R_0 C_0 p}\right) \theta_1, \tag{3.18}$$

and by substituting Eq.(3.16) into Eq.(3.18) we obtain

$$\theta_0 = \frac{\phi}{p} \frac{Z + R_1}{(Z + R_1)[(C_0 + C_1)p + R_0 C_0 C_1 p^2] + 1 + R_0 C_0 p}. \tag{3.19}$$

At long time ($p \to 0$), the above equations simplify to :

$$\theta_0 = \frac{\phi}{p}(Z + R_1), \tag{3.20}$$

$$K_0(qr_e) = -\ln\left(\frac{qr_e}{2}\right) - \gamma, \tag{3.21}$$

$$K_1(qr_e) = \frac{1}{qr_e}, \tag{3.22}$$

$$\theta_0(p) = \frac{\phi}{p}\left[-\frac{\ln\left((qr_e/2)\right)}{2\pi\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi\lambda} + R_1\right] \tag{3.23}$$

$$\theta_0(p) = \frac{\phi}{p}\left[-\frac{\ln(p)}{4\pi\lambda} - \frac{\ln\left(r_e/(2\sqrt{a})\right)}{2\pi\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi\lambda} + R_1\right]. \tag{3.24}$$

By performing the inverse Laplace transform, we obtain :

$$T_0(t) = \phi\left[\frac{\ln(t)}{4\pi\lambda} + \frac{\gamma}{4\pi\lambda} - \frac{\ln\left(r_e/(2\sqrt{a})\right)}{2\pi\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi\lambda} + R_1\right], \tag{3.25}$$

and finally

$$T_0(t) = \frac{\phi}{4\pi\lambda}\ln(t) + \phi\left(\frac{-\gamma}{4\pi\lambda} - \frac{\ln\left(r_e/(2\sqrt{a})\right)}{2\pi\lambda} + R_1\right). \tag{3.26}$$

Equation (3.26) highlights a logarithm dependence of $T_0$ with time that becomes the dominant term at long time. This equation is valid only if the regime remains conductive and the medium is infinite. Hence, we can write :

$$T_0(t) = D_1 + D_2 \times \ln(t) \tag{3.27}$$

with $D_1$ and $D_2$ being two constants which depend on the material's thermal conductivity $\lambda$. Temperature measurements allow us to identify these two parameters by minimizing $S = \sum_{t_d}^{t_f}(T_{\exp}(t) - T_0(t))^2$ on a time interval $[t_d,t_f]$, where $T_{\exp}$ is the experimental temperature measured by the thermocouple and $T_0$ the temperature obtained from Eq. (3.27). The thermal conductivity is finally obtained by evaluating the following equation :

$$\lambda = \frac{\phi}{4\pi D_2}. \tag{3.28}$$

At a given temperature, the experiments are repeated three times and the final value of conductivity is taken as the mean of these experiments. The maximum variation of $\lambda$ obtained in this way is 0.01 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$.

#### 3.2.2.4 Specific heat capacity and latent heat

The specific heat capacity $c_p$ as well as the latent heat of the material are obtained using a Setaram µdSc3 differential calorimeter.

The protocol consists in applying temperature variations to the sample (sample mass about 200 - 300 mg) and in measuring simultaneously the heat transfer over time. In this present study, temperature variations are generated either through ramps of different rates of cooling/heating (1 K $min^{-1}$, 0.5 K $min^{-1}$, 0.2 K $min^{-1}$) or through temperature steps that lead to quasi-steady thermal conditions. In the latter case, steps last long enough in order to recover the steady state, i.e. no more heat flux between the sample and the device. In our experiments, this corresponds to a minimum of 1 hour up to 2 hours per temperature step. Increments between temperature steps are set to 1 K when phase change occurs, i.e. between 283.15 K and 303.15 K, to gain accuracy in evaluating the effective $c_p(T)$. Outside this temperature range, the increment is 2 K. The increment between two successive steps is obtained by applying a temperature ramp of 0.2 K $min^{-1}$.

Long steps or slow temperature variations have the advantage to avoid or at least to minimize undercooling effects. Reversibility of results are tested performing the entire protocol both increasing and decreasing the temperature. The effective heat capacity is deduced from the heat transferred to the sample after each temperature variation. At the phase transition, the equivalent $c_p$ varies strongly due to the addition of latent heat to sensible heat. The latent heat is therefore estimated by subtracting the sensible heat obtained for the liquid or solid phase from the total heat measured at the phase change.

### 3.2.3 Results

#### 3.2.3.1 Density

**Liquid phase** Density measurements of PEG 600 are presented in Fig. 3.8 in the temperature range of [294.15, 373.15] K. Measurements have been performed by cooling the sample in order to avoid any issues related with the formation of bubbles (that occurs when the material is heated over a large temperature range) or with the presence of a mushy phase at the beginning of the analysis, i.e. around 294.15 K. This precaution enables to obtain reproducible density values under our experimental conditions.

Our experimental values are summarized in Fig. 3.8 together with values currently present in literature [20, 17, 18]. We observe a very good agreement between our results and literature (see also Table 3.4 where deviations are shown). Our results are found within a maximum difference of 1% from those reported in the above cited studies. Our results can be fitted by a linear model (continuous line in Fig. 3.8) as follows :

$$\rho(T) = p_1 \times T + p_2 \quad (\mathrm{g\,cm^{-3}}), \tag{3.29}$$

with $p_1 = -0.00081643$ g $cm^{-3}$ $K^{-1}$, $p_2$=1.3652 g $cm^{-3}$ and $T$ the temperature in K. The

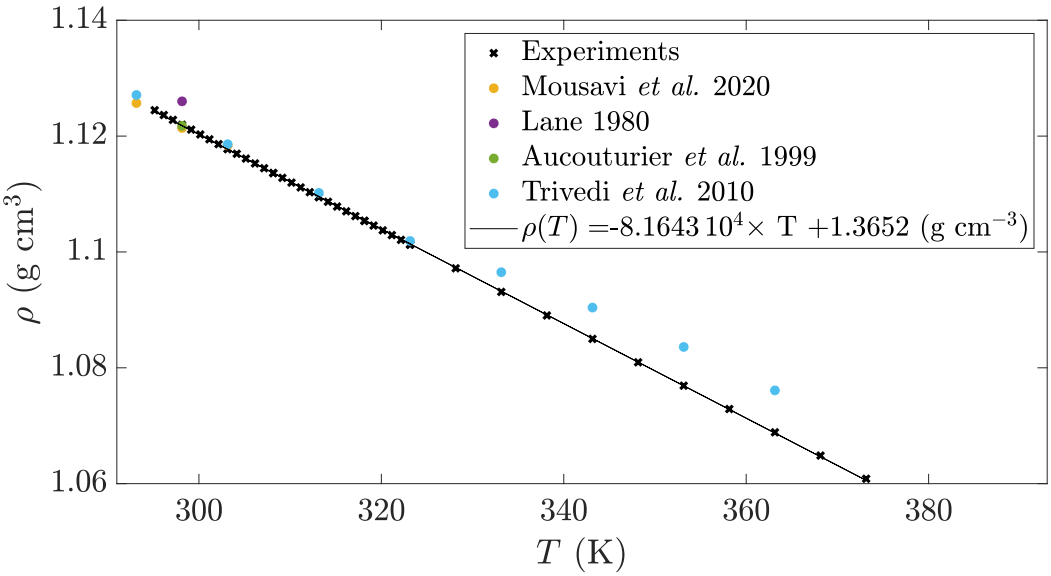



**FIGURE 3.8** – Density $\rho$ of PEG 600 as a function of temperature $T$ at the pressure $P$=1.007 bar.[a]

[a] Standard uncertainties u are u($P$)=0.018 bar, u($T$) = 0.01 K and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($\rho$) =$10^{-4}$ g cm$^{-3}$

intervals of the coefficients with 95% confidence bounds are $p_1$ =[-0.0008182, -0.0008147] and $p_2$ = [1.365, 1.366].

Furthermore, the thermal expansion coefficient $\beta$ can be evaluated according to Eq. (3.3). For instance, at P=1.007 bar, $T_{ref}$ = 298.15 K, we obtain $\rho_{ref}$ = 1.121956 g cm$^{-3}$ and $\beta$ = 7.28 × $10^{-4}$ K$^{-1}$ with an estimated combined expanded uncertainty Uc of Uc($\beta$) = 0.02×$10^{-4}$ K$^{-1}$ with 0.95 level of confidence (k ≈ 2).

**TABLE 3.4** – Comparison between some of our density measurements ($\rho$) of PEG 600 with values given in literature ($\rho_{\text{ref}}$) at the pressure $P$=1.007 bar [a] as function of temperature $T$

| $T$ (K) | $\rho$ (×) (g cm$^{-3}$) | $\rho_{\text{ref}}$ (∘) (g cm$^{-3}$) | Reference | Deviation (%) |
|---|---|---|---|---|
| 298.15 | 1.12196 | 1.126 | Lane 1980 [21] | 0.36 |
| | | 1.1214 | Mousavi *et al.* 2020 [20] | 0.05 |
| | | 1.12177 | Aucouturir *et al.* 1999 [17] | 0.02 |
| 303.15 | 1.11776 | 1.1184 | Mousavi *et al.* 2020 [20] | 0.06 |
| | | 1.1186 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.07 |
| 313.15 | 1.10947 | 1.1102 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.07 |
| 323.15 | 1.10126 | 1.1019 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.06 |
| 333.15 | 1.09310 | 1.0965 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.31 |
| 343.15 | 1.08499 | 1.0904 | Trivedi *et al.* 2010[18] | 0.50 |
| 353.15 | 1.07691 | 1.0836 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.62 |
| 363.15 | 1.06886 | 1.0761 | Trivedi *et al.* 2010 [18] | 0.67 |

[a] Standard uncertainties u are u($P$)=0.018 bar, u($T$) = 0.01 K and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($\rho$) =$10^{-4}$ g cm$^{-3}$

**Solid phase** The density of PEG 600 in solid phase is obtained using the pycnometer described in section 3.2.2.2. A material sample of around 150 g is placed in the upper cavity of the pycnometer. The latter is left inside the thermostatic chamber for 24 hours at temperature of 273.75 K. This is done before performing any measurement in order to ensure the complete solidification of the sample. Density measurements are afterward carried out at the same temperature of 273.75 K by keeping the pycnometer with the solid sample inside the thermostatic chamber for the entire duration of the experiment. Two sets of pressure measurements are performed in each of which the measurements are repeated 4 times (see Table 3.5). After the first set of measurement, the sample is removed from the device and melted. The protocol is then performed again for the second set.

For the range of PEG volume involved in our experiments, the error of measurements is found smaller than 5%. This value is obtained using a stainless steel sample with a known volume of $3.92 \times 10^{-5}$ m$^3$. The volume measured with the pycnometer led to $V_{sample} = 3.82 \times 10^{-5}$ m$^3$, i.e. within 2.6 % difference with the real value.

**Table 3.5** – Pressure measurements performed for one sample of PEG 600 at 273.75 K.[a]

| First set | | | Second set | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ | $P_i$ (bar) | $P_f$ (bar) | $P_f/P_i$ |
| 3.317 | 1.816 | 54.7 % | 3.555 | 1.943 | 54.6 % |
| 3.266 | 1.788 | 54.7 % | 3.365 | 1.851 | 54.7 % |
| 3.415 | 1.869 | 54.7 % | 3.296 | 1.807 | 55.0 % |
| 3.548 | 1.938 | 54.6 % | 3.399 | 1.861 | 54.8 % |

[a] Standard uncertainties u are u($T$)=0.1 K, u($P_i$) = 0.002 bar, u($P_f$) = 0.002 bar, and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($P_f/P_i$) = 0.2% with 0.95 level of confidence (k≈2).

The density of PEG 600 in solid phase is evaluated to $\rho = 1510 \pm 23$ kg m$^{-3}$ at 273.75 K, value that is quite different from the one obtained for the liquid phase. This is not surprising as it is correlated to the large variation in volume occurring during solidification.

### 3.2.3.2 Thermal conductivity

**Liquid phase - Steady hot tube method** As above mentioned in section 3.2.2.3, the steady hot tube method is relevant only in the liquid phase as it requires good thermal contacts between the sample and the tubes surfaces. Since the device is filled with PEG 600 in liquid phase, the largest decrease in volume that leads to thermal resistances at interfaces is observed at the liquid-to-solid transition. At temperature below 293.15 K results are indeed no longer reproducible. For higher temperatures, however, surface contact resistances can be assumed to be negligible. Measurements are performed at steady state. Results obtained with this device are presented in Fig. 3.9 ('+' symbols) as a function of the mean temperature between the two thermocouples, i.e. $\bar{T} = T = (T_1 + T_2)/2$. Additional values of thermal conductivity given by Lane [21] and values from a data sheet provided by Dynalene [32] are also displayed in Fig. 3.9 for comparison. In our experiments the temperature variation $\Delta T = T_2 - T_1$ does not exceed 3 K through the annular

region of the device, i.e. between $r_1$ and $r_2$. In the range of the tested temperatures, we observe a slight temperature dependence of $\lambda$. These measurements are complemented by those obtained by using the hot needle method.

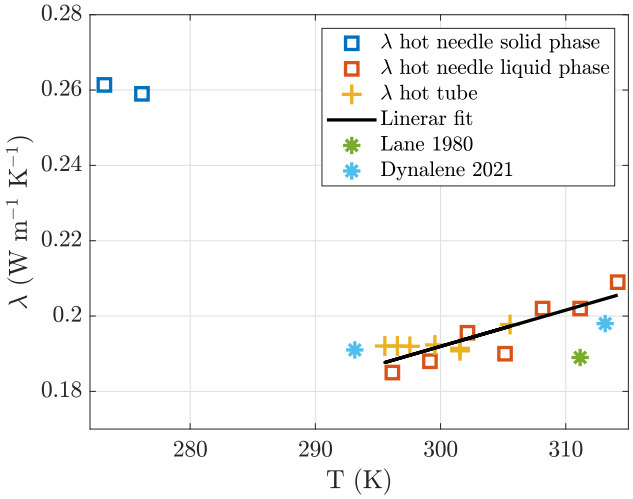
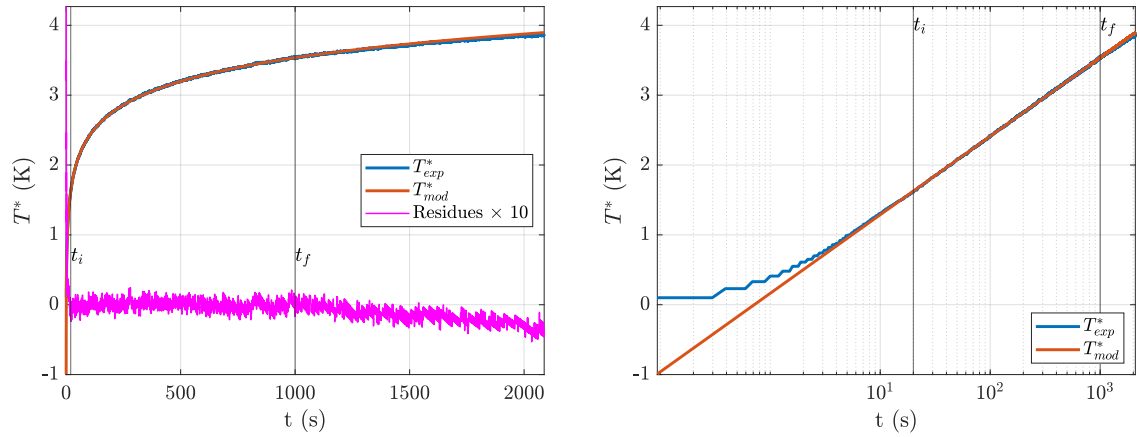



**FIGURE 3.9** – Thermal conductivity results for liquid phase and solid phases at the pressure $P$=1.007 bar[a]. The temperature $T$ refers (i) to the mean temperature between thermocouples $T = \bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ in the case of the hot tube method and (ii) to the temperature in the thermostatic enclosure in the case of the hot needle method.

[a] Standard uncertainties u are u($P$)= 0.018 bar, u($T$) = 0.1 K, u($I$) = 0.1 A, and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($\lambda$) = 0.01 W $m^{-1}$ K$^{-1}$ with 0.95 level of confidence (k≈2) for hot tube method from eq. (3.5) and eq. (3.28)

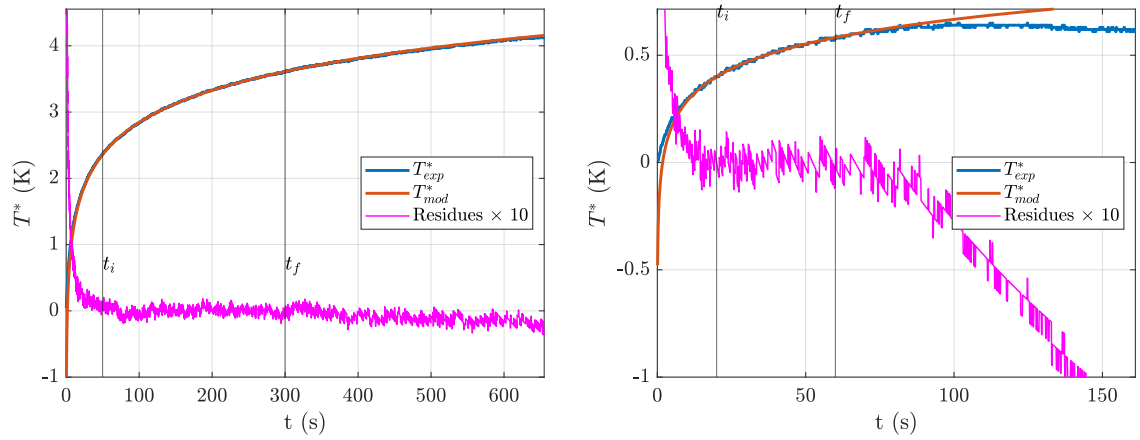
**Solid and liquid phases - Hot needle method** The measurements are carried out with the needle probe described previously in Section 3.2.2.3. The estimation of the thermal conductivity $\lambda$ is obtained assuming : (i) conductive regime in the vicinity of the needle, (ii) an infinite medium and (iii) $T_0(t) \propto \ln(t)$ at long time. The time interval $[t_i, t_f]$, in which the latter condition is satisfied, is determined empirically when the difference between experiments and the model is close to zero (see the discussion below about residuals).

Thermal conductivity values in the solid phase are obtained placing the device in the temperature controlled binder. An example of temperature measurement ($T^* = T_0(t) - T_0(0)$) is plotted in Fig. 3.10 as a function of time. In the same figure we also display temperature values estimated by the model given by Eq. (3.27). Residuals multiplied by 10 times are also plotted in order to highlight the differences between measurements and the model. For each set of experiments, we determine the time interval $[t_i, t_f]$ along which residuals are perfectly flat and centered on zero, i.e. the time interval in which our model is consistent. This interval is bounded by vertical lines in Figs. 3.10 and 3.11. In the case presented in Fig. 3.10, the estimation time interval is [20, 1000] s. The divergence of the residuals after 1000 s indicates the limit of validity of the infinite medium assumption. Following Eq. (3.27), we evaluate $D_2$ within the estimation interval as the slope of the temperature variation with time in semi-log scale (Fig. 3.10b).




**(a)** Linear scale **(b)** Semi-log scale

**FIGURE 3.10** – Time evolution of experimental ($T^*_{\text{exp}}$, in blue) and simulated ($T^*_{\text{mod}}$, in red) temperature difference $T^*$ between the hot needle and the thermostatic enclosure set at 276.15 K and P=1.007 bar. The red curve is obtained with the simplified model from Eq. (3.27). Magenta curve in (a) displays the residues $S$ between $T_{\text{exp}}$ and $T_{\text{mod}}$ multiplied by 10 times.




**(a)** 299.15 K **(b)** 314.15 K

**FIGURE 3.11** – Time evolution of experimental ($T^*_{\text{exp}}$, in blue) and simulated ($T^*_{\text{mod}}$, in red) temperature difference $T^*$ between the hot needle and the thermostatic enclosure set at P=1.007 bar and 299.15 K (a) and 314.15 K (b). The red curve is obtained with the simplified model from Eq. (3.27). Magenta curves display the residues between $T^*_{\text{exp}}$ and $T^*_{\text{mod}}$ multiplied by 10 times.

The model also applies to the liquid phase only if convection does not occur. For this reason, we have also performed some measurements above 293.15 K. We show them in Fig. 3.11, where experimental and simulated temperature variations are displayed as a function of time. The same conditions described above are assumed and residuals are again plotted multiplied by 10 times. Figure 3.11 corresponds to two different temperatures imposed in the chamber, i.e. 299.15 K and 314.15 K. The estimation interval was adjusted to [50, 300] s for the measurement at 299.15 K and to [20, 60] s for the measurement at

314.15 K. The residuals are found flat and centered on zero over these intervals. In the case of 314.15 K, the divergence of the residuals after 60 s is explained by the occurrence of convection around the needle. The higher the temperature is, the earlier this phenomenon appears. For instance, convection is not observed before 300 s for the case at 299.15 K.

Figure 3.9 summarizes all the thermal conductivity measurements as a function of temperature carried out for PEG 600. In liquid phase, values obtained via the needle method (squares) are consistent with the ones obtained using the hot tube method. The thermal conductivity in liquid phase shows a slight increase with increasing temperature following a linear variation : $\lambda(T) = 9.61 \times 10^{-4}\,T - 9.66 \times 10^{-2}$, with $\lambda$ in $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ and temperature $T$ in K. The intervals of the coefficients with 95% confidence bounds are $p_1$ = [0.0006076, 0.001316] and $p_2$ = [-0.2037, 0.01055].

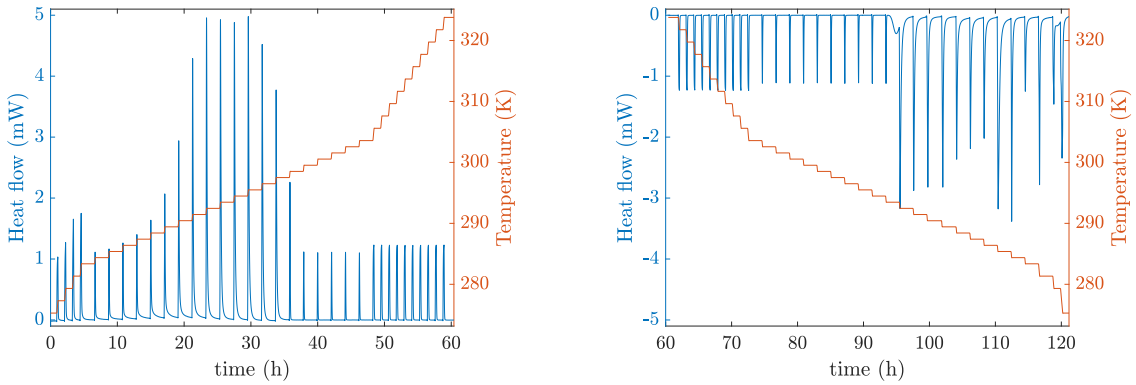
Our results are also very close to those provided by Dynalene (see the data sheet in [32]), i.e. $\lambda = 0.191$ $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ at 293.15 K and $\lambda = 0.198$ $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ at 313.15 K. A good agreement is also found with values published by Lane [21], who obtained $\lambda = 0.189$ $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ at 311.00 K and $\lambda = 0.187$ $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ at 340.15 K.

In solid phase, the value of conductivity measured at 273.15 K and 276.15 K does not vary much, leading for this temperature interval to $\lambda_s \approx 0.260$ $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$. This value is close to the one proposed by Kou et al [16] for PEG 1000, i.e. 0.29 $\pm$0.05 $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$. In our experiments, for an enclosure temperature of 279.15 K, the temperature near the needle is around 283.00 K and the material starts to melt. For this reason, it is difficult to obtain $\lambda$ of PEG 600 in solid phase above 276.15 K. The gap between 276.15 K and 293.15 K in terms of thermal conductivity (Fig. 3.9) is explained by the occurrence of the phase transition.

To summarize, our measurements provide values of thermal conductivity in each liquid and solid phase. An effective value of $\lambda$ in solid phase can be measured in the temperature range [276.15, 293.15] K. However we think that a careful investigation of the material structure at the phase transition would be more relevant. This aspect is beyond the scope of this present article but it will be investigated in the near future.

#### 3.2.3.3 Specific heat capacity and latent heat

Raw data obtained by differential scanning calorimetry are presented in Fig. 3.12 for the case of imposed temperature steps (in red). The figure displays the amount of heat flux (in blue) transferred between the PCM sample and the calorimeter. Each increment of temperature leads to a peak in terms of heat exchanged. The latter goes back to zero as soon as the thermal equilibrium is reached. Given this experimental protocol, the effective heat capacity $c_p$ is deduced by integrating the heat flux over the duration of a step (including the increment) and dividing it by the mass of the sample $m$ and the temperature increment.




**(a)** Melting (endothermic process) **(b)** Solidification (exothermic process)

**FIGURE 3.12** – Heat flow rate measured from DSC (in blue) and imposed temperature steps (in red) as a function of time. (a) Melting of PEG 600 for increasing temperature steps (endothermic process). (b) Solidification of PEG 600 for decreasing temperature steps (exothermic process)[a] at the pressure $P$=1.007 bar.
[a] Standard uncertainties u are u($P$)=0.018 bar, u(Heat flow) = 0.01 mW and u($T$)=0.01K.

On the other hand, if the protocol involves temperature ramps, i.e. continuous temperature variations with time, we directly determine the effective $c_p$ from the measured heat flux $\phi$ according to

$$\phi = m c_p \frac{dT}{dt}, \tag{3.30}$$

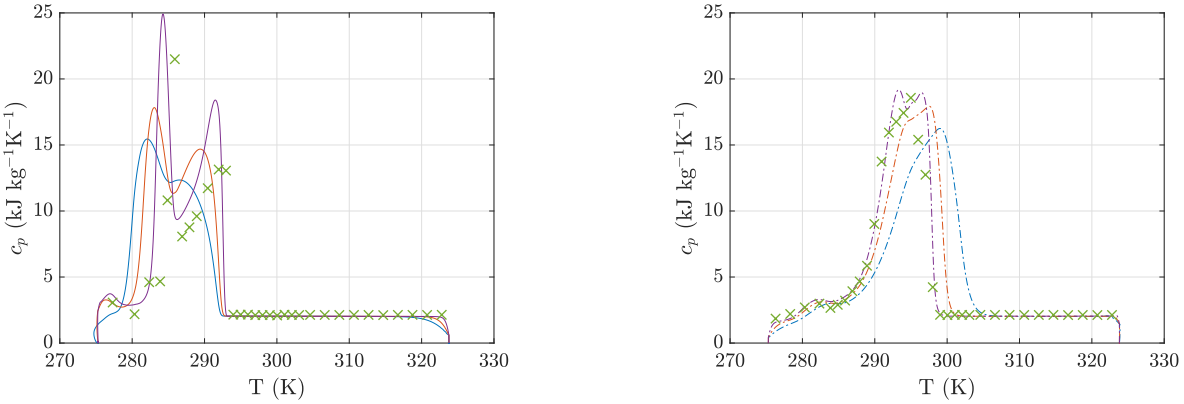
where the temperature variations rate $\frac{dT}{dt}$ is constant and imposed by the ramp. We deduce then :

$$c_p = \frac{\phi}{m}\left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1}. \tag{3.31}$$

The resulting values of effective $c_p$ are shown in Fig. 3.13 as a function of temperature. Similar trends are observed between the two protocols. When the material is liquid, i.e. for large temperature values (above 298.15 K) and at pressure P=1020 $\pm$ 0.018 bar, we obtain a quasi constant heat capacity $c_p = 2.13 \pm 0.05$ kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$ (corresponding to $1278 \pm 30$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$). This value is recovered in the liquid phase for both cooling and heating experiments.

Similarly, when the material is solid, i.e. for low temperature values (below 283 K) and P=1.020 $\pm$ 0.018 bar, we obtain $c_p = 2.74 \pm 0.05$ kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$ (corresponding to $1644 \pm 30$ J K$^{-1}$ mol$^{-1}$).

In the temperature range where the phase transition occurs (i.e. solidification in Fig. 3.13a and melting in Fig. 3.13b), variations in the evaluated $c_p$ are due to the competition between the kinetics of the phase change process and the rate of temperature variations. This competition leads to a temperature hysteresis during solidification that corresponds to undercooling effects. This latter phenomena decreases for slow temperature variations. In the case of imposed temperature steps, the melting of PEG 600 is observed between 283.15 K and 295.15 K, while its solidification occurs between 293.15 K and 283.15 K.




**(a)** Solidification (exothermal transformation) **(b)** Melting (endothermal transformation)

**FIGURE 3.13** – Effective $c_p(T)$ evaluated during (a) the solidification process and (b) the melting process, for temperature variations of 1 K min$^{-1}$ (blue lines), 0.5 K min$^{-1}$ (red lines), 0.2 K min$^{-1}$ (purple lines) and temperature steps (green crosses) at P=1.007 bar [a]
[a] Standard uncertainties u are u(P)=0.018 bar, u(Heat flow)=0.01 mW, u($T$) = 0.01 K, u($m$)= 0.01 mg and the combined expanded uncertainty Uc is Uc($c_p$) = 0.05 kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$ with 0.95 level of confidence (k≈ 2)

Further differences between melting and freezing processes can be highlighted. Indeed, two distinct local maxima are observed during solidification as the temperature decreases (Fig. 3.13a). These extrema are always obtained for similar temperature values when the adopted cooling protocol lasts long enough. Here, extrema correspond to exothermal transformations correlated to structural modifications that occur during the crystallization [22, 23]. Whatever the protocol used, the integration of only the part due to the phase transition in the effective heat capacity leads to a latent heat of $130 \pm 0.55$ kJ kg$^{-1}$. Reciprocally, at least one extremum value in terms of $c_p$ is also obtained for the melting process (Fig. 3.13b). When the heating process is long enough (0.2 K min$^{-1}$), two local peaks are observed but their amplitudes are smaller than in the case of the solidification process. These multiple peaks are observed also in other studies that attribute them to microstructural variations, i.e. crystals with different thickness due to variations in folds number in the polymer chain [33] or due to the evolution of the lamellar microstructure during the phase change [34]. The latent heat is evaluated as before and values obtained from different protocols converge to $127 \pm 0.55$ kJ kg$^{-1}$. The latter is close to what obtained for the solidification process. Furthermore, our values are in very good agreement with the one proposed by Lane [21], i.e. 127.2 kJ kg$^{-1}$. According to Pielichowski & Flejtuch [25], the latent heat of melting of 100% crystalline polymer is 196.8 kJ kg$^{-1}$. Compared with this latter value, PEG 600 should correspond to a degree of crystallinity of 64.5%. Indeed, low molecular weight polymers are known to have higher segmental mobility, thus reducing the formation of the crystalline phase (geometric alignment), as observed for PEG at different molecular weight [16, 25].

### 3.2.4 Conclusion

In this study we report the thermal properties of polyethylene glycol 600 (PEG 600). The density in liquid phase has been measured in the temperature range [298.15, 373.15] K. Given the small temperature increments used, we have been able to provide a fit for the temperature-dependent density of liquid PEG 600. The latter allows to determine the coefficient of thermal volume expansion with a good accuracy. The density of PEG 600 in solid phase has been measured by using a pycnometer and it results in $\rho = 1510\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$ at 273.75 K. The variation of density between the two phases highlights a quite large volume shrinkage of the material during solidification. This can have a drastic consequence on thermal contacts at interfaces and hence a strong impact in the usability of this PCM in thermal energy storage systems.

The thermal conductivity $\lambda$ has been investigated with two different methods. Results for the liquid phase show a slight linear increase of $\lambda$ with increasing temperature, while for the solid phase we find $\lambda_s \approx 0.260\ \mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ within the investigated temperature range.

Effective heat capacity and heat transfer have been described and quantified by DSC measurements. Far from the phase transition, we obtain a constant specific heat capacity for both solid and liquid phase. The phase transition occurs between 283.15 K and 298.15 K, depending whether the sample is cooled or heated. Undercooling effects are responsible for the hysteresis in phase change temperature, however they decrease when the cooling rate is decreased. For the different protocols tested in DSC, we obtain a similar value for the latent heat, i.e. $130\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$. Furthermore, during the solidification process we observe several exothermic peaks that highlight reorganizations of aggregates and/or crystals in the internal structure of PEG 600. This latter aspect is beyond the scope of this study. However, since explanations on PEG crystallization are still controversial in literature, a proper investigation at small scales of this process will be a fundamental part of our future work.

# Bibliography

[1] A. Azri, M. Privat, Y. Grohens, and T. Aubry. Linear rheological properties of low molecular weight polyethylene glycol solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393 :104–108, 2013.

[2] M. C. M. Sequeira, H. M. N. T. Avelino, F. J. P. Caetano, and João M. N. A. Fareleira. Viscosity and density measurements of poly(ethyleneglycol) 200 and poly(ethyleneglycol) 600 at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 68(1) :64–72, 2023. Publisher : American Chemical Society.

[3] M. Kobayashi, T. Koide, and S.-H. Hyon. Tribological characteristics of polyethylene

glycol (PEG) as a lubricant for wear resistance of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in artificial knee join. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 38 :33–38, 2014.

[4] KB. Bjugstad, DE. Redmond Jr, KJ. Lampe, DS. Kern, JR. Sladek Jr, and MJ. Mahoney. Biocompatibility of PEG-based hydrogels in primate brain. *Cell Transplantation*, 17(4) :409–415, 2008.

[5] A. K. Jain, A. K. Goyal, N. Mishra, B. Vaidya, S. Mangal, and S. P. Vyas. PEG–PLA–PEG block copolymeric nanoparticles for oral immunization against hepatitis B. *International Journal of Pharmaceutics*, 387(1-2) :253–262, 2010.

[6] SR. M. Mousavi Baygi and SM. Sadrameli. Thermal management of photovoltaic solar cells using polyethylene glycol 1000 (PEG1000) as a phase change material. *Thermal Science and Engineering Progress*, 5 :405–411, 2018.

[7] FA. Hamad, E. Egelle, K. Cummings, and P. Russell. Investigation of the melting process of polyethylene glycol 1500 (PEG 1500) in a rectagular enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 114 :1234–1247, 2017.

[8] J. Wang, M. Yang, Y. Lu, Z. Jin, L. Tan, H. Gao, S. Fan, W. Dong, and G. Wang. Surface functionalization engineering driven crystallization behavior of polyethylene glycol confined in mesoporous silica for shape-stabilized phase change materials. *Nano Energy*, 19 :78–87, 2016.

[9] J. Yang, E. Zhang, X. Li, J. Zhang, Y.and Qu, and Z.-Z. Yu. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. *Carbon*, 98 :50–57, 2016.

[10] J. Jin, F. Lin, R. Liu, T. Xiao, J. Zheng, G. Qian, H. Liu, and P. Wen. Preparation and thermal properties of mineral-supported polyethylene glycol as form-stable composite phase change materials (CPCMs) used in asphalt pavements. *Scientific Reports*, 7(1) :1–10, 2017.

[11] Y. Zhou, X. Liu, D. Sheng, C. Lin, F. Ji, L. Dong, S. Xu, H. Wu, and Y. Yang. Graphene oxide/polyurethane-based solid–solid phase change materials with enhanced mechanical properties. *Thermochimica Acta*, 658 :38–46, 2017.

[12] A. Sharma, V. V. Tyagi, CR. Chen, and D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2) :318–345, 2009.

[13] B. Zalba, J. M. Marın, L. F. Cabeza, and H. Mehling. Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3) :251–283, 2003.

[14] M. Firoozzadeh, A. H. Shiravi, and M. Shafiee. Experimental and analytical study on enhancing efficiency of the photovoltaic panels using Polyethylene-Glycol 600 (PEG 600) as a phase change material. *Iranian Journal of Energy and Environment*, 10 :23–32, March 2019.

[15] RVSR. Velraj, RV. Seeniraj, B. Hafner, C.n Faber, and K. Schwarzer. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65(3) :171–180, 1999.

[16] Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, and Q. Shi. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 128 :259–274, 2019.

[17] C. Aucouturier, G. Roux-Desgranges, and AH. Roux. Excess molar volumes and excess molar heat capacities of (polyethylene glycols+ water) at temperatures between T=278 K and T=328 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31(2) :289–300, 1999.

[18] S. Trivedi, C. Bhanot, and S. Pandey. Densities of poly(ethylene glycol)+ water over the temperature range (283.15 to 363.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(11) :1367–1371, 2010.

[19] A. Singh, R. Walvekar, M. Khalid, W. Y. Wong, and TCSM. Gupta. Thermophysical properties of glycerol and polyethylene glycol (PEG 600) based DES. *Journal of Molecular Liquids*, 252 :439–444, 2018.

[20] Z. Mousavi, M. Pirdashti, A. A. Rostami, and E.-N. Dragoi. Thermophysical properties analysis of poly (ethylene glycol) 600+ methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol binary liquid mixtures. *International Journal of Thermophysics*, 41(2) :1–26, 2020.

[21] G. A. Lane. Low temperature heat storage with phase change materials. *International Journal of Ambient Energy*, 1(3) :155–168, 1980.

[22] LY. Yang and TG. Smith. Melting and solidification behavior of blends of high density polyethylene with poly (butylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science*, 33(21) :1426–1430, 1993.

[23] A. Azri, P. Giamarchi, Y. Grohens, R. Olier, and M. Privat. Polyethylene glycol aggregates in water formed through hydrophobic helical structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 379(1) :14–19, 2012.

[24] B. Bogdanov, A. Vidts, E. Schacht, and H. Berghmans. Isothermal crystallization of poly ($\varepsilon$-caprolactone- ethylene glycol) block copolymers. *Macromolecules*, 32(3) :726–731, 1999.

[25] K. Pielichowski and K. Flejtuch. Differential scanning calorimetry studies on poly (ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 13(10-12) :690–696, 2002.

[26] D. D. Gray and A. Giorgini. The validity of the Boussinesq approximation for liquids and gases. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 19(5) :545–551, 1976.

[27] Y. Jannot and A. Degiovanni. *Thermal properties measurement of materials*. John Wiley & Sons, 2018.

[28] N. R. Sgreva, J. Noel, C. Metivier, P. Marchal, H. Chaynes, M. Isaiev, and Y. Jannot. Thermo-physical characterization of hexadecane during the solid/liquid phase change. *Thermochimica Acta*, pages 179 – 180, 2022.

[29] J. Huetz and J.-P. Petit. Notions de transfert thermique par convection, August 1990.

[30] A. I. Brown and S. M. Marco. *Introduction to heat transfer*. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 3d edition, 1958.

[31] D. Maillet, S. Andre, J. C. Batsale, A. Degiovanni, and C. Moyne. *Thermal quadrupoles : solving the heat equation through integral transforms*. Wiley-Blackwell, 2000.

[32] Dynalene Inc. PEG Series : Techincal data sheet, https ://www.dynalene.com/product-category/heat-transfer-fluids/polyethylene-glycol-heat-transfer-fluids/.

[33] B. Wunderlich. Macromolecular physics : Crystal nucleation. *Growth, Annealing*, 2, 1976.

[34] M. S. Lisowski, Q. Liu, J. Cho, J. Runt, F. Yeh, and B. S. Hsiao. Crystallization behavior of poly (ethylene oxide) and its blends using time-resolved wide-and small-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, 33(13) :4842–4849, 2000.

## 3.A.1 Annex - Estimation of the error due to steady-state contact resistances

During solidification, the density of the sample increases and $\rho_l < \rho_s$, with $\rho_l$ being the density of the liquid phase and $\rho_s$ the one of the solid phase. This results in a decrease in volume with temperature. In the hot tube device used to measure the thermal conductivity, this leads to an air/vacuum layer of thickness $\epsilon$ between the sample and the inner heating tube of radius $r_1$ (Fig. 3.5).

One can write :

$$\rho_l \pi (r_2^2 - r_1^2) = \rho_s \pi [r_2^2 - (r_1 + \epsilon)^2], \tag{3.32}$$

leading to

$$\epsilon = \left[ r_2^2 - \frac{\rho_l}{\rho_s}(r_2^2 - r_1^2) \right]^{0.5} - r_1.$$

The thermal resistance between the two tubes is :

$$R = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{r_2}{r_2 - r_1 - \epsilon}\right) + \frac{1}{2\pi\lambda_{air}} \ln\left(\frac{r_1 + \epsilon}{r_1}\right) = \frac{1}{2\pi\lambda_m} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right). \tag{3.33}$$

In this way, $\lambda_m$ is the measured value of the thermal conductivity while $\lambda$ is the real thermal conductivity of the solid sample. We deduce :

$$\lambda_m = \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \left[ \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{r_2}{r_2 - r_1 - \epsilon}\right) + \frac{1}{\lambda_{air}} \ln\left(\frac{r_1 + \epsilon}{r_1}\right) \right]^{-1}. \tag{3.34}$$

The radii values are $r_1 = 2.75$ mm ; $r_2 = 6$ mm. With an estimated value for the thermal conductivity in solid phase of $\lambda = 0.26\ \mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$, we can calculate the value $\lambda_m$ that we would have measured with the hot tube method. For $\rho_l/\rho_s$ =0.75, the calculation leads to $\lambda_m = 0.19\ \mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$, i.e. around 30% less than the actual value. For this reason, the steady-state hot tube device used in this study to measure $\lambda$ of liquid PEG 600 is unsuitable to retrieve $\lambda$ of the solid phase. For measurements of thermal conductivity of solid PCMs is therefore preferable to use a transient measurement device where contact resistances have no influence on estimating the conductivity.

# Deuxième partie

# Etude du changement de phase en configuration de Rayleigh-Bénard

# Chapitre 4

# Étude du changement de phase de l'hexadécane en configuration Rayleigh Bénard

Ce chapitre présente l'étude du changement de phase solide à liquide dans le cas d'un matériau pur (l'hexadécane) en conduction et en convection dans une configuration de Rayleigh-Bénard. Grâce aux mesures locales par IRM, nous présenterons le démarrage de la convection, les motifs obtenus et l'influence de la convection sur le front de fusion (topographie et vitesse). Une évaluation de l'énergie cinétique et des transferts thermiques en fonction de l'intensité de la convection est présentée afin de comprendre l'importance de la convection.

Ce chapitre a été publié dans International Journal of Heat and Mass Transfer :

Noel J, Metivier C, Becker S., Leclerc S. **Natural convection in phase change material : Experimental study**. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 183, Part A, February 2022, 122047

# Natural convection in phase change material : Experimental study

Justine Noel[1], Christel Métivier[1], Simon Becker[1], Sébastien Leclerc[1]
[1] *Université de Lorraine, LEMTA, CNRS, 54000 Nancy, France*

## Abstract

Natural convection in a melting material (hexadecane) is studied experimentally using Magnetic Resonance Imaging. This imaging technique allows to discriminate solid and liquid phases and to measure velocity vectors in the volume sample, even through/in opaque phases. Within our experimental conditions, the convection occurs above $Ra \approx 1430$. The thermo-convective flow affects the melting interface leading to higher liquid height in uprising flow and lower liquid height in downward flow regions. Our experiments show that (i) the transient evolution of the mean liquid height $\bar{h}$ is enhanced with convection since $\bar{h} \propto t^{0.8}$ ($\bar{h} \propto t^{\frac{1}{2-3\beta}}$ with $\beta = 1/4$), while $\bar{h} \propto t^{0.5}$ in the conductive regime similarly to the Stefan's problem ; (ii) the steady averaged liquid height $\bar{h}$ increases 4 times larger in the convective regime than in the conductive regime. In our experiments the range of A, ratio between the solid and liquid heights, is such as $A > 1.5$. Within this range of values we obtain convective pattern under the form of hexagons / polygons. As the melting boundary grows, we observe a decrease in the polygon number. The polygonal pattern is characterized by a constant dimensionless wavelength, *i.e.* $\lambda/\bar{h} \approx 2$, and thus a constant wavenumber around 3.1 similarly to the primary bifurcation in the classical Rayleigh-Bénard Convection (RBC). Heat transfer is evaluated via the Nusselt number $Nu$. Close to the onset of convection and above, our results highlight a scaling law $Nu \propto Ra^{\beta}$ with $\beta = 1/4$ similarly to the classical RBC. The kinetic energy $E_c$ is also evaluated via velocity measurements leading to $E_c/E_0 \propto Nu^4$ and therefore to $Re \propto Ra^{2\beta} \propto Ra^{1/2}$. Within the frame of our experiments, all scaling laws are converging to $\beta = 1/4$. They reflect clearly an increase in the convective intensity from both thermal and dynamical points of view.

## 4.1 Introduction

Because the issues of energy production, storage and consumption in our societies are nowadays of central importance, the use of Phase Change Materials (PCM) is experiencing a renewed interest. Their interest lies in the phase change occurrence. When the transformation is exothermic (e.g. liquid to solid), the PCM release the heat which is stored during the endothermic transformation (e.g. solid to liquid). In this respect, the latent heat involved during a phase change can be either stored or released. A larger amount of

energy - for a small temperature variation - is involved by latent heat than by sensible heat. In a context of energy storage, Phase Change Materials are widely studied since they can be used in a broad range of applications such as heat exchanger technologies, civil engineering, thermal body regulation via the integration of PCM in textiles, food storage during transportation, etc. The numerous applications associated to the PCM give them an outstanding potential. However, their low thermal conductivity does not lead to an efficient rate of heat transfer. For this reason, some studies focus on technological innovations in order to optimize the use of PCM. Without major technological developments, one 'simple' way to enhance heat transfer consists in performing the phase change with convection. Moreover, energy storage is not the only domain involving heat transfer and phase change as these mechanisms are widespread in both nature and industry [1]. One example is the melting of ice on Earth, which is of fundamental importance for life on our planet [2, 3, 4]. Furthermore, at these planetary scales, the dynamics of magmatic systems in the Earth crust for instance, is of utmost importance to understand geophysical phenomena. Among the numerous studies on the PCM, we can refer to Stefan's problems involving both phase change and a dynamical interface. These problems are generally well understood when conduction is the only heat transfer mechanism. Nevertheless, temperature gradients in the melting layer can lead to buoyancy driven flows, *i.e.* convective heat transport in the liquid depth.

Without any phase change, the archetypal configuration involving thermoconvective flows corresponds to a fluid layer heated from below, also called the Rayleigh-Bénard Convection (RBC). Since the experimental study of Bénard [5] and the theoretical one of Lord Rayleigh [6] more than a century ago, the Rayleigh-Bénard configuration has given rise to a large number of studies. For Newtonian fluids, several reviews are proposed in the literature [7, 8, 9].

Beyond the "classical" Rayleigh-Bénard Convection, considering convection with phase change makes the system more complex as the liquid layer evolves in time. In addition to the difficulty of dealing with the coupling between the thermodynamics and hydrodynamics, the stability of a transient system has to be addressed. To avoid this latter difficulty, Busse *et al.* [10] ; Davis *et al.*[11] and Dietsche & Müller [12] have considered a steady melting solid heated from below and cooled from above. This configuration can be defined by a steady background state leading to a static equilibrium solution in the conductive regime. Stationary state is obtained provided slow temperature variations at walls. Under these conditions, the stability analysis consists in perturbing a purely conductive liquid layer between two walls, the lower one being a perfect heat conductor. The upper boundary corresponds to the liquid-solid interface maintained at the melting temperature. Because the whole layer is cooled from above, a temperature gradient is induced in the solid layer. In this sense the solid layer can be viewed as an imperfect thermal conductor. Furthermore, the above mentioned studies consider different thermophysical properties in the liquid and solid phases, corresponding to realistic conditions. Within this framework, Davis *et al.* [11] highlight the effective Rayleigh number $Ra$ (based on the liquid height $h$) and the

ratio between the solid and mean liquid heights $A = h_s/\bar{h}$ as the main control parameters. At first order of a weakly non linear analysis, the authors indicate that critical $Ra$ values are obtained between 1493 for $A \geq O(1)$ and the well-known value 1708 when $A = 0$, due to the $Ra_c$ sensitivity with the upper thermal boundary conditions. At larger orders, they study the patterns competition between hexagons and rolls in the frame of small $A$ values, *i.e.* very thin solid phase layer. In the case $A = 0$, rolls are the preferred patterns. For a non zero $A(\ll 1)$ values, the solid phase layer involves an up-down asymmetry in the liquid layer leading to hexagonal patterns characterized by a subcritical bifurcation from the static to the convective solution as also obtained in the classical RBC subject to similar boundary conditions. Increasing $Ra$, rolls are found stable. There is a range of intermediate $Ra$ values for which hexagons and rolls are both stable. Still increasing $Ra$, hexagons become unstable and only rolls persist similarly to the classical Rayleigh-Bénard case as studied by Busse [13]. Davis *et al.* [11] and Dietsche *et al.* [12] have proposed an experimental study coupling Rayleigh-Bénard convection and melting/solidification in a single component material. In these papers, local optical observations were possible since the material used, the cyclohexane, is transparent. The frame of their experiments aimed at validating their theoretical results, *i.e.* for quite small $A$ values. Their experimental results allow to obtain the pattern stability diagram on the $(Ra, A)$-plane. In the range of their experiments, they show that hexagons are obtained for $A > 0.19$ and rolls are obtained when $A < 0.02$. Intermediate values of $A$ correspond to a mixed-patterns region.

A solid phase material maintained at the melting temperature, heated from below leads to an unsteady background state. As underlined by Vasil & Proctor [14], the inherent difficulty when dealing with a melting boundary lies in the feedback between the control parameters (or bifurcation parameter) and the dynamics of the system. In the case of large values of Stefan number $St$ - ratio between the latent heat and sensible heat - Vasil & Proctor [14] obtain separate time scales between the background state (slowly moving interface) and the growth rate of the perturbation. Under this assumption, they develop a perturbation analysis. The linearized analysis leads to a critical Rayleigh number of 1708 for an isothermal liquid-solid interface and an isothermal solid phase considered at the melting temperature. They show that a subcritical morphological instability can occur below the classical convective instability threshold. Indeed, a morphological mode can grow from $Ra = 1296$ and for fixed-flux at the liquid top boundary due to the melting. The weakly nonlinear expansion leads to amplitude equations with time-dependent coefficients. In a recent article, Favier *et al.* [15] do not neither find this threshold value, nor observe any morphological mode in the frame of their computations. According to the authors, this could be related to the numerical processing of the interface or to the very slow melting timescale that is difficult to capture in their simulations. However, Favier *et al.* show that the interface topography can have a strong influence on the onset of convection. Below criticality, a non-planar interface involves the growth of kinetic energy at any value of the effective Rayleigh number. Indeed, non-planar interface can lead to baroclinic flow whatever $Ra$ due to non-aligned pressure gradients and temperature gradients, these latter

being normal to the interface [16]. Thus, a small perturbation of the interface destabilizes the conductive base state. If the interface is rendered artificially planar by means of simulations, Favier *et al.* [15] find a critical Rayleigh value around 1710. In any case, when convection occurs, the buoyancy effects involve a distortion of the interface (see Fig. 4.1) characterized by higher liquid depth in upward fluid regions and reciprocally. The interplay between convection and the topography has led to several studies [17, 18, 19, 20, 21].

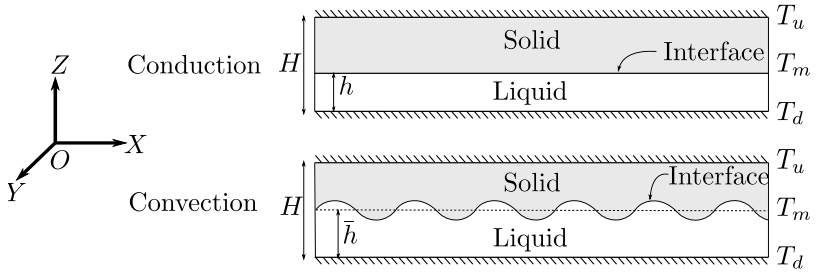



**Figure 4.1** – Sketch of a melting solid in conductive regime (above) and convective regime (below)

Smaller Stefan numbers leading to rapid background state evolution have been investigated numerically by Esfahani *et al.* [22]. The authors show that the smaller $St$ (or the larger the inverse of $St$ as defined in [22]), the more delayed the onset of convection is. We think that this is due to the competition between short melting timescales compared with longer timescales of the thermal diffusivity and convection close to the onset. In their article, Esfahani *et al.* [22] propose also scaling relations for the heat flux, via the Nusselt number.

Theoretical and numerical studies must be completed, or even validated by experiments. The main lock to lead experimental studies comes from the fact that materials are generally opaque in solid phase, making classical optical observations (e.g. Laser Induced Fluorescence LIF, Particle Image Velocimetry PIV) difficult. For this reason, almost all experimental studies concern global measurements such as heat flux at boundaries obtained via thermocouples or InfraRed (IR) thermography. Local temperature measurements are done via thermocouples within the PCM volume [23, 24, 25, 26, 27, 28]. Whenever possible, non-intrusive techniques have to be preferred. Furthermore, a clear understanding of the physical mechanisms at play cannot be achieved without local measurements. From our point of view, the most promising technique to satisfy these criteria is Magnetic Resonance Imaging (MRI). This technique has been used several times in the case of Rayleigh-Bénard Convection without any phase change, see for instance Gibbs *et al.* [29], Weis *et al.* [30], Darbouli *et al.* [31], Skuntz *et al.* [32]. To our knowledge, only Aussillous *et al.* [33] have used this imaging technique in a bidimensional case of a solidifying multicomponent PCM layer. Obviously, MRI is involved in many studies related to medicine. However, in the fields of physics or engineering, this tool is less widespread. It allows to image through opaque systems, to measure velocity vectors in liquid phases, to differentiate solid and liquid phases and even to measure temperature fields [34]. Finally, few experimental studies have been proposed : only Davis *et al.* [11] and Dietsche *et al.* [12]

brought some experimental results validating their theoretical stability analyses (critical conditions and pattern selection) in the frame of a steady background state and small $A$ values, that is to say thin solid phase above the liquid layer. Only one material was involved in these studies and their results have never been compared to other (independent) experiments. Furthermore, there is still a lack of experimental investigations since some recent theoretical and computational studies have never been validated even close to the onset of convection [14, 15]. In this respect, the present work intends to investigate experimentally the Rayleigh-Bénard convection with a melting boundary. We aim at validating the former studies as well as providing new experimental results to highlight the interplay between convection and phase change. We focus on the melting of a single-component material, hexadecane, heated from below and cooled from top for both unsteady and steady melting background states. In this paper we also extend experiments to larger $A$ values, since we melt a bulk solid phase leading to a range of $A$ between infinity to the order of 1. As explained in the following section “Materials and methods", the studied configuration allows us to investigate both the unsteady melting case by imposing a large temperature difference to the initially isothermal solid as well as the steady case similarly to Davis *et al.* [11]. By using MRI, we propose to investigate the onset of convection, its influence on the liquid height evolution and on the flow features. A particular interest is also dedicated to heat transfer as well as the increase in the convection intensity through the kinetic energy. Our results obtained in unsteady and steady configurations are presented in section 3. Finally, our work ends with concluding remarks.

## 4.2 Materials and methods

### 4.2.1 Material properties

The Phase Change Material studied is 99% pure hexadecane, an organic PCM supplied by Sigma Aldrich (CAS Number 544-76-3, ref. H6703). This material presents some well known thermal properties as given by Velez *et al.* [35]. We have checked and completed its thermodynamic and physical properties [36]. The relevant properties for this present paper are summarized in Table 4.1. Thermal properties obtained in our framework are in a very good agreement with that ones given by Velez *et al.* [35].

Hexadecane is characterized by a Stefan number $St$ given as follows :

$$St = \frac{\Delta H_f}{c_p \Delta T} \approx 110 \tag{4.1}$$

with a temperature difference of $\Delta T = 1°\mathrm{C}$. The quite large value in $St$ reflects clearly a much larger heat transfer by latent heat compared with sensible heat. In the liquid phase,

**Table 4.1** – Hexadecane properties

| Properties (phase) | Notation | Measured Values |
|---|---|---|
| Melting temperature | $T_m$ | 17.5 - 17.9 °C |
| Enthalpy of melting | $\Delta H_f$ | 232 kJ kg$^{-1}$ |
| Enthalpy of solidification | $\Delta H_s$ | 235 kJ kg$^{-1}$ |
| Specific heat capacity (solid) | $c_{p,s}$ | 2.05 kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Specific heat capacity (liquid) | $c_{p,l}$ | 2.21 kJ kg$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Thermal conductivity (solid) | $\Lambda_s$ | 0.34 W m$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Thermal conductivity (liquid) | $\Lambda_l$ | 0.16 W m$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Density (liquid) | $\rho$ | 773.4 kg.m$^{-3}$ at 20 °C |
| Thermal expansion coefficient (liquid) | $\alpha$ | 8.98 $10^{-4}$ °C$^{-1}$ |
| Viscosity (liquid) | $\eta$ | 3.26 $10^{-3}$Pa s$^{-1}$ at 20 °C |

the Prandtl number is estimated around $T = 20\,°\mathrm{C}$ :

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} = 45. \tag{4.2}$$

with $\nu = \eta/\rho$ the kinematic viscosity and $\kappa = \Lambda/(\rho c_p)$ the thermal diffusivity.

### 4.2.2 Experimental device and protocols

The experimental device consists of a cylindrical cavity of diameter $D$ and height $H$. Two aspect ratios $AR = D/H$ have been investigated in our experiments : $AR$=5.9 ($H$ = 20 mm, $D$ = 118 mm) and $AR$=4.56 ($H$ = 25 mm, $D$ = 114 mm). The PCM is placed between two horizontal 3.1 mm thick plates made of sapphire, characterized by a thermal conductivity $\Lambda_{sapphire} = 35-40$ W m$^{-1}$ K$^{-1}$. Such thin plates and large thermal conductivity lead to a negligible temperature variation within the plates thickness. The temperatures at these surfaces are imposed by temperature controlled water baths leading to a temperature at the upper wall $T_u$ and a temperature at the bottom wall $T_d$ (indices '$u$' and '$d$' are used for up and down respectively). Thermocouples (type K) are placed at the inlet and outlet water flows outside the MRI resonator in order to not perturb MRI measurements. All materials of the setup are non-metallic to avoid perturbations of the spectrometer magnetic field. The cylinder side is made of polymethyl methacrylate (PMMA). An insulating foam is added around the lateral wall during experiments. A schematic representation of the device is shown in Fig. 4.2. The whole device is placed in a temperature controlled room at 24 °C.

Initially the volume sample is maintained at a homogeneous cold temperature $T_c$ such as $T_u = T_d = T_c < T_m$, in order to have the whole PCM layer in solid state. Then, one of the two walls is heated in order to obtain a partial melting of the PCM sample. Two configurations are employed in this study : 1) $T_u > T_d = T_c$, *i.e.* the PCM layer is heated from above, to investigate the stable conductive regime ; 2) $T_u = T_c < T_d$ (heated

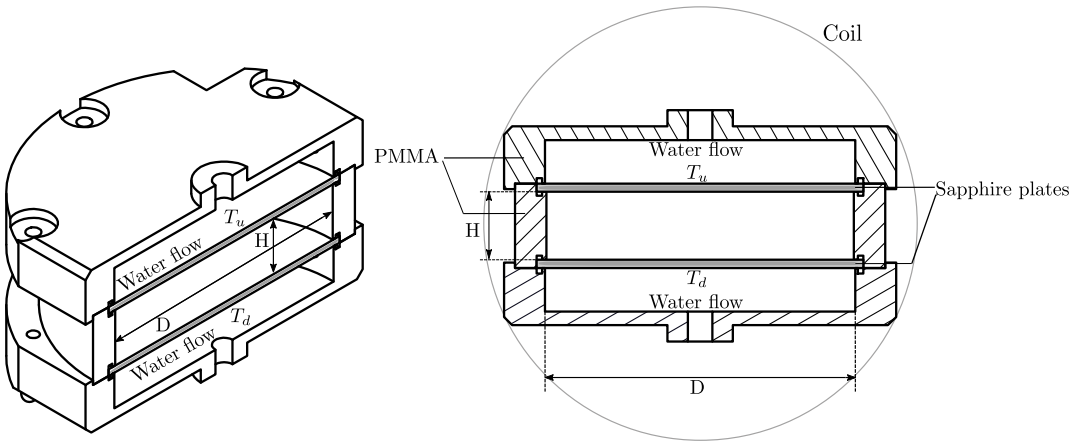



**Figure 4.2** – Sketch of the setup - Left side : half of the setup ; Right side : vertical cross section.

from below) which corresponds to the unstable configuration. In this case, we change the temperature difference $\Delta T = T_d - T_u > 0$ by imposing several increments in order to increase the liquid height. The waiting time is 14 hours between each increment. The unsteady background state, *i.e.* a time-dependent PCM melting, has been investigating by imposing one large $\Delta T$ to the material in solid phase. Results are presented in section 4.3.1.

Similarly to Davis *et al.* [11], the steady melting state has been investigated by slowly varying $\Delta T$ by 0.5 ° C steps lasting at least 12 hours. In the case where $\Delta T > 0$, two protocols have been carried out : (1) $T_u = T_c$ is fixed and the lower wall is gradually heated leading to an increasing $\Delta T$ and (2) the upper cold temperature is gradually increased only leading to a decrease in $\Delta T$ ($T_d$ fixed) and an increase in the liquid height. This latter protocol has the advantage to keep constant the temperature difference through the liquid phase. In this sense, the liquid height $h$ is the only varying parameter regarding the Rayleigh number in the liquid phase. Experimental runs last typically about 2 to 4 weeks in order to ensure steady states are obtained. Results are presented in section 4.3.2.

### 4.2.3 MRI Protocols

Local measurements of velocity are obtained using Magnetic Resonance Imaging (MRI). Velocity vectors can be obtained locally (at each voxel) in the three space directions. Measurements can be done in the whole PCM volume. However, for time constraints reasons, we choose two relevant planes to measure velocities : one horizontal plane – parallel to the $(XY)$ plane (Figure 4.1) - preferably located in the center of the liquid layer and one vertical plane - the $(XZ)$ plane - which contains the axis of the cylindrical cavity. Furthermore, the location of the liquid and solid phases can be obtained at each voxel. Indeed, MRI allows to discriminate liquid and solid phases as the latter does not give any signal. The measurements are carried out in the same planes as those used for velocity measurements.

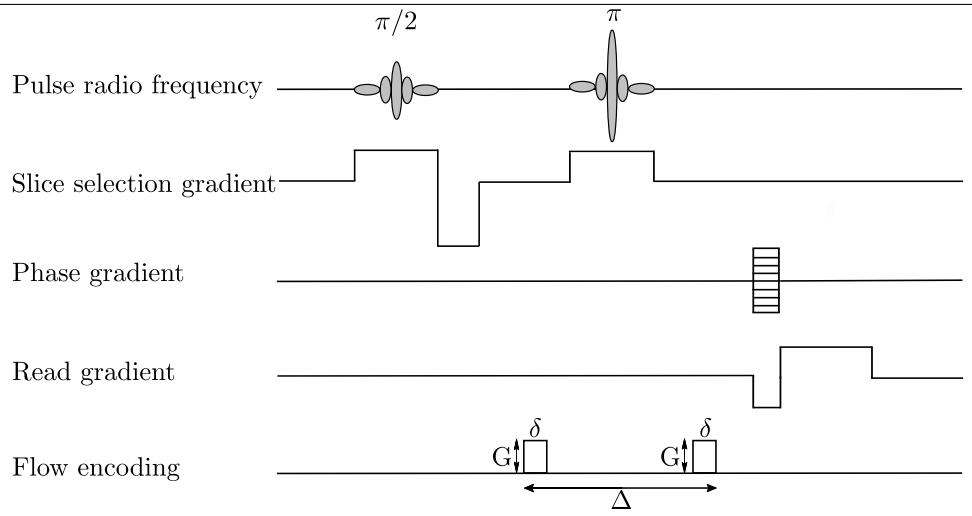



**FIGURE 4.3** – Magnetic Resonance Imaging (MRI) pulse sequence used to obtain velocity map

Magnetic Resonance Imaging experiments are carried out on a Bruker Avance Biospec 24/40 spectrometer equipped with a 200 mm inner diameter gradient coil and 160 mm diameter quadrature resonator. This magnetic field is 2.34 T and the proton resonance frequency of 100.3 MHz. We use RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement) experiments [37] to acquire fast proton density map with transverse relaxation time weighting in order to distinguish liquid and solid phases. As said previously, the solid phase does not give any signal due to its very fast transverse relaxation time [38]. These RARE experiments are of great importance as we can determine the melting evolution of the material. Moreover, an accurate knowledge of the liquid height is crucial to evaluate the Rayleigh number in the liquid phase. For this purpose, we work with a pixel resolution of 100 $\mu$m in the vertical ($Z$) direction.

Velocity vectors are acquired using a spin-echo protocol with additional flow encoding gradient pulses, the sequence is represented in Fig. 4.3. The gradient pulses duration ($\delta$) is 4ms and the gradient separation time ($\Delta$) is 12 ms. The repetition time is 1000 ms and the echo time is 28 ms.

The signal phase $\phi$ is :

$$\phi = \gamma G \delta \Delta v \tag{4.3}$$

with $\gamma$ is the gyromagnetic ratio of proton ($\gamma = 2.675\ 10^8$ rad T$^{-1}$ s$^{-1}$), $G$ is the flow encoding gradient pulses intensity and $v$ the component of velocity in the direction of the applied gradient. The accuracy of velocity measurements is $5.10^{-5}$ m s$^{-1}$ according to previous works with the same parameters [31]. To obtain a map of one velocity component, we acquire two images with two G values (typically 180 mT/m and 0 mT/m, but it can be adjusted according to the velocity amplitudes). The difference between these two images leads to one velocity component. The other velocity components are obtained in the same way.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Unsteady background state

In this section, we investigate the influence of the Rayleigh-Bénard convection with an upper moving interface (melting interface). Initially, the material is subjected to isothermal conditions ($T_d = T_u = 10.5\,^\circ$ C) at the upper and lower walls so that the whole sample is in the solid phase. This initial step lasts about 12 hours. After ensuring with MRI measurements that the bulk material is solid, a temperature difference $\Delta T = T_d - T_u = 9.6\,^\circ$ C is applied to the layer such that the lower wall temperature is above the melting point $T_m < T_d = 20.1\,^\circ$C. The melting time evolution is depicted in Movie 1 (supplementary materials) in which images correspond to protons density measurements (RARE experiments) in a vertical plane at the center of the cavity. These measurements allow to differentiate the solid phase (grey regions) and the liquid phase (white regions). As expected, the melting starts at the bottom wall and propagates in the upward vertical direction with time, leading to a liquid layer growing from below. Since the Stefan number is high, the melting time scale is slow qualifying the unsteady background state to nearly successive quasi-steady states. As long as the solid-liquid interface remains horizontal and homogeneous throughout the volume, the regime remains conductive, no significant velocity values are measured in the frame of our experimental resolution (Fig. 4.4 (a)). Convection occurs when the liquid depth, therefore the effective Rayleigh number $Ra$, is large enough. The effective Rayleigh number based on the mean liquid height $\bar{h}$ is defined by :

$$Ra = \frac{\rho g \alpha (T_d - T_m) \bar{h}^3}{\eta \kappa} \tag{4.4}$$

where $g$ is the gravity.

The onset of convection is characterized by a distortion of the interface coupled with an increase in velocity values as represented in Fig. 4.4 (b). As expected, positive velocity values of $V_Z$ (upward flow) lead to increase locally the liquid height. Reciprocally, negative $V_Z$ values are accompanied by a decrease in the liquid height. This is the result of temperature variations in the cavity in which hotter (resp. colder) zones correspond to upward (resp. downward) flow regions. We have evaluated the local Rayleigh number - $Ra$ based on the local liquid height $h$ - in order to determine a value above which convection is obtained. Local $Ra$ values (crosses) are displayed in Fig. 4.5, the liquid height is also represented (blue symbols). In this figure, dotted lines correspond to critical values of $Ra$ obtained in the case of (1) an unsteady melting boundary Vasil & Proctor [14] $Ra = 1296$, (2) a steady background state Davis *et al.* [11] leading to critical $Ra$ varying from $Ra = 1493$ for $A > 1$ (3) to $Ra = 1708$ for $A = 0$, *i.e.* the classical RBC. As a remark, we could underline that (2) and (3) correspond to the RBC for which boundary conditions vary with $A$. As summarized in Table 4.2, our results (presented in Figs. 4.4-4.6) are obtained for $A > 1.9$. It means that the solid height is always larger than the

liquid one involving a significant asymmetry in up-down thermal boundary conditions : the upper one corresponds to a low conductor of a mean thickness $H - \bar{h}$. From our velocity amplitudes (greater than $5.10^{-5}$ m/s) in the liquid phase, we observe that convection has invaded the entire liquid layer (Fig. 4.4 (b)). In particular, we observe that convection occurs above $Ra \approx 1430$, which is the minimal local Rayleigh number. At the onset of convection, the melting rate is such as $A = 5.4$. This set of values ($Ra$,$A$) is in agreement with the one proposed by Davis *et al.* [11], that is to say $Ra_c = 1493$. Furthermore, Vasil & Proctor [14] do not consider conduction in the upper solid phase, in which perturbations can grow. This latter point should explain the difference with our experimental results.

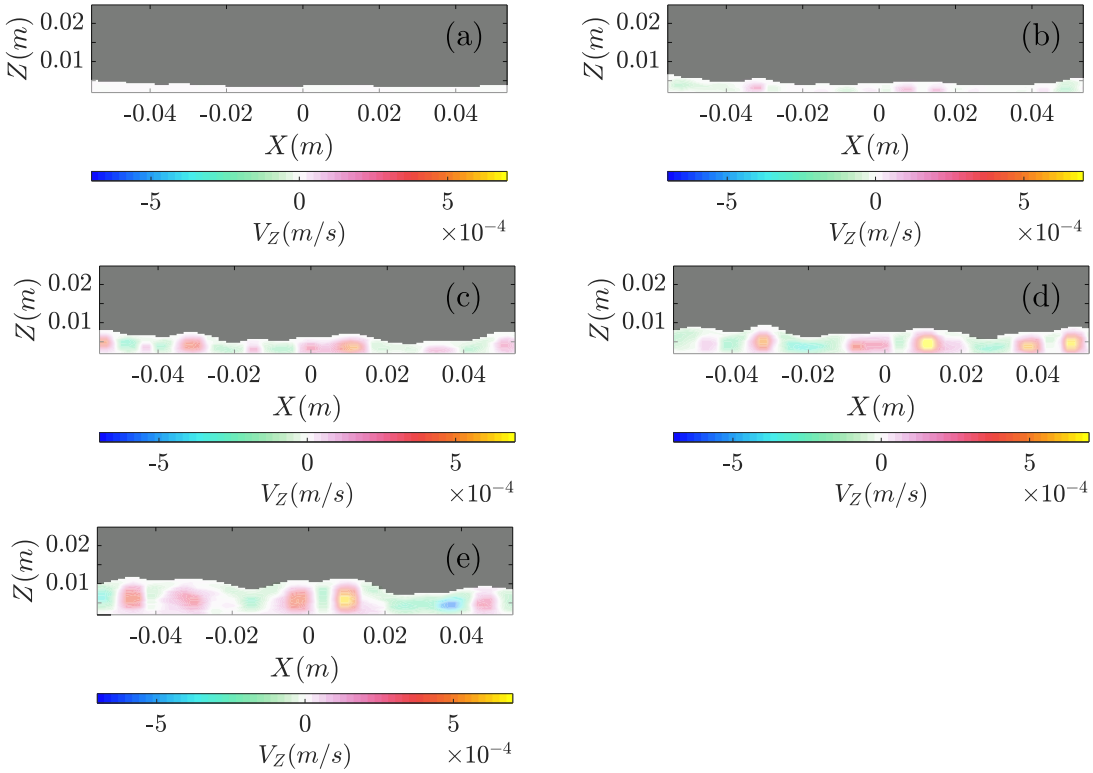



**FIGURE 4.4** – Velocity maps of the vertical component $V_z$ in the liquid phase (Vertical cross-section including the axis of the cylindrical cavity) at different times (a) $t = 0.7 \times 10^4$ s, (b) $t = 1.6 \times 10^4$ s, (c) $t = 2.5 \times 10^4$ s, (d) $t = 3.5 \times 10^4$ s, (e) $t = 8.6 \times 10^4$ s

**TABLE 4.2** – Values of the mean liquid height $\bar{h}$ and the ratio of solid to liquid height $A$ along time. Set of experimental parameters : $H$= 25 mm, $AR = 4.56$ and $\Delta T = 9.6\,^{\circ}$C.

| time ($\times 10^4$ s) | $\bar{h}$ (mm) | $A = \dfrac{H - \bar{h}}{\bar{h}}$ | Fluid region |
|---|---|---|---|
| 0.7-0.8 | 3.1 | 6.9 | motionless |
| 1.6-1.8 | 3.9 | 5.4 | onset of convection |
| 2.5-2.7 | 5.6 | 3.4 | convection |
| 3.5-3.6 | 6.7 | 2.7 | convection |
| 8.5-8.6 | 8.5 | 1.9 | convection and steady state |

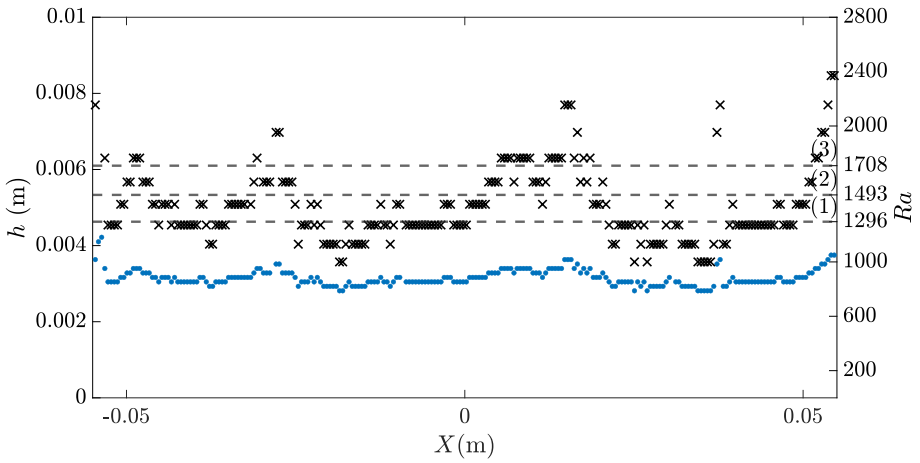



**FIGURE 4.5** – Liquid height $h$ (blue dots) and local $Ra$ (black crosses) corresponding to the onset of convection - RARE experiments. Dotted lines correspond to (1) $Ra = 1296$, (2) $Ra = 1493$ and (3) $Ra = 1708$.

Convective patterns as well as typical wavelength and wavenumber can be obtained by considering the vertical velocity component in a horizontal cross-section as represented in Fig. 4.6. In the light of these results, we observe polygonal patterns, *i.e.* hexagonal patterns whose defects increase with decreasing effective aspect ratio $D/\bar{h}$ in the liquid layer. In other words, well formed hexagons or mixed polygonal patterns are observed similarly to numerical results provided by Esfahani *et al.* [22].

As above mentioned, obtaining hexagonal patterns is not surprising since they result from a vertical asymmetry : the up and down boundary conditions of the liquid layer are different. The lower wall is a good thermal conductor and the upper interface is considered as an imperfect thermal conductor. This vertical asymmetry is enhanced with the surface deflection. Within the assumption of small $A$ values, Davis *et al.* [11] obtained hexagons for $A > 0.19$. In our experiments, the range of $A$ values is widespread $A > 1$. We can conclude that theoretical results [11] remain valid for large values of $A$. Figure 4.6 shows that the hexagons wavelength increases coupled with a decreasing number of cells when the effective aspect ratio in the fluid layer $D/\bar{h}$ decreases. This is quantified in Fig. 4.7 which displays histograms of the dimensionless wavelengths $\lambda/\bar{h}$ normalized by the probability density function pdf, where $\lambda$ is the length between the polygon centers (local maxima of the velocity $V_Z$) and the neighbouring polygon centers.The most frequent dimensionless wavelength obtained is $\lambda/\bar{h} \approx 2$, corresponding to a wavenumber about 3.1. As the liquid height increases, polygons merge leading to bigger ones. In Figure 4.7, the continuous line corresponds to the normal distribution $f$ defined by :

$$f(\lambda/\bar{h}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda/\bar{h}-\mu}{\sigma}\right)^2} \tag{4.5}$$

where $\mu$ and $\sigma^2$ correspond to the mean and variance. $\mu$ is obtained around 2 for all frames, *i.e.* at different times and liquid heights. Due to solid areas that are too large, we

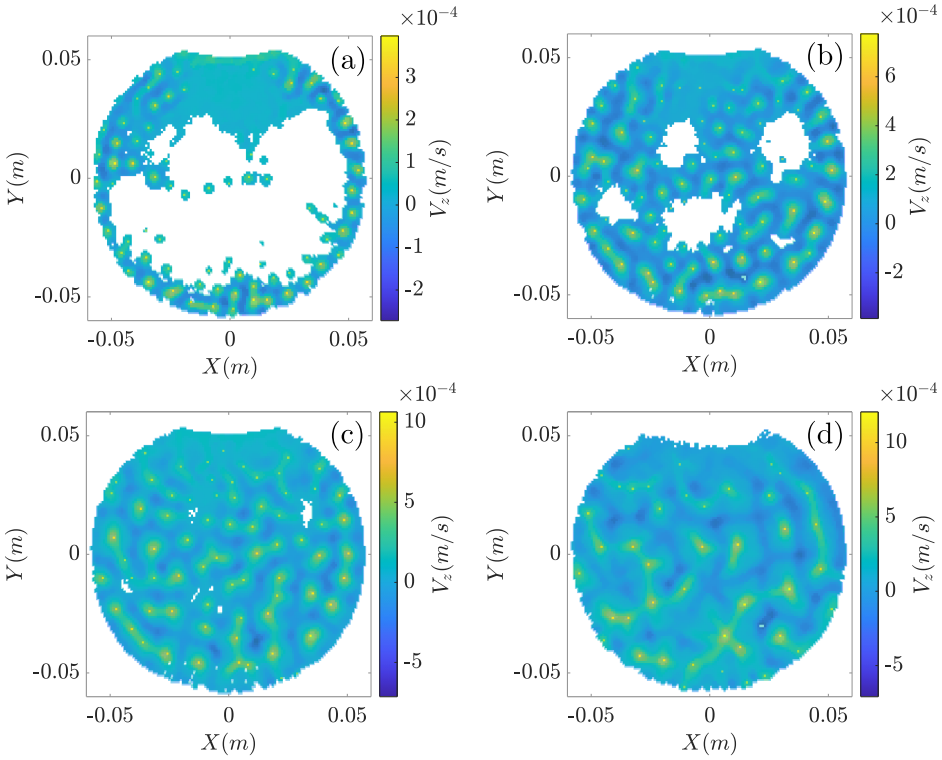



**FIGURE 4.6** – Velocity maps of the vertical component $V_z$ in the liquid phase (horizontal cross-section 4 mm above the lower wall). (a) $t = 1.7 \times 10^4$ s, (b) $t = 2.6 \times 10^4$ s, (c) $t = 3.6 \times 10^4$ s, (d) $t = 8.6 \times 10^4$ s. The white areas correspond to solid phases and yellow dots correspond to the positions of maximal velocity.

have not considered the case represented by Fig. 4.6 (a). We observe that the histograms in Fig. 4.7 present small differences while the liquid layer increases. The scatter in wavelength highlights that patterns correspond to mixed polygons rather than regular hexagons.

These results are in good agreement with the numerical studies provided by Esfahani *et al.* [22], Madruga and co-workers [18, 27]. In these latter articles, the authors investigate by numerical means the dynamics of thermal plumes during the melting of a PCM. They observe four different regimes : (1) the conductive, (2) the linear, (3) the coarsening and (4) the turbulent regimes. The second regime is the destabilization of the conductive regime through a linear Rayleigh-Bénard instability. This regime is characterized by a constant wave number determined by the primary Rayleigh-Bénard instability. The third regime, that Madruga & Curbelo [18] observe numerically, corresponds to the development of a secondary instability which leads to the merge of cells as the liquid height increases and a coarsening of thermal plumes. This regime is such that the convective patterns conserve a roughly constant wave number (similar to that one obtains at the onset of Rayleigh-Bénard convection). The authors highlight the possible development of a horizontal mode with a finite wavenumber during the coarsening of the plumes and the merge of cells. An obvious consequence is the decreasing number of cells and an increasing wavelength as obtained in our experiments. Furthermore, for increasing $Ra$, Madruga & Curbelo [18] obtain a more erratic motion characterized by a range of different plumes

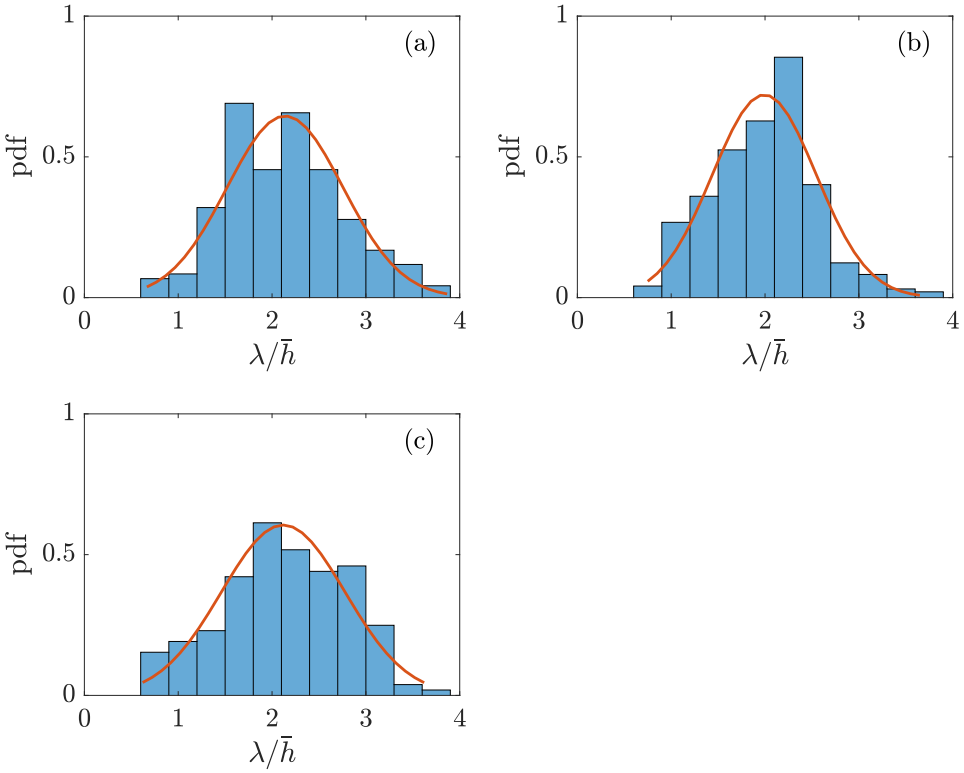


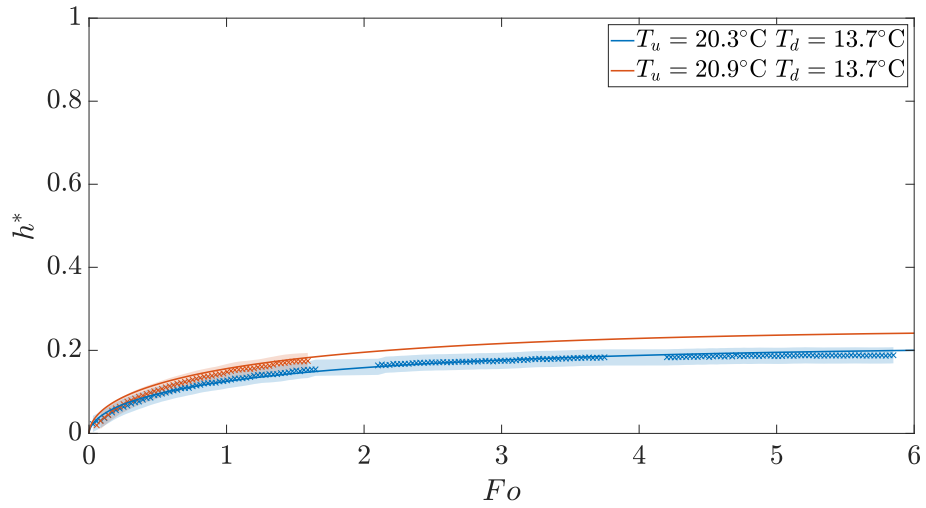

**FIGURE 4.7** – Probability density function (pdf) of the dimensionless wavelengths $\lambda/\bar{h}$. The red line corresponds to the normal distribution $f(\lambda/\bar{h})$ given by Eq. (4.5) (a) $t = 2.6 \times 10^4$ s (b) $t = 3.6 \times 10^4$ s (c) $t = 8.6 \times 10^4$ s

scales. It explains why the authors obtain smaller distorsions of the melting interface with increasing time and $Ra$.

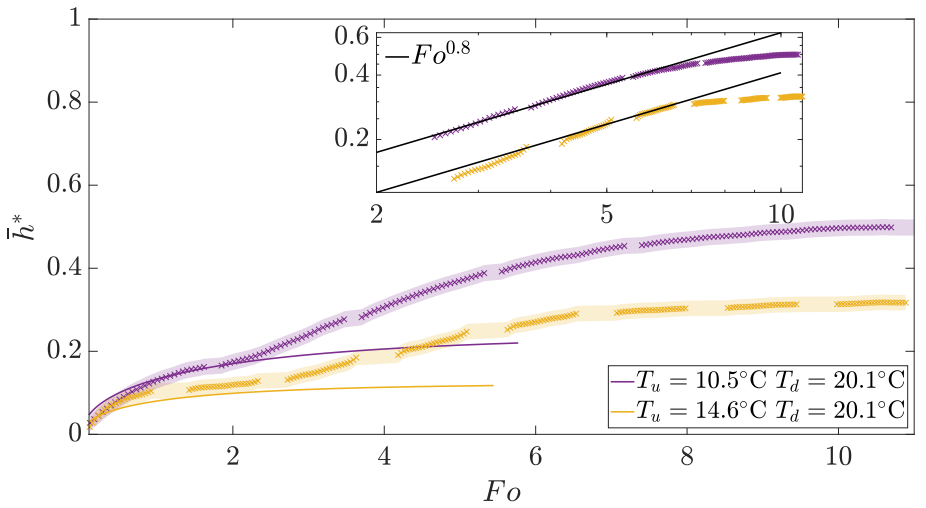
As time advances, we observe an increase in the liquid height as well as an increase in the convection intensity since velocity amplitudes increase until the steady state is reached. Figure 4.8 represents the dimensionless averaged liquid height $\bar{h}/H$ throughout a dimensionless time, the Fourier number $Fo$ defined as follows :

$$Fo = t\frac{\kappa}{H^2}$$

Results obtained in the convective regime ($\Delta T = 9.6\,°\text{C}$ and $\Delta T = 5.5°\text{C}$, Fig. 4.8 (b)) are compared with the ones obtained in a stable conductive regime ($\Delta T = -7.2\,°\text{C}$ and $\Delta T = -6.6\,°\text{C}$ Fig. 4.8 (a)). The stable conductive configuration is close to the Stefan's problem [39] for which the material is initially in solid phase at the melting temperature. The application of a temperature larger than $T_m$ at one boundary (the other one being insulated) leads to the melting of the material, its propagation being in the normal direction to the boundary. It is found that in a semi-infinite domain, the liquid height increases as $h \propto t^{0.5}$. We have extended this study to our configuration, *i.e.* a finite domain with independent isothermal conditions at each horizontal wall (details




**(a)** Stable conductive regime




**(b)** Convective regime

**FIGURE 4.8** – Mean liquid height $\bar{h}^*$ as a function of the Fourier number $Fo$ (a) in stable conductive configurations ($\Delta T < 0$), (b) in unstable configurations ($\Delta T > 0$). Colored continuous lines correspond to the theoretical evolution of $\bar{h}^*$ whose scaling law is $\bar{h}^* \propto Fo^{0.5}$ (conductive regime). Deviations from this law correspond to the onset of convection for which $\bar{h}^* \propto Fo^{\frac{1}{2-3\beta}}$ with $\beta = 1/4$.

are provided in Annex 4.A.2). Our numerical computations are displayed in Fig. 4.8 (a) by continuous lines ; they are in very good agreement with our experimental results (small crosses). We recover in the conductive regime a similar scaling law given by $h \sim \sqrt{D_{eff} \times t}$, $D_{eff}$ being an effective thermal diffusion coefficient.

When convection occurs, the melting is enhanced since $\bar{h}$ grows more rapidly in time as can be observed in Fig. 4.8 (b). At the very beginning of the experiments (yellow and pink), our results fit well with continuous lines (obtained by computations in the conductive regime). Then, our results start to increase more rapidly deviating from the

conductive regime. The inset in Fig. 4.8 (b) focuses on the unsteady evolution of the liquid height when convection arises. From an energetic argument, Favier *et al.* show that considering the usual scaling law $Nu \propto Ra^{\beta}$ , one obtains $\bar{h} \propto t^{1/(2-3\beta)}$ for fixed $Pr$. The range values of our experimental parameters, *i.e.* quite low $Ra$ and $Pr \approx 45$, places our study in the regime for which $\beta = 1/4$ as defined by Grossmann *et al.* [40] who considered the classical Rayleigh-Bénard convection. With $\beta = 1/4$, we obtain $\bar{h} \propto t^{0.8}$ which corresponds precisely to the best fit for our experimental results (see the continuous black lines in the inset of Fig. 4.8 (b)).

In the unsteady case, the heat transfer $\phi_{t/l}$ provided to the liquid phase at the solid-liquid interface can be evaluated by the sum of the conductive heat flux through the solid and the enthalpy due to the phase change process :

$$\phi_{t/l} = \Lambda_s \frac{T_m - T_u}{H - \bar{h}} + \rho \Delta H_f \frac{\partial \bar{h}}{\partial t} \tag{4.6}$$

In this case, the Nusselt number - ratio between the total heat $\phi_{\mathrm{t/l}}$ through the liquid and the heat $\phi_{\mathrm{cond/l}}$ due to conduction in the liquid height - is given by :

$$Nu = \frac{\phi_{\mathrm{t/l}}}{\phi_{\mathrm{cond/l}}} = \frac{\Lambda_s}{\Lambda_l} \frac{\bar{h}}{H - \bar{h}} \frac{T_m - T_u}{T_d - T_m} + \frac{1}{\Lambda_l} \frac{1}{T_d - T_m} \rho \Delta H_f \bar{h} \frac{\partial \bar{h}}{\partial t} \tag{4.7}$$

$$Nu = \frac{\Lambda_s}{\Lambda_l} \frac{\bar{h}^*}{1 - \bar{h}^*} \frac{\theta}{1 - \theta} + St\, \bar{h}^* \frac{\partial \bar{h}^*}{\partial t^*} \tag{4.8}$$

$$= \frac{\Lambda_s}{\Lambda_l} \frac{\bar{h}^*}{1 - \bar{h}^*} \frac{\theta}{1 - \theta} + \frac{St}{2} \frac{\partial \left(\bar{h}^*\right)^2}{\partial t^*}. \tag{4.9}$$

with $\phi_{\mathrm{cond/l}} = \dfrac{\Lambda_l}{\bar{h}}(T_d - T_m)$, $St = \dfrac{\Delta H_f}{c_p(T_d - T_m)}$, $\bar{h}^* = \dfrac{\bar{h}}{H}$ and $t^* = Fo$. In Equation (4.9), we have also introduced the parameter $\theta$ defined by :

$$\theta = \frac{\Delta T_{solid}}{\Delta T_{total}} = \frac{T_m - T_u}{T_d - T_u} \tag{4.10}$$

As a first approximation, the Nusselt number is calculated considering the mean liquid height $\bar{h}^*$ (Fig. 4.9). More accurate values can be obtained considering local liquid height [15]. Considering the scaling law for $\bar{h}^*$ with time, whose dimensionless form writes $\bar{h}^* \propto Fo^{0.8}$, the Nusselt becomes :

$$Nu \propto \left(a \times \frac{\theta}{1 - \theta}\right) \frac{Fo^{0.8}}{1 - Fo^{0.8}} + St \times 0.8 \times Fo^{0.6}$$

where $a$ is the conductivity ratio, $a = \Lambda_s/\Lambda_l$.

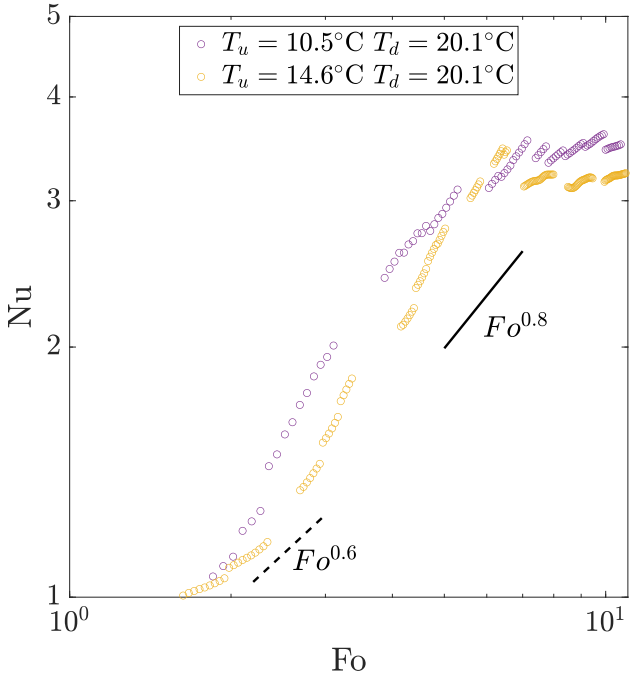



**FIGURE 4.9** – Nusselt number as a function of the Fourier number $Fo$ at the onset of convection

At the very beginning of the convection, *i.e.* $Fo \ll 1$, we can write :

$$Nu \propto \left(a \times \frac{\theta}{1-\theta}\right) Fo^{0.8} + St \times 0.8 \times Fo^{0.6}$$

In this asymptotic region, the part due to the phase change plays a major role. Heat transfer depends on the Stefan number, $St$, in transient regimes. By waiting long time enough, the average height reaches a stationary value, leading to the following expression for the Nusselt number :

$$Nu = \left(a \times \frac{\theta}{1-\theta}\right) \frac{\bar{h}^*}{1-\bar{h}^*}. \tag{4.11}$$

### 4.3.2 Steady background state

As mentioned above, we have also investigated steady states by varying slowly the temperature difference between the horizontal walls. For that purpose, we wait about 12-14 hours after each small $\Delta T$ increment. We have verified at each temperature step that the waiting time was larger than the time needed to obtain a steady mean height value, it is reached around 7 hours in the convective regime and less in the conductive regime. It turns out that in the frame of our experiments, both $\bar{h}$ and patterns reach a stationary regime.

The steady dimensionless mean liquid height $\bar{h}^*$ is depicted in Fig. 4.10 as a function of the theoretical value obtained in the steady conductive regime (see Annex 4.A.1 for

| Symbols | Regime | Variation of $\bar{h}$ $\left(A = \frac{H-\bar{h}}{\bar{h}}\right)$ over experiments | Total aspect ratio $AR$ |
|---|---|---|---|
| × | Stable conduction | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 5.9 |
| × | Stable conduction | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 4.56 |
| ● | Unstable conduction | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 5.9 |
| ○ | Convection | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 5.9 |
| ◇ | Convection | $\bar{h} \searrow$ $(A \nearrow)$ | 5.9 |
| ● | Unstable conduction | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 4.56 |
| ○ | Convection | $\bar{h} \nearrow$ $(A \searrow)$ | 4.56 |
| ◇ | Convection | $\bar{h} \searrow$ $(A \nearrow)$ | 4.56 |

**Table 4.3** – Summary of symbols used in Figs. 4.10-4.14 regarding experimental conditions.

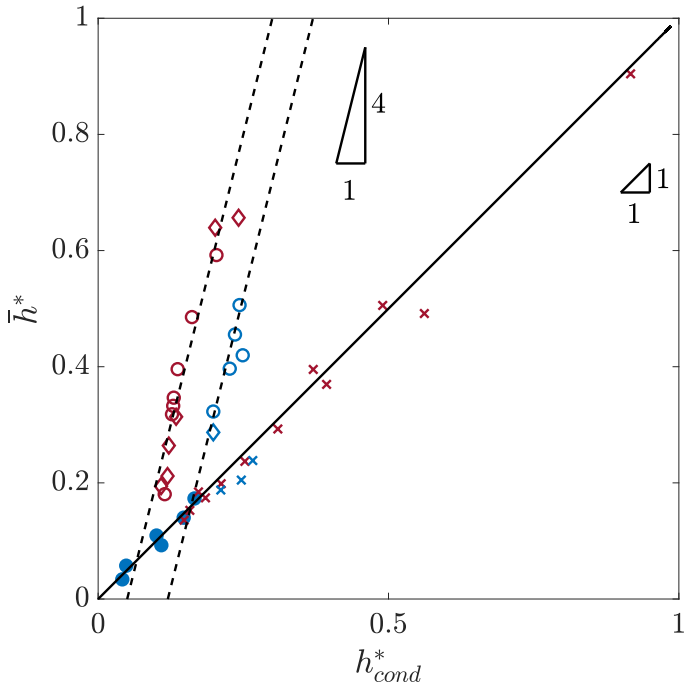



**Figure 4.10** – Variations of the experimental dimensionless mean liquid height $\bar{h}/H$ as a function of the theoretical value obtained in conductive regime (Eq. 4.12). Red symbols : $AR = 4.56$, blue symbols : $AR = 5.9$ ; Crosses : stable conduction ; Full circles : unstable conduction, Empty circles (resp. diamonds) : convective regime obtained for decreasing (resp. increasing) values of $A$. The legend is also summarized in table 4.3.

details) :

$$h^*_{cond} = \left(\frac{h}{H}\right)_{cond} = \frac{1-\theta}{1-\theta+\frac{\Lambda_s}{\Lambda_l}\theta} \tag{4.12}$$

Note that in the steady conductive regime, we have $\bar{h} = h$ since the interface is planar.

In Figure 4.10, the crosses correspond to our experimental results in the case of stable heat-conduction regime ($\Delta T < 0$). The continuous line corresponds to the theoretical results for this regime, *i.e.* the first bisector. This configuration highlights a good agreement between our experiments and the theory. The circles represent the unstable configuration where $\Delta T > 0$. For small $\Delta T$ values or small liquid height, the unstable conductive solution is observed (full circles) and fits well the theory. The convective regime occurs for larger heights of the liquid layer (empty symbols). We observe a significant change in slope when convection occurs. The dimensionless liquid height increases 4 times larger than the one obtained in the conductive regime as highlighted by the slope of dashed lines. It means that the convective regime enhances significantly the PCM melting. This is because convection improves heat transfer as observed in Fig. 4.11 which displays the Nusselt number $Nu$ as a function of $Ra$. At steady states, there is no longer any phase change, meaning that heat transfer from the solid phase balances that of the liquid phase, leading to the Eq. (4.11) for Nu.

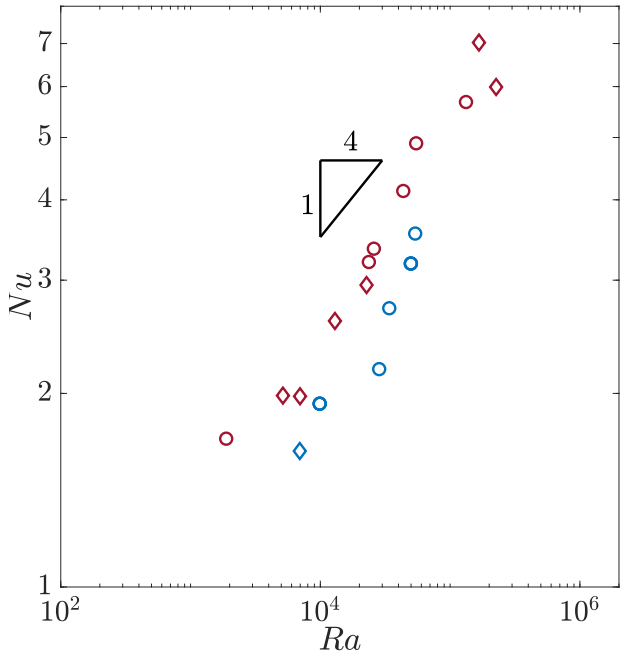



**FIGURE 4.11** – Nusselt number as a function of Rayleigh number in cases $\Delta T > 0$ (Red symbols : $AR = 4.56$ and Blue symbols : $AR = 5.9$). Empty circles (resp. diamonds) : convective regime obtained for decreasing (resp. increasing) values of $A$. The legend is also summarized in table 4.3.

In addition to the transient increase in the liquid height, the proposed value for $\beta(= 1/4)$ lies also for further scaling laws in the convective regime such as $Nu \sim Ra^{\beta}$ even for moderate $Ra$ values. Within our experiments, we recover this trend as highlighting in Fig. 4.11. It also highlights the significant increase in $Nu$ values above the onset of convection within the range $Ra_c \leq \ Ra \leq O(10^5)$. This result is in good agreement with the literature. As already discussed in the previous section, the range of our control parameters, *i.e.* moderate $Ra$ values and $Pr \approx 45$, is within Regime I, as defined by Grossmann

& Lohse [40] and Stevens *et al.* [41] in the classical Rayleigh-Bénard Convection (RBC). In this regime, the kinetic and thermal boundary layers are thick and they correspond to dominant contributions in terms of dissipation rates. They also propose the following scaling law

$$Re \sim Ra^{2\beta},$$

where the Reynolds number is $Re = (UH)/\nu$, with $U$ the mean large-scale velocity corresponding to the convective cell velocity. In their article, Grossmann & Lohse show that $\beta = 1/3$ is obtained in the regime $\mathrm{IV}_u$ which corresponds to larger $Ra$ and $Pr$ values and to dominant contributions of the bulk in terms of viscous and thermal dissipation rates as defined in [40]. In the case of Rayleigh-Bénard Convection with a melting interface, Esfahani *et al.* [22] as well as Favier *et al.* [15] found, by numerical means, $\beta = 1/3$ but (as said by the authors) smaller values such as $1/4$ can also be possible.

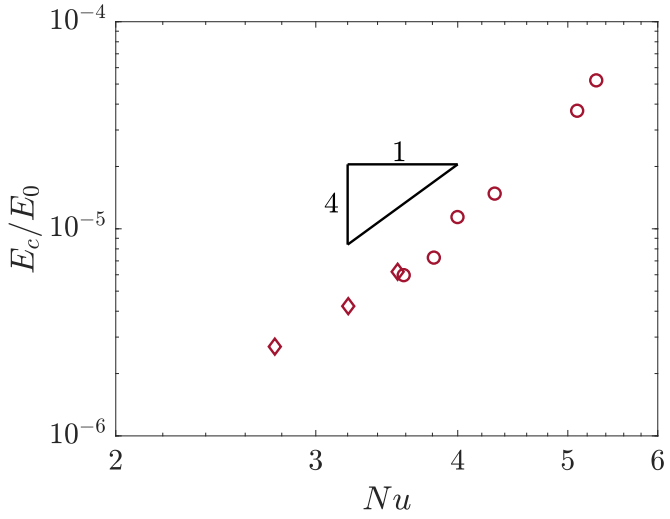



**Figure 4.12** – Dimensionless kinetic energy $E_c/E_0$ as function of the Nusselt number $Nu$ - Convective regime (Red symbols : $AR = 4.56$. Empty circles (resp. diamonds) : decreasing (resp. increasing) values of $A$. The legend is also summarized in table 4.3.

It is worth interesting to focus on the dynamics within the liquid layer. As could be expected, the increase in heat transfer is accompanied by an increase in convection intensity, visible not only through the velocity amplitudes but also through the mean kinetic energy. The mean kinetic energy $E_c$ is evaluated from velocity measurements in the vertical plane $(X, Z)$, it is defined as follows :

$$E_c = \frac{1}{2}\rho\frac{1}{\mathcal{S}}\int_{\mathcal{S}}(V_X^2 + V_Y^2 + V_Z^2)d\mathcal{S} \tag{4.13}$$

where $\mathcal{S}$ represents the surface area of liquid phase in the plane $(X,Z)$. We consider the dimensionless kinetic energy $E_c/E_0$, where

$$E_0 = \frac{1}{2}\rho g\alpha(T_d - T_u)H \tag{4.14}$$

is a characteristic kinetic energy based on the potential thermal energy in the entire layer

of height $H$. Figure 4.12 presents kinetic energy as a function of the Nusselt number. Results reflect the following scaling law : $E_c/E_0 \sim Nu^4$. Since $Nu \sim Ra^{1/4}$ and $E_c \sim U^2$, it leads to $Re \sim U \sim Ra^{1/2}$. Our results follow similar scaling laws as proposed in the regime I for the classical RBC, *i.e.* $\beta = 1/4$.

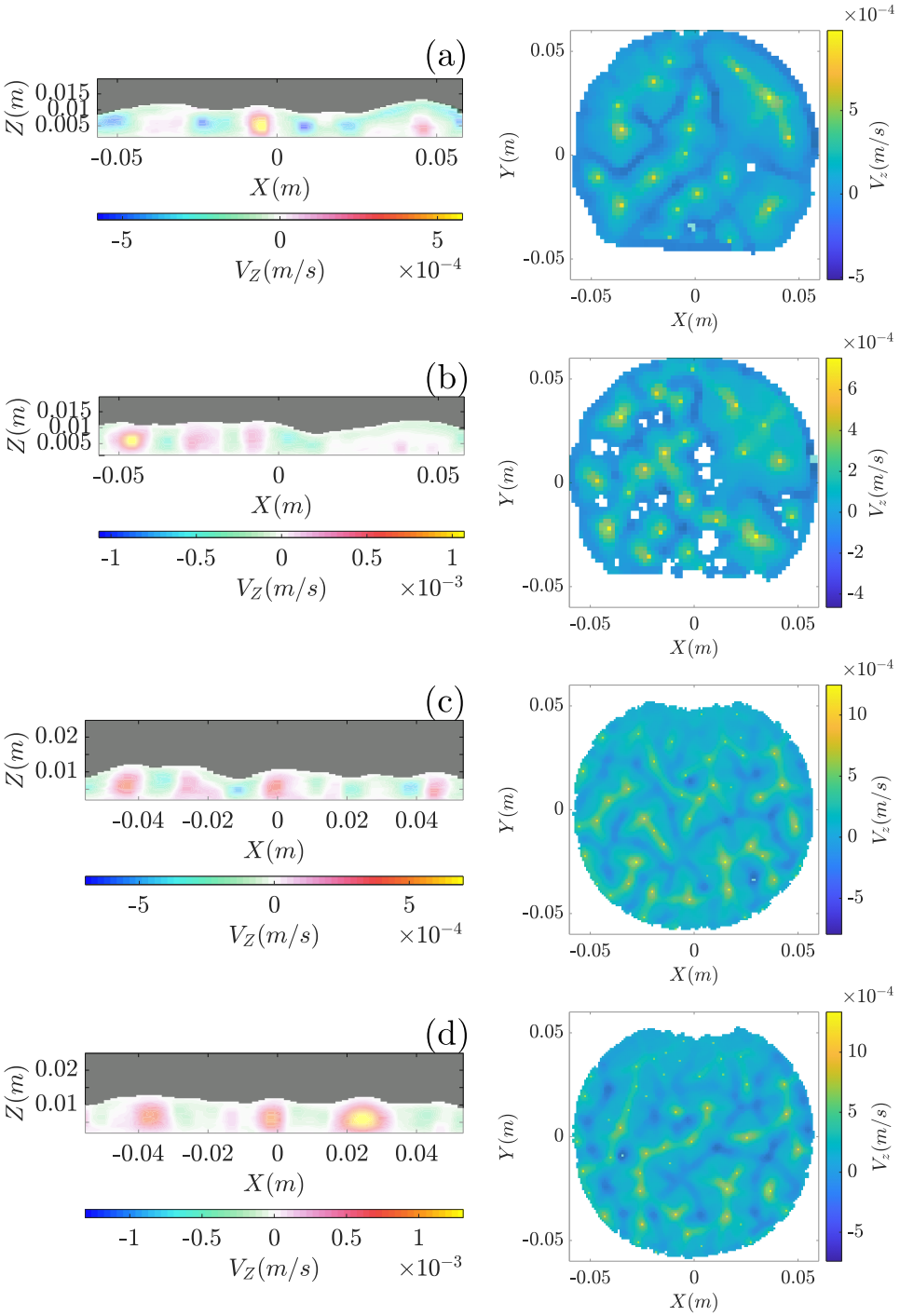



**FIGURE 4.13** – Vertical velocity component in the vertical $(X,Z)$ plane (left) and in a horizontal one in the liquid phase (right) (the horizontal plane is located 10 mm above the lower wall for (a) and (b), 4 mm above the lower wall for (c) and (d)). Experimental conditions : (a) $H = 0.02$ m, $A = 0.9$, $D/\bar{h} = 11.4$, $Nu = 3.6$ (b) $H = 0.02$ m, $A = 0.9$, $D/\bar{h} = 11.0$, $Nu = 3.5$ (c) $H = 0.025$ m, $A = 2.7$, $D/\bar{h} = 12.6$, $Nu = 3.8$ (d) $H = 0.025$ m, $A = 1.9$, $D/\bar{h} = 11.2$, $Nu = 4.2$

Concerning the convective patterns obtained in steady states, they are depicted in Fig. 4.13 for different temperature steps and cavity heights ($H = 0.02$ m and $H = 0.025$ m). In the frame of our experiments, *i.e.* for an effective aspect ratio such that $D/\bar{h} \geq 10$, we also observe polygons with a dimensionless wavelength $\lambda/\bar{h} \approx 2$ similarly to that ones obtained during transient states. As already mentioned, characteristic time of the hexadecane melting is quite large leading to consider transient states as quasi-steady states (similarly to the framework of Vasil & Proctor [14]). That can explain why transient background state tends to the steady ones. As a consequence, it is not surprising to observe (imperfect) polygons since our experimental conditions are such as $A > 0.9$. Our results are summarized in the ($Ra$, $A$)-plane in Fig. 4.14, results from previous work [11] are added. Our experimental results allow to show that the theoretical work of Davis *et al.* [11] is still valid to larger values of $A$ since we observe (imperfect) polygons in the region $A > 0.9$. The larger is $A$, the stronger is the up-down asymmetry and polygons are still the preferred convective pattern. We observe that the primary bifurcation is stabilized by the topology since a constant wavenumber as well as the polygonal pattern are conserved even for large $Ra$ values.

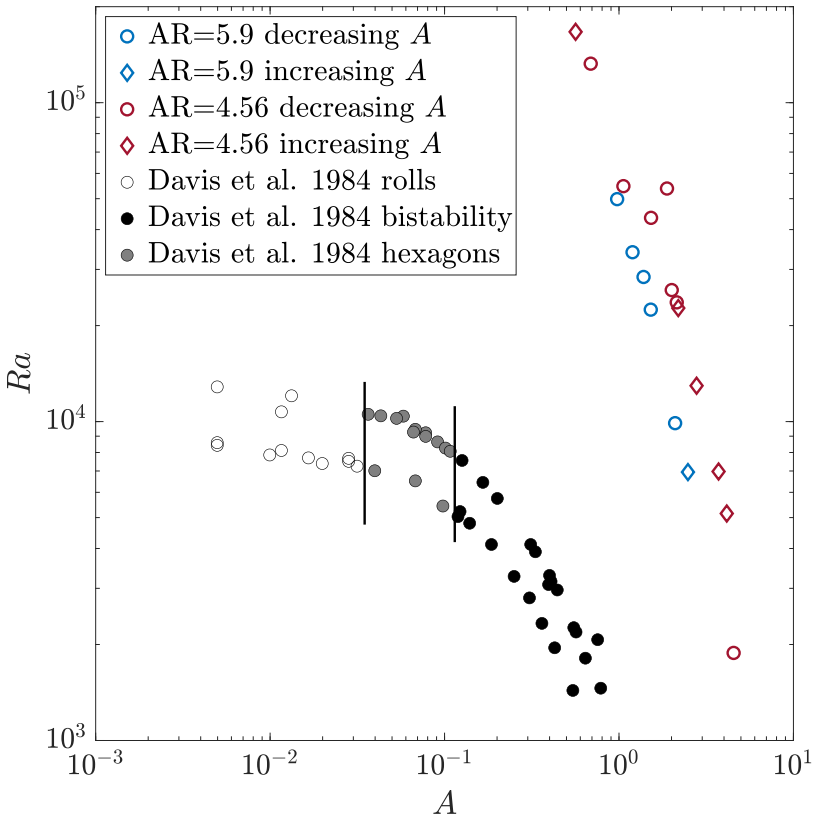



**Figure 4.14** – Experimental results summarized in the ($Ra$,$A$) diagram.

## 4.4 Conclusion

The Rayleigh-Bénard Convection in a melting material, the hexadecane, is studied experimentally using the Magnetic Resonance Imaging. The hexadecane, a linear alcane, corresponds to a pure (mono-component) material. It is characterized by a single value for the melting/freezing temperature as well as a large Stefan number $St = 110$ and $Pr = 45$. The melting of a solid material in the conductive regime results in a planar solid-liquid interface parallel to the heated wall. When the material is heated from below, the motionless conductive regime can be destabilized in the liquid phase, leading to the onset of convection. The thermo-convective flow is characterized by motion in the liquid layer which affects the melting interface. Regions of uprising fluid (hot) increase locally the liquid height, reciprocally regions of descending fluid (cold) decrease locally the liquid height.

Within our experimental conditions, such as $A > 0.9$, convection occurs above a critical Rayleigh number of $Ra_c \approx 1430$ and the convective pattern corresponds to (imperfect) hexagons for both unsteady and steady background melting states. Our experimental results confirm that ones proposed by Davis *et al.* [11] in the case of a steady background state. Whether the motionless liquid layer is steady, the classical Rayleigh-Bénard case - for which the lower wall is a perfect conductor and the upper one is an imperfect conductor - leads to $Ra_c = 1493$ and hexagonal convective patterns when developing a perturbation analysis for small $A$ values as done by Davis *et al.* [11]. However, different critical conditions were obtained either theoretically or numerically in the case of an unsteady melting boundary [14, 15], due to different boundary conditions. Original results in terms of convective patterns are provided in the present paper for quite large values of $A$. As the mean liquid height increases, we observe that hexagons become more imperfect which could be attributed to wall effects since the effective aspect ratio decreases. This is also attributed to a decrease in the polygon number as the melting boundary is growing. It means that some polygons merge as the liquid height increases. This is characterized by a constant dimensionless wavelength, *i.e.* $\lambda/\bar{h} \approx 2$, and thus a constant wavenumber about 3.1 similarly to the primary bifurcation in the classical Rayleigh-Bénard Convection.

Our experiments show that (i) the transient evolution of the liquid height is enhanced with convection since $\bar{h} \propto t^{\frac{1}{2-3\beta}}$ with $\beta = 1/4$, while $\bar{h} \propto t^{1/2}$ in the conductive regime; (ii) the steady averaged liquid height $\bar{h}$ is increased by a factor 4 in the convective regime compared with the conductive regime. In transient convective regime, the Stefan number plays a significant role in the heat transfer. In steady convective regimes, our results highlight scaling laws $Nu \propto Ra^{\beta}$ similarly to the classical RBC. Furthermore, our velocity measurements allow to evaluate the kinetic energy leading to $E_c/E_0 \propto Nu^4 \propto Ra^{4\beta}$ with $\beta = 1/4$. These results reflect an increase in the convective intensity from both thermal and dynamical points of view.

Finally, this present paper provides a complete experimental study dealing with the phase change of a pure material in convective regime. Important and additional findings are achieved from our experiments in regard to available results in the literature. The resulting conclusions can be extended to a wide range of single-component PCMs. For the future, we intend to investigate the onset of convection for smaller values of $A$ as well as investigate the convection for still larger $Ra$. We would also vary boundary conditions and/or other materials in order to investigate the influence of control parameters, e.g. $A$, $Ra$, $St$, $Pr$, on the coupling between transient melting boundary, convection and heat transfer. Multi-component materials will also be studied. Obtaining temperature fields in addition to velocity vectors and phases is our next goal in order to understand more deeply physical mechanisms at play during the phase change.

# Bibliography

[1] M. G. Worster and GK. Batchelor. Solidification of fluids. *Perspectives in Fluid Dynamics (ed. GK Batchelor, HK Moffatt & MG Worster)*, pages 393–446, 2000.

[2] Q. Schiermeier. Ice loss shifts arctic cycles. *Nature News*, 489(7415) :185, 2012.

[3] H. Eicken, TC. Grenfell, DK. Perovich, JA. Richter-Menge, and K. Frey. Hydraulic controls of summer arctic pack ice albedo. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 109(C8), 2004.

[4] H. Eicken. Arctic sea ice needs better forecasts. *Nature*, 497(7450) :431–433, 2013.

[5] H. Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. *Rev. Gen. Sci. Pures Appl.*, 11 :1261–1271, 1900.

[6] L. Rayleigh. Lix. on convection currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 32(192) :529–546, 1916.

[7] EL. Koschmieder. Bénard convection. *Adv. Chem. Phys*, 26 :177, 1974.

[8] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. Courier Corporation, 2013.

[9] E. Bodenschatz, W. Pesch, and G. Ahlers. Recent developments in rayleigh-bénard convection. *Annual review of fluid mechanics*, 32(1) :709–778, 2000.

[10] F. H. Busse and G. Schubert. Convection in a fluid with two phases. *Journal of Fluid Mechanics*, 46(4) :801–812, 1971.

[11] S. H. Davis, U. Müller, and C. Dietsche. Pattern selection in single-component systems coupling Bénard convection and solidification. *Journal of Fluid Mechanics*, 144 :133–151, 1984.

[12] C. Dietsche and U. Müller. Influence of Bénard convection on solid–liquid interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 161(-1) :249, 1985.

[13] F. H. Busse. The stability of finite amplitude cellular convection and its relation to an extremum principle. *Journal of Fluid Mechanics*, 30(4) :625–649, 1967.

[14] G. M. Vasil and M. R. E. Proctor. Dynamic bifurcations and pattern formation in melting-boundary convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 686 :77–108, 2011.

[15] B. Favier, J. Purseed, and L. Duchemin. Rayleigh-Bénard convection with a melting boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 858 :437–473, 2019.

[16] R.E. Kelly and D. Pal. Thermal convection with spatially periodic boundary conditions : resonant wavelength excitation. *Journal of Fluid Mechanics*, 86(3) :24, 1978.

[17] P. Roberts, G. Schubert, K. Zhang, X. Liao, and F. H. Busse. Instabilities in a fluid layer with phase changes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 165(3-4) :147–157, 2007.

[18] S. Madruga and J. Curbelo. Dynamic of plumes and scaling during the melting of a Phase Change Material heated from below. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 126 :206–220, 2018.

[19] O. Satbhai, S. Roy, S. Ghosh, S. Chakraborty, and R. Lakkaraju. Comparison of the quasi-steady-state heat transport in phase-change and classical Rayleigh-Bénard convection for a wide range of Stefan number and Rayleigh number. *Physics of Fluids*, 31(9) :096605, 2019.

[20] L.-A. Couston, E. W. Hester, B. Favier, J. R. Taylor, P. R. Holland, and A. Jenkins. Topography generation by melting and freezing in a turbulent shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 911, 2021.

[21] J. Purseed, B. Favier, L. Duchemin, and E. W. Hester. Bistability in Rayleigh-Bénard convection with a melting boundary. *Physical Review Fluids*, 5(2) :023501, 2020.

[22] B. R. Esfahani, S. C. Hirata, S. Berti, and E. Calzavarini. Basal melting driven by turbulent thermal convection. *Physical Review Fluids*, 3(5) :053501, 2018.

[23] U. Stritih. An experimental study of enhanced heat transfer in rectangular pcm thermal storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(12-13) :2841–2847, 2004.

[24] B. J. Jones, D. Sun, S. Krishnan, and S. V. Garimella. Experimental and numerical study of melting in a cylinder. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(15-16) :2724–2738, 2006.

[25] N. Dhaidan and J.M. Khodadadi. Melting and convection of phase change materials in different shape containers : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 :449–477, 2015.

[26] X. Sun, Q. Zhang, M. A. Medina, and K. O. Lee. Experimental observations on the heat transfer enhancement caused by natural convection during melting of solid–liquid phase change materials (PCMs). *Applied Energy*, 162 :1453–1461, 2016.

[27] S. Madruga, N. Haruki, and A. Horibe. Experimental and numerical study of melting of the phase change material tetracosane. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 98 :163–170, 2018.

[28] M. Parsazadeh and X. Duan. Numerical and Experimental Investigation of Phase Change Heat Transfer in the Presence of Rayleigh–Benard Convection. *Journal of Heat Transfer*, 142(6) :062401, 2020.

[29] S.J. Gibbs, T.A. Carpenter, and L.D. Hall. Magnetic resonance imaging of thermal convection. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 105(2) :209–214, 1993.

[30] J. Weis, R. Kimmich, and H.P. Müller. Nmr imaging of thermal convection patterns. *Magnetic Resonance Imaging*, 14(3) :319–327, 1996.

[31] M. Darbouli, C. Métivier, S. Leclerc, C. Nouar, M. Bouteera, and D. Stemmelen. Natural convection in shear-thinning fluids : Experimental investigations by MRI. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 95 :742–754, 2016.

[32] M. E. Skuntz, B. G. Pelkie, S. L. Codd, R. Anderson, and J. D. Seymour. Axial variability of pattern formation in rayleigh-bénard convection : Mri velocimetry in a low aspect ratio cylinder. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 118 :104869, 2020.

[33] P. Aussillous, A. J. Sederman, L. F. Gladden, H. E Huppert, and M. G. Worster. Magnetic resonance imaging of structure and convection in solidifying mushy layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 552 :99, 2006.

[34] S. Leclerc and C. Métivier. MRI temperature and velocity measurements in a fluid layer with heat transfer. *Experiments in Fluids*, 59(2) :34, 2018.

[35] C. Vélez, M. Khayet, and J.M. Ortiz de Zárate. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes : n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Applied Energy*, 143 :383–394, 2015.

[36] N. R. Sgreva, J. Noel, C. Metivier, P. Marchal, H. Chaynes, M. Isaiev, and Y. Jannot. Thermo-physical characterization of hexadecane during the solid/liquid phase change. *Thermochimica Acta*, 710 :179180, 2022.

[37] J. Hennig, A. Nauerth, and H. Friedburg. RARE imaging : A fast imaging method for clinical MR. *Magnetic Resonance in Medicine*, 3(6) :823–833, 1986.

[38] M. Stiti, A. Labergue, F. Lemoine, S. Leclerc, and D. Stemmelen. Temperature measurement and state determination of supercooled droplets using laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 60(4) :69, 2019.

[39] M. N. Özısık. *Heat Conduction*. John Wiley & Sons, 1993.

[40] S. Grossmann and D. Lohse. Scaling in thermal convection : A unifying theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 407 :27–56, 2000.

[41] R. J. A. M. Stevens, E. P. Van der Poel, S. Grossmann, and D. Lohse. The unifying theory of scaling in thermal convection : The updated prefactors. *Journal of Fluid Mechanics*, 730 :295–308, 2013.

## 4.A.1 Annex - Steady conductive regime

At steady conductive regime, heat flux at the solid-liquid interface is only due to conduction in liquid $\phi_l$ and solid $\phi_s$ phases. Then, we write :

$$\phi_s = \phi_l$$

with

$$\phi_l = \frac{\Lambda_l(T_d - T_m)}{\bar{h}} \quad \text{and} \quad \phi_s = \frac{\Lambda_s(T_m - T_u)}{H - \bar{h}}.$$

Then, we write :

$$\frac{\Lambda_l(T_d - T_m)}{\bar{h}} = \frac{\Lambda_s(T_m - T_u)}{H - \bar{h}}$$

Introducing $\theta$ as defined by Eq. (4.10), it follows :

$$\frac{\bar{h}}{H - \bar{h}} = \frac{\Lambda_l}{\Lambda_s}\left(\frac{T_d - T_u}{T_m - T_u} + \frac{T_u - T_m}{T_m - T_u}\right) = \frac{\Lambda_l}{\Lambda_s}\left(\frac{1}{\theta} - 1\right)$$

After some algebra, we finally obtain Eq. (4.12) :

$$\frac{\bar{h}}{H} = \frac{1 - \theta}{\frac{\Lambda_s}{\Lambda_l}\theta + 1 - \theta}$$

## 4.A.2 Annex - Simulation of the phase change in conductive regime

In this annex, we detail the modelisation of a melting solid between two paralell walls in the conductive regime as represented in Fig. 4.1 (upper part "Conduction"). The interface is noted $I(t)$. The governing equations are :

$$\frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2} = \frac{1}{\kappa_l}\frac{\partial T_l}{\partial t} \qquad z < I(t) \tag{4.15}$$

$$\Lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} - \Lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial z} = \rho \Delta H_f \frac{dI}{dt} \qquad z = I(t) \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = \frac{1}{\kappa_s}\frac{\partial T_s}{\partial t} \qquad z > I(t) \tag{4.17}$$

assorted by the following initial condition

$$T(t=0,z) = T_{ini} \tag{4.18}$$

and by the boundary conditions

$$T(t,z = I(t)) = T_m \tag{4.19}$$

$$T(t,z=0) = T_d \tag{4.20}$$

$$T(t,z=H) = T_u \tag{4.21}$$

We set

$$\text{Dimensionless temperature } \Theta = \frac{T - T_{ini}}{T_m - T_{ini}} \tag{4.22}$$

$$\text{Dimensionless time } t^* = t \times \frac{\kappa_l}{H^2} \tag{4.23}$$

$$\text{Dimensionless space } z^* = \frac{z}{H} \tag{4.24}$$

We note $a$ the ratio of the conductivities $a = \Lambda_s/\Lambda_l$. The dimensionless form of Eqs. (4.15),(4.16),(4.17) are :

$$\frac{\partial^2 \Theta_l}{\partial z^{*2}} = \frac{\partial \Theta_l}{\partial t^*} \qquad z^* < I^*(t) \tag{4.25}$$

$$\frac{\partial \Theta_l}{\partial z^*} - a\frac{\partial \Theta_s}{\partial z^*} = St\frac{dI^*}{dt^*} \qquad z^* = I^*(t) \tag{4.26}$$

$$\frac{\partial^2 \Theta_s}{\partial z^{*2}} = \frac{1}{a}\frac{\partial \Theta_s}{\partial t^*} \qquad x^* > I^*(t) \tag{4.27}$$

assorted by the dimensionless initial and boundary conditions :

$$\Theta_l(t^*=0,z^*)=\Theta_s(t^*=0,z^*)=0 \tag{4.28}$$

$$\Theta(t^*,z^*=I^*(t^*))=1 \tag{4.29}$$

$$\Theta_l(t^*,z^*=0)=\Theta_d=\frac{T_d-T_{ini}}{T_m-T_{ini}} \tag{4.30}$$

$$\Theta_s(t^*,z^*=1)=\Theta_u=\frac{T_u-T_{ini}}{T_m-T_{ini}} \tag{4.31}$$

This set of equations (4.25)-(4.28) is discretized by using the finite difference method. The interface is located at $i+1$, the wall $z=0$ is located at $i=1$ and the wall $z=H$ is located at $i=N$. In the liquid phase, Eq. (4.25) becomes :

$$\frac{\Theta_{l,i+1}^{n+1}-2\Theta_{l,i}^{n+1}+\Theta_{l,i-1}^{n+1}}{\Delta z^2}=\frac{\Theta_{l,i}^{n+1}-\Theta_{l,i}^{n}}{\Delta t_n}$$

$$\Theta_{l,i}^{n}=-r_n\Theta_{l,i+1}^{n+1}+(1+2r_n)\Theta_{1,i}^{n+1}-r_n\Theta_{l,i-1}^{n+1} \tag{4.32}$$

with $r_n=\dfrac{\Delta t_n}{\Delta z^2}$.

Similarly in the solid phase, Eq. (4.27) becomes :

$$\Theta_{s,i}^{n}=-ar_n\Theta_{s,i+1}^{n+1}+(1+2ar_n)\Theta_{s,i}^{n+1}-r_n\Theta_{s,i-1}^{n+1} \tag{4.33}$$

The interface equation (4.26) allows us to deduce the time step $\Delta t_n$ during which the interface moves with a distance $\Delta z$.

$$\Delta t_n=\Delta z^2\times St\left(\Theta_{l,i+1}^{n+1}-\Theta_{l,i}^{n+1}-a\Theta_{s,i+2}^{n+1}+a\Theta_{s,i+1}^{n+1}\right)^{-1} \tag{4.34}$$

Since at the interface, $\Theta_{l,i+1}^{n+1}=\Theta_{s,i+1}^{n+1}=\Theta_m=1$, we deduce

$$\Delta t_n=\Delta z^2\times St\left((1+a)\Theta_m-\Theta_{l,i}^{n+1}-a\Theta_{s,i+2}^{n+1}\right)^{-1} \tag{4.35}$$

At $t^*=0$ ($n=0$), we set that the interface is at $i+1=2$, then $\Theta_{s,i+2}^{n+1}=0$ and $\Theta_{l,i}^{n+1}=\Theta_d$ according to Eqs. (4.28) and (4.30). The initial time step is :

$$\Delta t_0=\frac{\Delta z^2\times St}{(1+a)\Theta_m-\Theta_d} \tag{4.36}$$

Finally, the system to solve is summarized below under matrices form. In the liquid

phase, we write $AK^{n+1} = K^n + C$ corresponding to

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ -r_n & 1+2r_n & -r_n & 0 & \cdots \\ 0 & -r_n & 1+2r_n & -r_n & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \cdots \\ \vdots & \cdots & -r_n & 1+2r_n & -r_n \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_{l,1}^{n+1} \\ \Theta_{l,2}^{n+1} \\ \Theta_{l,3}^{n+1} \\ \vdots \\ \Theta_{l,i}^{n+1} \\ \Theta_{l,i+1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Theta_{l,2}^{n} \\ \Theta_{l,3}^{n} \\ \vdots \\ \Theta_{l,i}^{n} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Theta_d \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.37}$$

in the developed form including boundary conditions In the solid phase, we have $BJ^{n+1} = J^n + D$ corresponding to

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & \\ -ar_n & 1+2ar_n & -ar_n & 0 & \cdots & \\ 0 & -ar_n & 1+2ar_n & -ar_n & \cdots & \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \cdots & \\ \vdots & \cdots & -ar_n & 1+2ar_n & -ar_n & \\ 0 & \cdots & \cdots & & \cdots & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_{s,i+1}^{n+1} \\ \Theta_{s,i+2}^{n+1} \\ \Theta_{s,i+3}^{n+1} \\ \vdots \\ \Theta_{s,N}^{n+1} \\ \Theta_{s,N+1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Theta_{s,i+2}^{n} \\ \Theta_{s,i+3}^{n} \\ \vdots \\ \Theta_{s,N}^{n} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \Theta_u \end{pmatrix} \tag{4.38}$$

$\Delta t_n$ and $\Delta t_0$ are evaluated considering Eqs. (4.35) and (4.36).

# Chapitre 5

# Étude du changement de phase du polyéthylène glycol en configuration Rayleigh Bénard

Dans ce chapitre, après avoir vu l'impact de la convection naturelle sur la fusion d'un matériau pur, l'hexadécane, nous nous intéressons au comportement d'un matériau présentant une gamme de température de fusion. Dans le cas de polymère comme le polyéthylène glycol (PEG), le matériau présente une dispersion des longueurs de chaînes, ce qui induit une plage de température de fusion. D'autres matériaux peuvent présenter une zone molle comme les alliages de métaux ou les mélanges de produits. Dans le cas de la solidification d'un alliage, la phase solide est plus dense que l'alliage fondu en raison des différences de composition. La variation de densité induite par la différence de composition est plus importante que celle induite par la température. De plus, la densité de l'alliage fondu augmente lorsque la température augmente à cause des variations de composition. Lorsque cet alliage de métal est solidifié à partir d'une frontière froide par le bas, les particules en contact de la frontière solide dans la zone molle sont froides. Ces particules froides sont moins denses que celles au dessus qui sont plus chaudes. La zone molle peut être vue comme un milieu poreux en prenant en considération la résistance de Darcy . Les effets de dissipation thermique et visqueuse ainsi que la résistance de Darcy sont des effets stabilisants alors que les effets de densité sont déstabilisants. Les particules de la zone molle auront tendance à monter à condition que les effets déstabilisants soient supérieurs aux effets stabilisants. Dans ce cas, la convection est présente dans la zone molle. L'interface "zone molle-solide" est déformée alors que l'interface "zone molle-liquide" reste plane. Ces phénomènes de convection ont été largement étudiés dans le cas d'alliages de métaux ou des sels [1, 2, 3, 4] mais aussi dans le cas de mélange de glucose et d'eau [5].

Cependant, le matériau étudié dans cette thèse est un matériau composé d'un seul produit, même s'il peut présenter une variation des longueurs de chaînes moléculaires. Il n'y a pas de gradient de densité causé par l'existence d'un autre composant. La présence

d'une zone molle et l'existence d'une plage de température de fusion sont dues à des longueurs chaînes de polymères différentes. Seules quelques études numériques considèrent la zone molle comme un milieu poreux dont la porosité varie en fonction de la fraction solide [6, 7], cette fraction dépendant de la température. Il est alors possible de modéliser le problème de convection dans la phase liquide en connaissant la température en tout point. Dans les autres études, les matériaux polymères comme le polyéthylène glycol (PEG) sont souvent considérés avec une température de fusion unique pour simplifier le problème [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Le but de notre étude est de comprendre l'effet de la convection naturelle sur la phase liquide et sur la zone molle dans le cas du PEG. Plus particulièrement, nous nous intéressons à l'évolution des phases en fonction des conditions expérimentales, au démarrage de la convection, à la présence ou non de convection dans la zone molle et à l'influence de la convection sur les transferts thermiques.

Ce chapitre commencera par une partie traitant des matériaux et méthodes. Ensuite les résultats obtenus en conduction puis en convection seront présentés. Finalement, ces résultats seront discutés.

## 5.1 Matériaux et méthodes

### 5.1.1 Matériaux

Le matériau étudié est le PEG 600. Grâce à ses propriétés (présentées dans le chapitre 3), il est possible d'évaluer les nombres caractéristiques du matériau tels que le nombre de Stefan $St$ et le nombre de Prandtl $Pr$. Le nombre de Stefan est le rapport entre la chaleur latente de fusion $\Delta H$ et la chaleur échangée sans changement de phase $c_p \Delta T$, $c_p$ étant la capacité calorifique de la phase liquide :

$$St = \frac{\Delta H}{c_p \Delta T} = 60 \tag{5.1}$$

avec $\Delta H = 128.7$ kJ.kg$^{-1}$, $c_p = 2.13$ kJ.kg$^{-1}$.K$^{-1}$ (voir chapitre 3, [14]) et $\Delta T$=1°C.

Le nombre de Prandtl est le rapport entre la diffusivité cinématique $\nu$ et la diffusivité thermique $\kappa$, à 300 K en phase liquide nous avons :

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} = 1460 \tag{5.2}$$

La valeur importante du nombre de Prandtl montre que les effets de dissipation visqueuse sont très supérieurs aux effets de dissipation thermique. Dans le cas de l'hexadécane, les nombres sans dimension ont pour valeurs $St = 110$ et $Pr = 45$. Le nombre de Stefan a une influence sur la vitesse du front de fusion et sur le temps nécessaire à atteindre le régime stationnaire. Une augmentation de $St$ implique une diminution de la vitesse du front de fusion [15]. La valeur du nombre de Stefan du PEG 600 reste néanmoins proche de la valeur du nombre de Stefan de l'hexadécane.

### 5.1.2 Dispositif et protocoles expérimentaux

Le dispositif expérimental est le même que présenté dans le chapitre 4. Un seul rapport d'aspect $AR = D/H = 4.56$ a été exploré, soit une cavité cylindrique de diamètre $D$=114 mm et de hauteur $H$=25 mm.

On notera $T_d$ la température de la paroi inférieure ("$d$=down") et $T_u$ la température de la paroi supérieure ("$u$=up"). À l'état initial de chaque expérience, le matériau est complètement solide et isotherme en imposant la même température aux deux parois $T_u = T_d < T_s$ avec $T_s$ la température de solidification. Afin d'observer la fusion du matériau, une des deux plaques est amenée à une température supérieure à la température de fusion $T_f$. En fonction du régime souhaité (fig. 5.1), la paroi chauffée est différente : pour observer un régime conductif stable, la paroi supérieure est chaude et pour un régime conductif instable avec apparition possible de la convection le chauffage se fait par le bas. L'autre paroi reste à une température froide inférieure à la température de solidification.

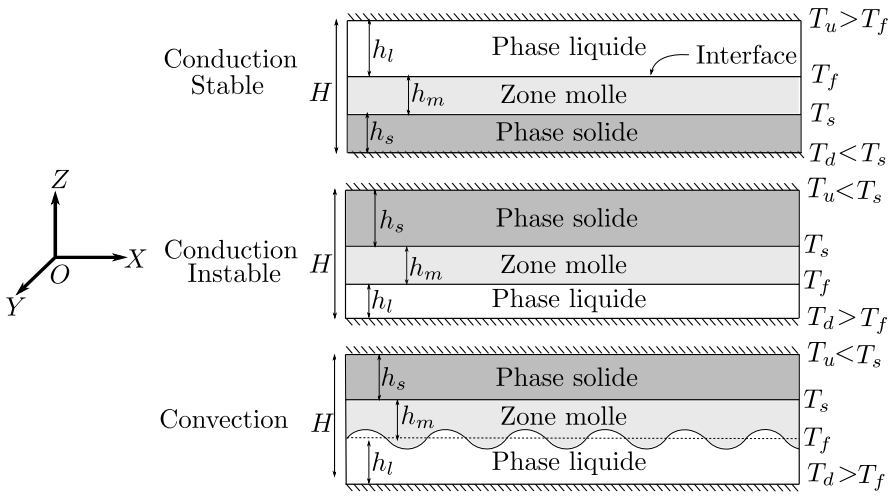



**Figure 5.1** – Schéma du changement de phase en conduction stable $T_u > T_d$ (en haut), en conduction dans une configuration instable $T_u < T_d$ (au milieu) et en convection dans le cas d'un matériau présentant une zone molle.

### 5.1.3 Protocole IRM

La cellule est placée dans l'imageur Biospec Avance 24/40 équipé d'une bobine de gradient de diamètre intérieur 200 mm et d'un résonateur en quadrature de 160 mm de diamètre. Le champ magnétique est de 2.34 T et la fréquence de résonance des protons de 100.3 MHz. Pour des raisons d'acquisition de données, deux plans de mesures ont été sélectionnés : un plan horizontal XY et un plan vertical XZ. Le plan vertical XZ est une coupe verticale au centre du cylindre, le plan XY est une coupe horizontale du cylindre (fig. 5.2). La position du plan horizontal est variable afin d'imager dans la phase liquide.

Pour les images dans le plan XZ, le champ de vue (field of view FOV) est de 256 px pour 12 cm dans la direction Z et 64 px pour 12 cm dans la direction X. Cela correspond à une taille de voxel de 0.46875 mm × 1.875 mm. Dans le plan XY, deux champs de vue

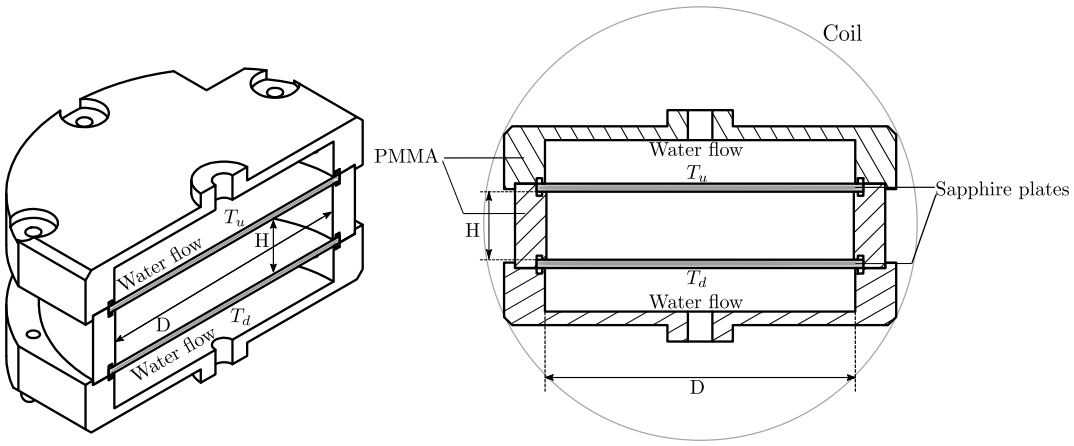


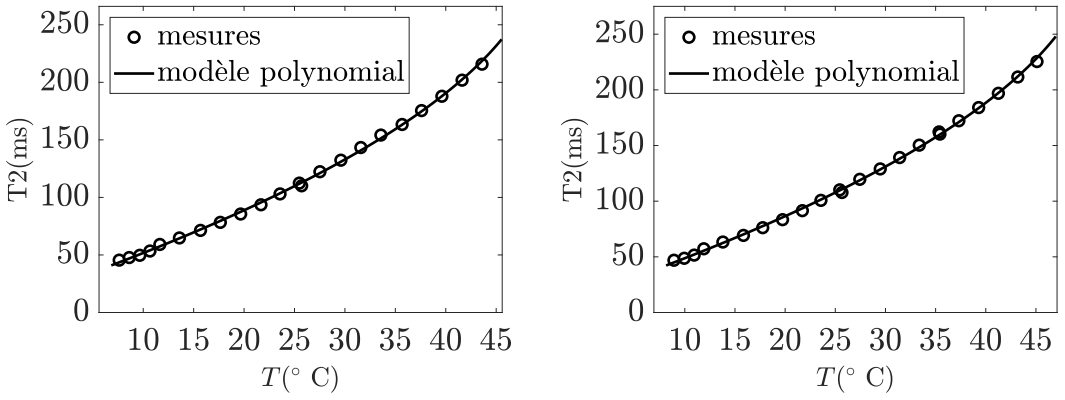

**Figure 5.2** – Coupes du dispositif expérimental

différents ont été utilisés : 64 px×64 px et 128 px×128 px pour 12 cm×12 cm. L'épaisseur de coupe est de 2 mm pour chaque image. La résolution spatiale est précisée au moment de la présentation des résultats.
L'IRM permet de cartographier différentes grandeurs physiques. En particulier dans ce travail, nous avons utilisées les techniques suivantes :

- Les phases solide et liquide ainsi que la zone molle sont imagées grâce à une cartographie de densité de protons dans le plan XZ de la même manière que dans le chapitre précédent (chapitre 4). Le temps d'écho ($TE$) est de 14 ms et le temps de répétition ($TR$) est de 1000 ms. À 30°C, le temps de relaxation longitudinal $T_1$ du PEG 600 est de 200 ms, $TR$ est donc égal à $5\times T_1$. Le temps d'écho $TE$ est court et le temps de répétition $TR$ est long (comme vu dans la section 1.2.4) pour obtenir une cartographie de densité de protons et ainsi de phases. En effet, la zone de faible signal correspond à la phase solide avec des temps de relaxation très courts et celle a fort signal à la phase liquide avec des temps de relaxation longs. Il existe néanmoins entre ces deux régions une zone intermédiaire qui correspond à un mélange solide-liquide appelée zone molle. Il est à noter que contrairement à l'hexadécane, il y a quand même un faible signal dans la phase solide, ce qui traduit une certaine mobilité résiduelle dans cette phase.

- Les cartographies de vitesse sont la différence entre une image avec et sans gradients d'encodage de vitesse. Elles sont obtenues dans les deux plans XY et XZ. Il est possible d'obtenir pour chaque plan les mesures locales des trois composantes de la vitesse (voir section 1.2.4). Les paramètres expérimentaux sont les suivants : le temps de répétition ($TR$) est de 1000 ms et le temps d'écho ($TE$) est de 28 ms, la durée des impulsions de gradient ($\delta$) est de 4 ms et la durée entre deux impulsions de gradients ($\Delta$) est de 12 ms. La puissance des gradients d'encodage de vitesse est choisie entre 100 et 180 mT/m, une faible valeur de gradient pouvant être utilisée pour mesurer des vitesses plus élevées (voir paragraphe 1.2.4.6). Avec nos paramètres expérimentaux, la vitesse limite détectable est de l'ordre de $5\times10^{-5}$ m/s [16].

- Le temps de relaxation transversale $T_2$ varie en fonction de la température. La mesure de $T_2$ est obtenue grâce à une expérience d'écho de spin à échos multiples, avec un temps d'écho de 25 ms et un train de 12 échos. On acquiert une image par écho et on obtient donc 12 images avec un temps d'écho effectif allant de 25 ms à 300 ms par pas de 25 ms. Le temps de répétition $TR$ est de 1000 ms. Pour différentes valeurs de température, une cartographie de temps de relaxation est réalisée en conditions isothermes dans toute la couche de PEG ($T_u = T_d$). La valeur de $T_2$ à chaque température est la valeur moyenne au centre de l'image. Cette zone est définie comme étant la taille du cylindre divisée par 2 afin de ne pas tenir compte des déformations sur les bords causées par la non homogénéité du champ magnétique radiofréquence. Grâce à cette calibration, il est possible d'obtenir une loi reliant le temps de relaxation $T_2$ et la température (voir section 1.2.4.7). Une calibration est réalisée pour chaque plan (fig. 5.3) car les temps de relaxation mesurés peuvent légèrement différer du fait de paramètres expérimentaux différents. La résolution sur la température obtenue grâce aux cartographies de temps de relaxation est estimée à 0.5°C.




**(a)** Calibration dans le plan XZ **(b)** Calibration dans le plan XY

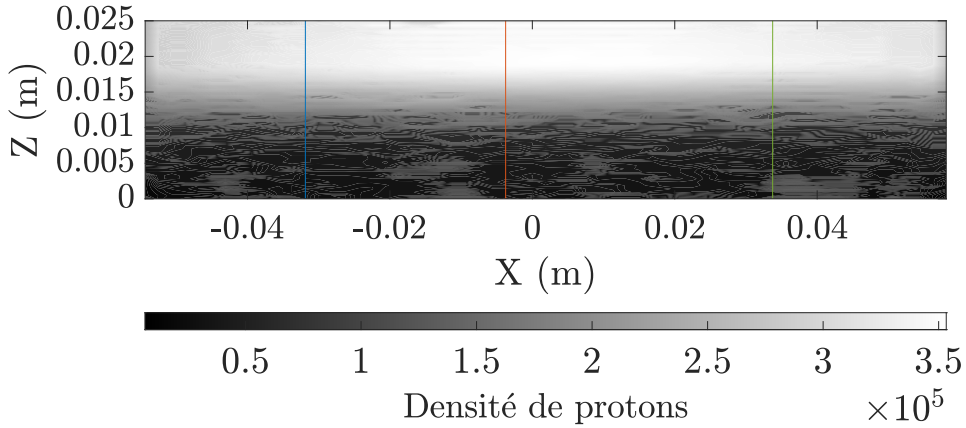
**Figure 5.3** – Courbe de calibration du temps de relaxation transversale $T_2$ en fonction de la température pour le matériau PEG 600

Dans le cas de l'hexadécane (chapitre 4), nous n'avons pas pu obtenir d'images de température correctes pour plusieurs raisons : (1) La variation du temps de relaxation avec la température est plus faible (2% par degrés au lieu de 5% dans le cas du PEG). (2) Pendant la mesure du temps de relaxation $T_2$ il y a une atténuation supplémentaire du signal dû aux effets de diffusion. Comme le coefficient de diffusion de l'hexadecane est beaucoup plus élevé que celui du PEG, ces effets de diffusion sont plus importants. (3) Les amplitudes de variations de température utilisées sont moins importantes, de l'ordre de 2°C pour l'hexadécane au lieu de 10°C à 20°C dans ce chapitre. Cette différence s'explique par une différence de propriétés thermiques nécessitant un plus grand gradient de température dans le cas du PEG pour un même nombre de Rayleigh.

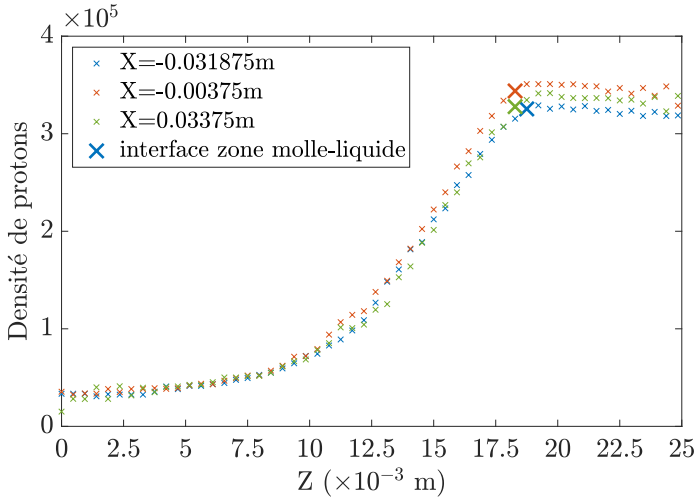
## 5.2 Conduction stable

Dans un premier temps, nous nous intéressons à un chauffage par le haut $T_u > T_f > T_s > T_d$ (fig. 5.1), cette configuration correspondant à une stratification en masse volumique stable. Il n'y a pas de convection. Afin de voir l'évolution de la fusion au cours du temps et des conditions expérimentales, il est nécessaire d'identifier la position des interfaces expérimentalement.

Sur une image de densité de protons du PEG 600, la partie liquide présente un signal très important et la partie solide un signal faible (mais non nul figs. 5.4a et 5.4b). Cette différence de signal s'explique par une différence de temps de relaxation entre ces deux phases, le temps de relaxation $T_2$ de la phase solide étant beaucoup plus court que celui de la phase liquide.




**(a)**




**(b)**

**Figure 5.4** – (a) Cartographie de densité de protons et (b) Profils de densité de protons à différentes positions X montrées en (a) pour $T_d$=6.18 °C et $T_u$=31.80 °C

Il est alors complexe de délimiter la zone molle entre la phase liquide et solide puisqu'il y a une évolution progressive du signal dans les différentes phases (fig. 5.4). Cette évolution correspond à la proportion solide-liquide.

Dans le chapitre précédent, dans le cas de l'hexadecane, nous avons défini la phase solide grâce à un seuil : les voxels où le signal est inférieur à deux fois le niveau du bruit moyen hors de l'objet sont considérés en phase solide. Cependant, le PEG comporte 3 parties : une phase solide, une phase liquide ainsi qu'une zone molle. On pourrait utiliser deux seuils : un pour l'interface "solide-zone molle" et un pour l'interface "zone molle-liquide" mais la détermination de ces deux seuils est compliquée et fortement dépendante du matériau, du champ de vue et des paramètres expérimentaux. Cela est aussi complexe par le fait que la phase solide du PEG présente un faible signal, au contraire de la phase solide de l'hexadécane où il n'y avait pas du tout de signal.

En phase liquide, la densité de protons est importante et constante, comme c'est le cas sur la figure 5.4b de Z≈18 mm à Z=25 mm. Le gradient de densité de protons est proche de zéro. Lorsqu'il y a variation de la densité de protons c'est le passage de la phase liquide vers la zone molle et cela se traduit par un gradient non nul. Cette transition est observée à Z≈18 mm sur la figure 5.4b, en dessous de cette valeur de Z la densité de protons décroît. La position de l'interface liquide-zone molle est en gras sur la représentation des profils de densité de protons (fig. 5.4b), c'est le point à partir duquel la densité de protons n'est plus constante.

La variation progressive de la densité de protons sur un profil ne permet pas de trouver l'interface zone molle-solide. La cartographie de temps de relaxation peut nous permettre de mieux préciser la position de cette interface.

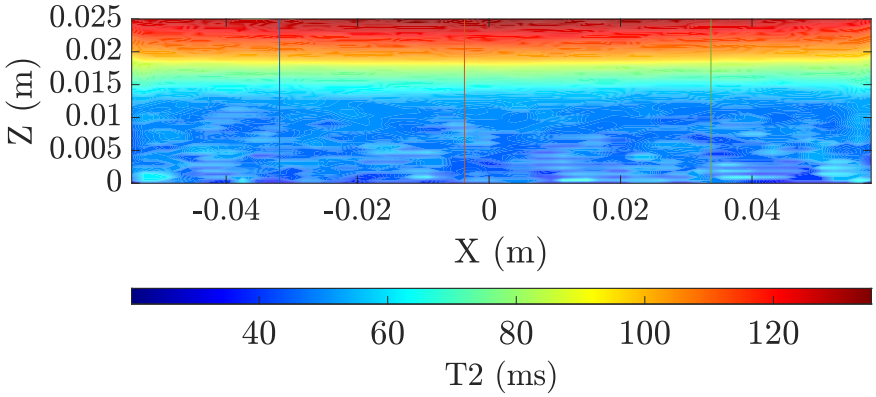



**Figure 5.5** – Cartographie de temps de relaxation $T_2$ pour $T_d$=6.18 °C et $T_u$=31.80 °C

Le temps de relaxation $T_2$ (fig. 5.5) décroit en même temps que la température. En effet sur la cartographie de temps de relaxation $T_2$, les temps de relaxation longs (en rouge) correspondent aux températures chaudes et les temps de relaxation courts (en bleu) correspondent aux température froides. À partir d'un certain voxel de hauteur Z, l'erreur d'ajustement de $T_2$ (à partir de l'équation 1.62) augmente à cause d'un signal trop faible sur les images. Sur la figure 5.6a, ce voxel est à Z=0.01 m, représenté par la croix rouge. On considérera alors qu'en dessous de ce point le matériau est solide. De la même manière, à titre d'exemple, les figures 5.6b et 5.6c montre les interfaces zone molle-solide pour différentes positions.

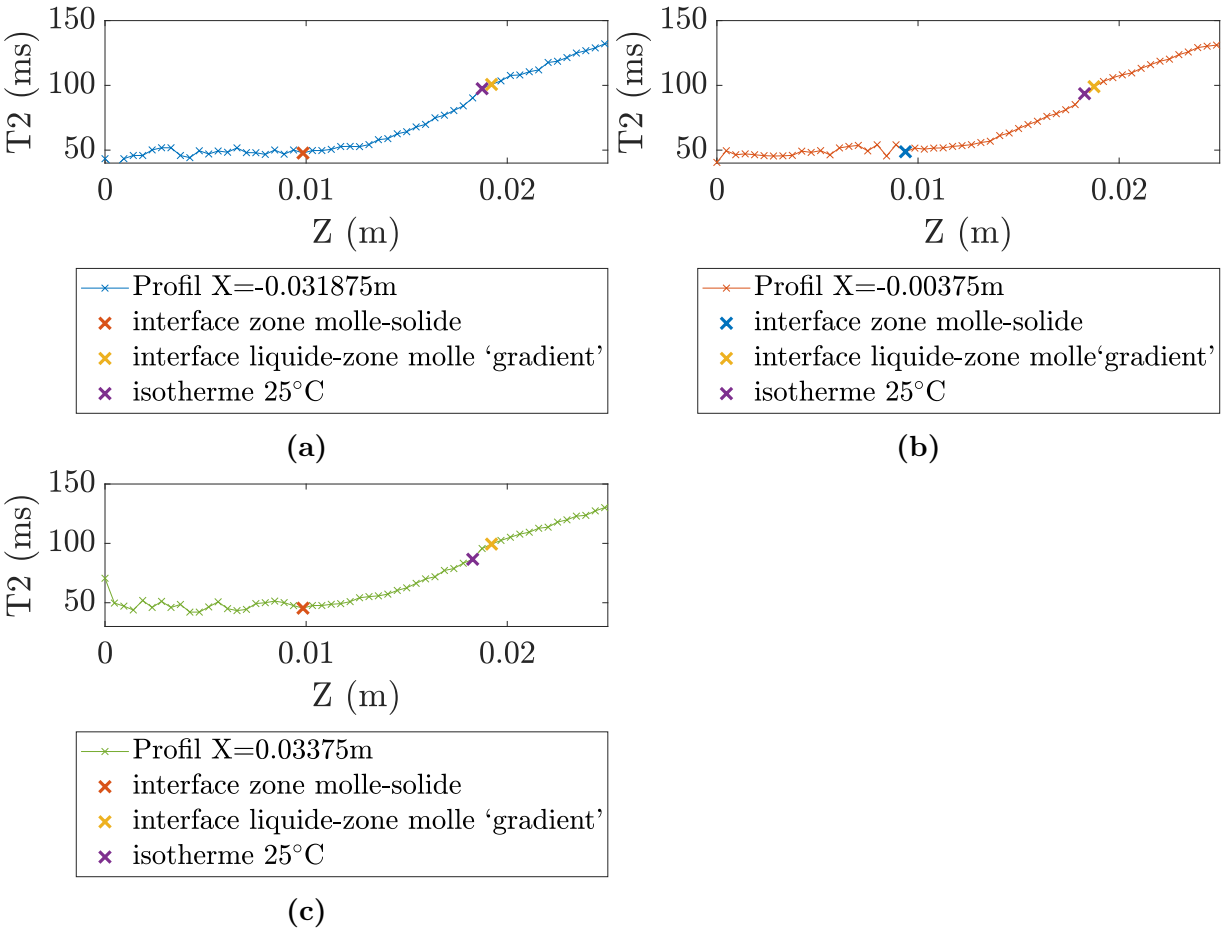



**FIGURE 5.6** – Profil de temps de relaxation dans un plan axial en cas conductif pour différentes positions montrées sur la figure 5.4a avec $T_d$=6.18 °C et $T_u$=31.80 °C

Les hauteurs de la phase liquide et de la zone molle sont obtenues par une différence entre la position de la paroi et la position de l'interface. L'erreur estimée est d'un voxel sur la position de la paroi et d'un voxel sur la position de l'interface liquide-zone molle. L'incertitude sur la position de l'interface zone molle-solide est estimée à 3 voxels.

La cartographie de temps de relaxation permet d'obtenir une cartographie de température. Comme vu précédemment, la fusion du PEG 600 commence à 10°C et termine à 25 °C (283.4-298.5 K) (chapitre 3). La position de l'interface liquide-zone molle doit donc correspondre à l'isotherme à la température à partir de laquelle la fusion est terminée (25°C), elle est représentée sur la figure 5.7. La position de l'isotherme à 25°C et la position de l'interface zone molle-liquide par la méthode du gradient du profil de densité de protons sont égales à un voxel près (fig. 5.8). Dans la suite, l'interface liquide-zone molle sera déterminée via la valeur de la position de l'isotherme car cette méthode fonctionne même sur des images bruitées. Sur les images traitées, une variation de 0.5°C (erreur sur la température) ne modifie la position de l'interface que d'un voxel au maximum.

En dessous de 16°C, la cartographie de température est très bruitée. Il ne nous sera donc pas possible de déterminer l'interface zone molle-solide en traçant l'isotherme à 10°C.

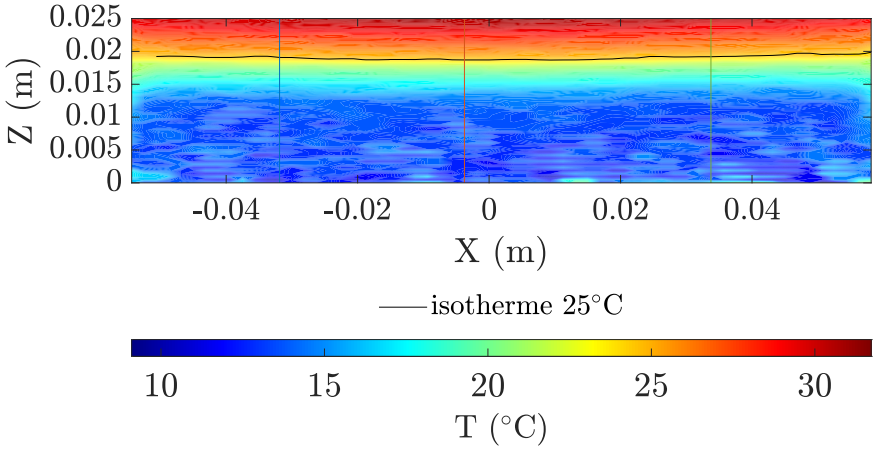



**FIGURE 5.7** – Cartographie de température dans le plan XY au centre, $T_d$=6.18 °C et $T_u$=31.80 °C

De manière théorique, on peut estimer ces deux positions par le calcul : considérons un MCP, en régime conductif pur et stationnaire. Le régime est établi : il y a égalité entre le flux dans la partie liquide $\phi_l$, le flux dans la partie zone molle $\phi_m$ et le flux dans la partie solide $\phi_s$ ($\phi_l = \phi_m$ et $\phi_m = \phi_s$). On note $\Delta T_l$ la différence de température dans la phase liquide entre la paroi chaude et la température de fusion $T_f$, $\Delta T_m$ la différence de température dans la zone molle entre $T_f$ et la température de solidification $T_s$ ; et $\Delta T_s$ la différence de température entre la paroi froide et $T_s$.

$$\phi_l = \frac{\Lambda_l \Delta T_l}{h_l} \tag{5.3}$$

$$\phi_m = \frac{\Lambda_m \Delta T_m}{h_m} \tag{5.4}$$

$$\phi_s = \frac{\Lambda_s \Delta T_s}{h_s} \tag{5.5}$$

avec $\Lambda_l$ la conductivité thermique de la phase liquide, $\Lambda_m$ la conductivité thermique de la zone molle et $\Lambda_s$ la conductivité thermique de la phase solide. Les conductivités thermiques sont prises constantes en fonction de la température, $\Lambda_l = 0.19\text{W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$ et $\Lambda_s = 0.27\text{W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$. On considère $\Lambda_m$ est égale à la moyenne de $\Lambda_s$ et $\Lambda_l$, cette hypothèse permettant une première résolution simple de ces équations. Grâce à la résolution de ces équations, la hauteur de la phase liquide $h_l$ et la hauteur de la zone molle $h_m$ théorique en régime conductif pur sont :

$$h_l = \frac{H\Lambda_l \Delta T_l}{\Lambda_l \Delta T_l + \Lambda_m \Delta T_m + \Lambda_s \Delta T_s} \tag{5.6}$$

$$h_m = \frac{H\Lambda_m \Delta T_m}{\Lambda_l \Delta T_l + \Lambda_m \Delta T_m + \Lambda_s \Delta T_s} \tag{5.7}$$

La position théorique de l'interface liquide-zone molle est représentée en ligne continue violette sur la figure 5.8. La hauteur de la phase liquide expérimentale mesurée en

conduction est égale à l'incertitude près à la hauteur théorique. La position théorique de l'interface zone molle-solide correspond à la hauteur liquide additionnée à la hauteur de la zone molle (fig. 5.1). Cette position théorique est plus éloignée de la position de l'interface zone molle-solide expérimentale. Il y a plusieurs possibilités pour expliquer cet écart : (1) dans le modèle théorique (eq. 5.7) la conductivité thermique de la zone molle est supposée constante. Ce modèle n'est pas adapté car il faut prendre en considération les variations de conductivité thermique en fonction de la température. (2) Comme vu précédemment, l'erreur expérimentale pour déterminer l'interface zone molle-solide est importante.

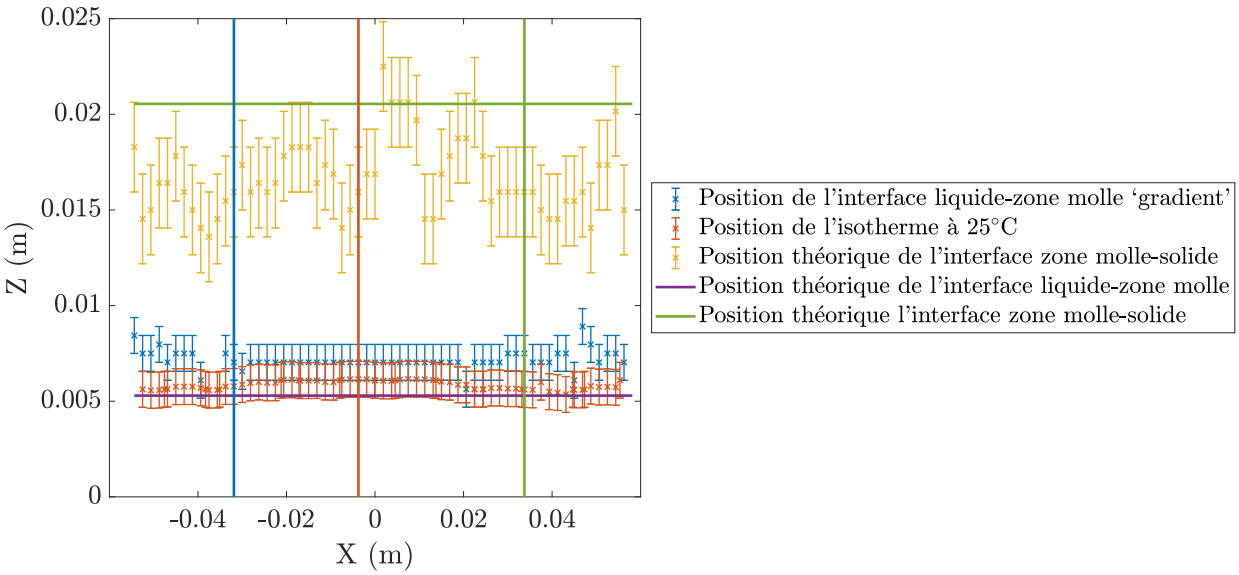



**Figure 5.8** – Position de l'interface liquide-zone molle, position de l'interface zone molle-solide et position de l'isotherme à 25°C dans un cas conductif avec $T_d$=6.18°C et $T_u$=31.80°C.

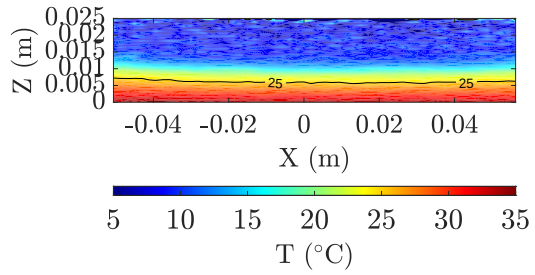
## 5.3 Convection

Afin de voir l'effet de la convection sur la fusion du MCP, on s'intéresse maintenant au chauffage par la paroi inférieure ($T_u < T_s < T_f < T_d$), en régime instationnaire et en régime stationnaire.

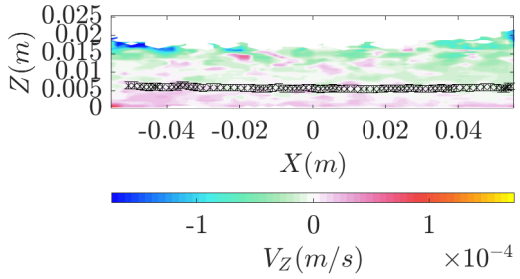
### 5.3.1 Régime instationnaire

#### 5.3.1.1 Démarrage de la convection

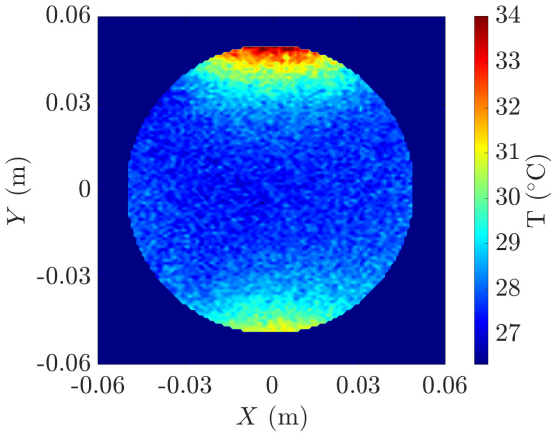
Pour obtenir un régime stationnaire, nous procédons comme suit : initialement le matériau est solide $T_u = T_d = 5.8$°C. Puis la température de la paroi inférieure est imposée à $T_d = 34.4$°C à partir de t=0s, c'est une référence de temps. La température de la paroi supérieure reste constante à $T_u = 5.8$°C.



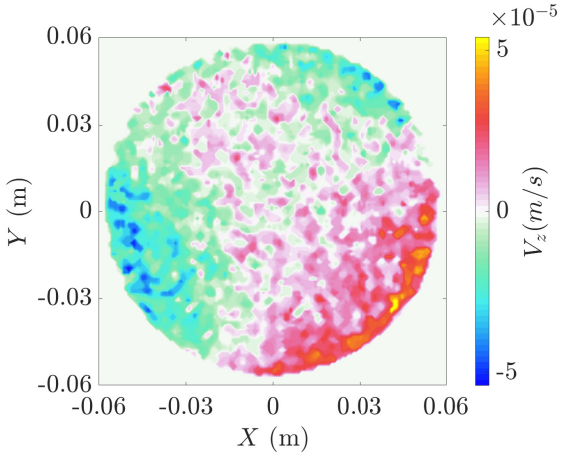

**(a)** Cartographie de température dans le plan XZ



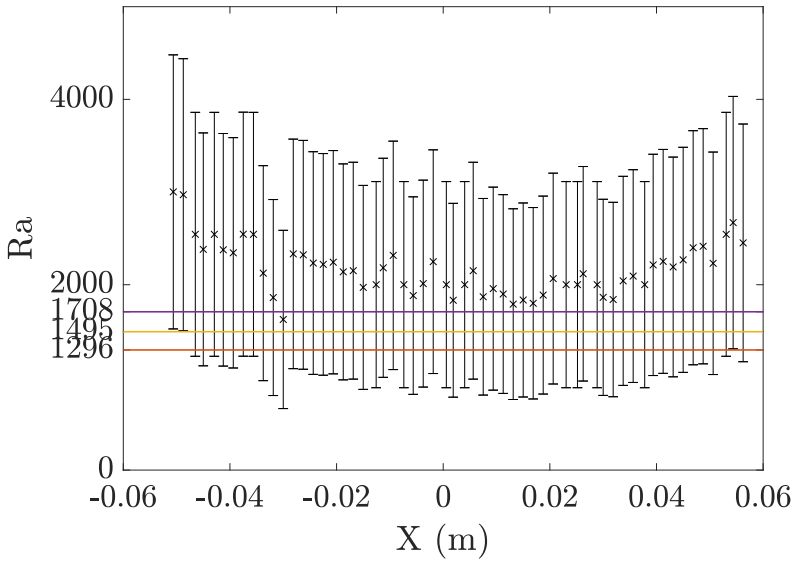

**(b)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XZ, les croix représentent la position de l'isotherme à 25°C




**(c)** Cartographie de température dans le plan XY




**(d)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XY




**(e)** Nombre de Rayleigh en fonction de la position.

**FIGURE 5.9** – Cartographies de température et de vitesse ; et nombre de Rayleigh dans la phase liquide dans un cas convectif $T_u$=5.8°C, $T_d$=34.4°C et $t = 9.7 \times 10^3$s.

Le nombre de Rayleigh dans la phase liquide est :

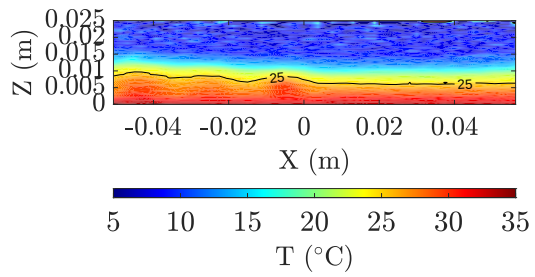
$$Ra = \frac{\rho g \beta \Delta T_l h_l^3}{\eta \kappa} \tag{5.8}$$

avec $\rho$ la masse volumique, $g$ la gravité, $\beta$ le coefficient d'expansion volumique, $\eta$ la viscosité dynamique, $\kappa$ la diffusivité thermique, $\Delta T_l$ la différence de température dans la phase liquide. Le nombre de Rayleigh peut être obtenu localement à partir de la hauteur liquide locale $h_l$ ou moyen à partir de la hauteur liquide moyenne $\overline{h_l}$.

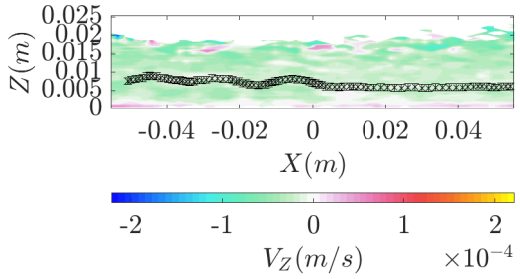
Sur les figures 5.9e - 5.10e et 5.11e, les lignes en couleurs correspondent aux valeurs critiques de Rayleigh $Ra_c$ obtenues dans la littérature. La ligne rouge, $Ra_c = 1296$, est obtenue dans l'étude de Vasil et Proctor [17] pour une fusion instationnaire. Les lignes orange et violette, $Ra_c = 1493$ et $Ra_c = 1708$, sont obtenues par Davis *et al.* [18] dans un cas de fusion stationnaire respectivement pour $A > 1$ et $A = 0$, A étant le rapport de la hauteur liquide sur la hauteur solide. Ces valeurs sont données dans le cas d'un MCP ne présentant pas de zone molle. Le cas $A = 0$, correspond à la configuration de Rayleigh-Bénard classique sans changement de phase avec parois de conductivités infinies. Pour le cas $A > 1$, la hauteur du solide est toujours supérieure à celle du liquide, ce qui implique une dissymétrie significative en termes de conditions limites thermiques haut - bas. La paroi supérieure vue par la phase liquide est la phase solide, celle ci est un conducteur thermique imparfait. Pour $A > 1$, la hauteur liquide doit être inférieure à 0.0125 m, ce qui est le cas pour les images 5.9a- 5.10a et 5.11a.

Le nombre de Rayleigh (eq. 5.8) présenté sur les figures 5.9e 5.10e et 5.11e est basé sur la hauteur liquide locale, et son erreur est basée sur une erreur de deux voxels pour la hauteur et une erreur de 0.5°C pour la température. On regarde l'évolution de la hauteur liquide et l'évolution du nombre de Rayleigh en fonction du temps dans cette expérience. La figure 5.9 représente l'état du système à $t = 9.7 \times 10^3$ s. Sur la figure 5.9a, l'isotherme à $T_f$ et les autres isothermes sont planes et parallèles à la paroi inférieure. Le régime est conductif. Le nombre de Rayleigh à l'erreur près est inférieur aux seuils discutés précédemment de 1296, 1495, 1708. Sur les images de vitesse dans le plan XZ et dans le plan XY (figs. 5.9b et 5.9b), il n'y pas de vitesse supérieures à la limite de détection ($5\times10^{-5}$m/s). Dans le plan XY (fig. 5.9c), la température est uniforme et égale à 28°C sauf sur les bords. Comme dit précédemment, la déviation sur les bords est due à l'inhomogénéité du champ magnétique et à la taille de l'objet.

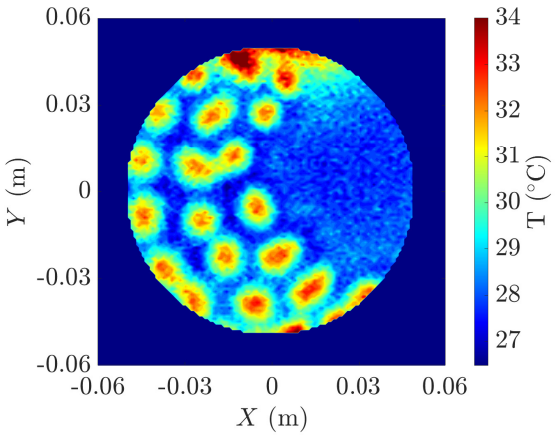
La figure 5.10 représente l'état du système à $t = 4.9 \times 10^4$ s après avoir imposé la température. Sur la figure 5.10e pour $X < 0$ m, le nombre de Rayleigh (erreur comprise) est supérieur à 2000 et l'isotherme à 25°C est ondulée sur la figure 5.10a. Pour $X > 0$ m, l'interface est plate et le nombre de Rayleigh à l'erreur près est compris entre 1000 et 4000. La figure 5.10b est une cartographie de vitesse verticale ascendante/descendante dans le plan vertical XZ, la vitesse étant au niveau de la limite de détection ($5 \times 10^{-5}$ m/s).



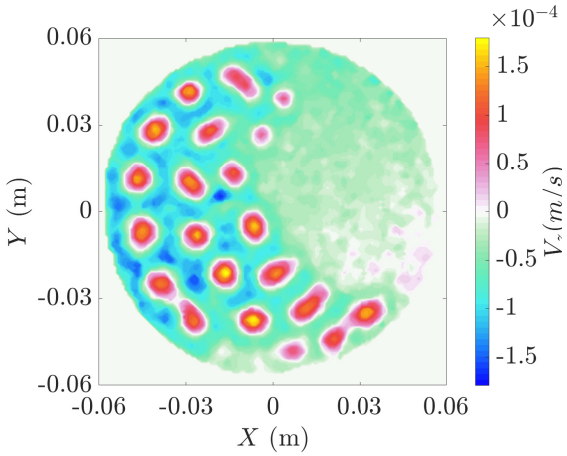

**(a)** Cartographie de température dans le plan XZ



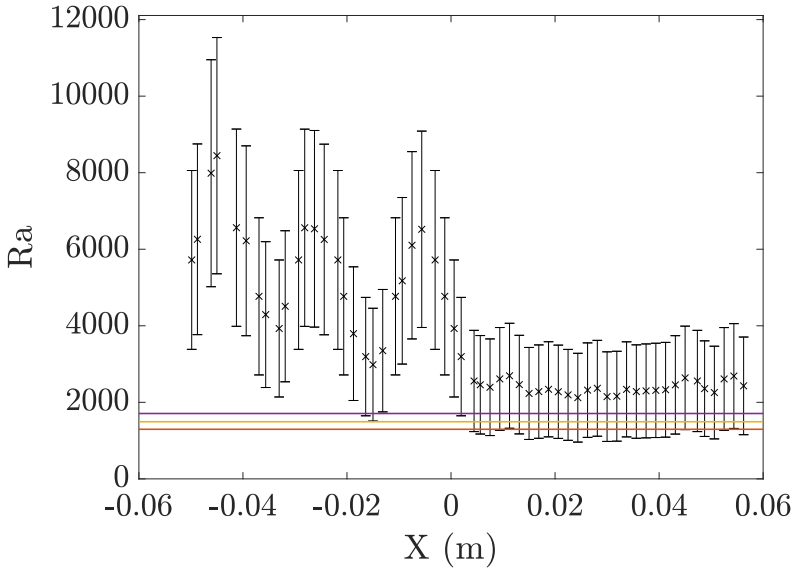

**(b)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XZ, les croix représentent la position de l'isotherme à 25°C




**(c)** Cartographie de température dans le plan XY

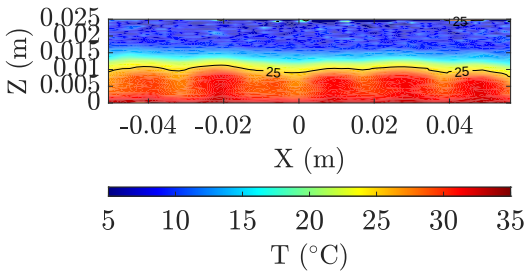



**(d)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XY

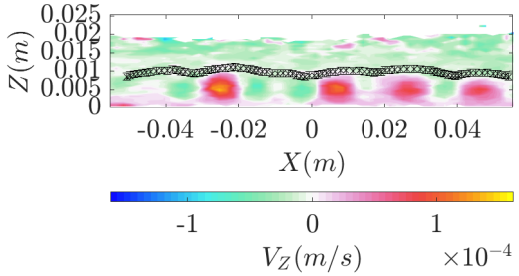



**(e)** Nombre de Rayleigh en fonction de la position.

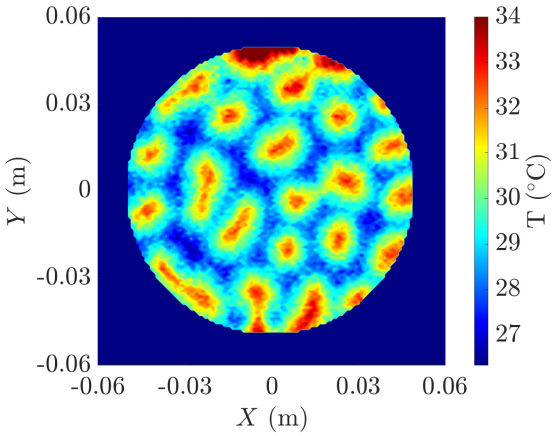
**FIGURE 5.10** – Cartographies de température et de vitesse ; et nombre de Rayleigh dans la phase liquide dans un cas convectif $T_u$=5.8°C, $T_d$=34.4°C et $t = 4.9 \times 10^4$s



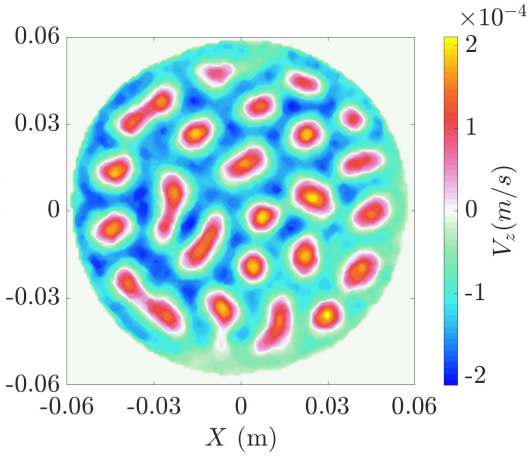

**(a)** Cartographie de température dans le plan XZ



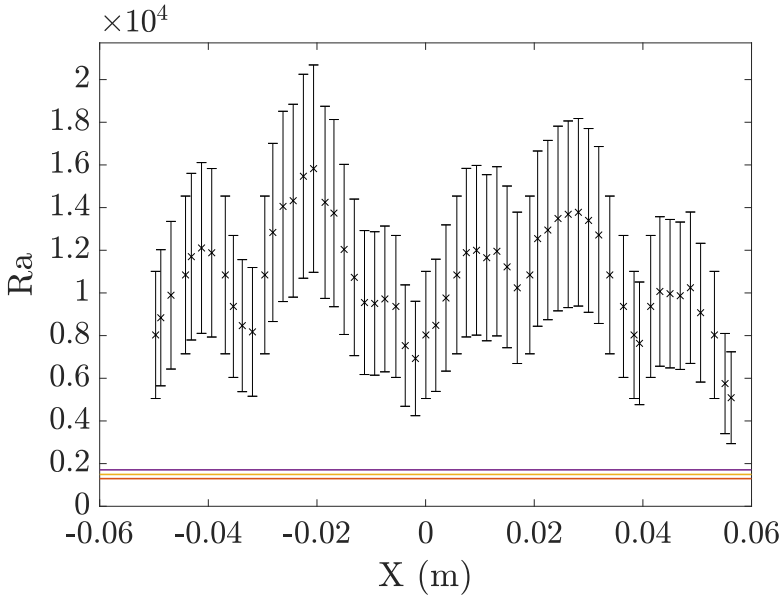

**(b)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XZ, les croix représentent la position de l'isotherme à 25°C




**(c)** Cartographie de température dans le plan XY




**(d)** Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XY




**(e)** Nombre de Rayleigh

**FIGURE 5.11** – Cartographies de température et de vitesse ; et nombre de Rayleigh dans la phase liquide dans un cas convectif $T_u$=5.8°C, $T_d$=34.4°C et $t = 7.9 \times 10^4$s

Dans le plan XY, la cartographie de température (fig. 5.10c) et la cartographie de vitesse (fig. 5.10b) permettent de voir des flux chauds/ascendants et des flux froids/descendants. L'image dans le plan XZ est obtenue en $Y = 0$ m (sur l'image XY). Il s'avère que la position de cette coupe XZ se fait sur une ligne où la variation de vitesses est inférieure à $5\times10^{-5}$ m/s et il n'est donc pas possible de voir le démarrage de la convection sur cette image. Dans ce cas, l'image de température et la déformation des isothermes permet de détecter le démarrage de la convection dans le plan XZ (fig. 5.10a).

La figure 5.11 représente l'état du système à $t = 7.9 \times 10^4$ s. À partir de ce temps, la hauteur moyenne de liquide est constante. L'interface liquide-zone molle n'est plus plate mais déformée et le nombre de Rayleigh à l'erreur près est supérieur à 3000 en tout point. L'intensité de la convection est plus importante et nous pouvons voir que les valeurs de vitesse sont supérieures à la limite de détection, notamment dans le plan XZ (fig. 5.11b). Les flux chauds et froids (figs. 5.11a et 5.11c) correspondent respectivement aux flux ascendants et descendants. Ces résultats sont préliminaires et ne permettent pas de conclure sur la valeur précise du nombre de Rayleigh critique. Il est nécessaire de refaire des expériences en réduisant la taille de voxel afin d'améliorer la précision sur le nombre de Rayleigh. Cependant, réduire la taille de voxel diminue la quantité de signal contenu dans un voxel, la différence entre un voxel "liquide", "solide" et "zone molle" devient encore plus difficile à établir.

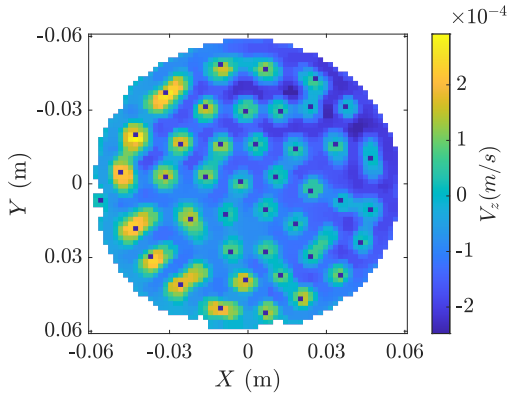
#### 5.3.1.2 Motifs de convection

Nous cherchons à caractériser les motifs de convection en fonction des paramètres de contrôle tel que le rapport des hauteurs de la phase solide et zone molle sur la hauteur liquide $A$, $A = \dfrac{H - \overline{h_l}}{\overline{h_l}}$. Les images obtenues dans le plan horizontal XZ, à une distance de $4.5 \times 10^{-3}$ m ou $5.5 \times 10^{-3}$ m de la paroi inférieure (pour être dans la phase liquide), permettent de voir les motifs de convection (fig. 5.12). Les images sont obtenues en régime instationnaire dans différentes expériences, c'est à dire différentes conditions de températures. La table 5.1 résume ces conditions expérimentales. Les images sont présentées en fonction du rapport d'aspect effectif $D/\overline{h_l}$ et $A$ décroissant. Le champ de vue utilisé pour les figures 5.12 (a) et (c) est de 12cm$\times$ 12cm pour 64 px $\times$ 64 px soit des voxels carrés de côté 1.875 mm, et celui des images 5.12 (b) et (d) est de 12cm$\times$ 12cm pour 128 px $\times$ 128 px soit des voxels carrés de côté 0.9375 mm. L'épaisseur des voxels est de 2 mm.

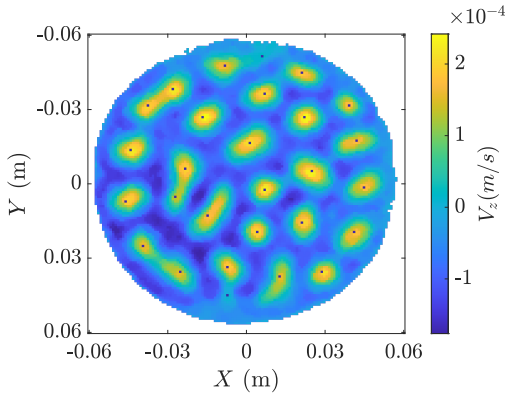
Les motifs obtenus sont présentés sur la figure 5.12. La figure 5.12a montre des polygones, dans ce cas le nombre de Rayleigh basé sur la hauteur moyenne de liquide est $Ra = (1.8 \pm 0.4) \times 10^4$. Ces résultats sont comparables à l'étude de Esfahani *et al.* [19] dans le cas d'un matériau sans zone molle, ces auteurs obtenant dans une configuration similaire des hexagones pour $Ra = 1.76 \times 10^4$.

**Table 5.1** – Paramètres expérimentaux des figures 5.12 et 5.13

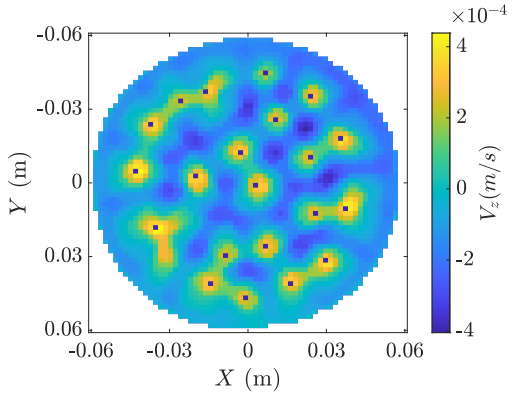
| | $T_d$ (°C) | $T_u$ (°C) | $t$ $\times 10^4$s | Configuration précédente | $D/\overline{h_l}$ | $A$ | Résolution dans la direction Z(mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (a) | 39.7 | 6.3 | 2.09 | $T_d = 37.7$°C $T_u = 6.3$°C | 13.22 ±1.42 | 1.80 ±0.29 | 1.875 |
| (b) | 33.9 | 6.4 | 17 | $T_d = 27.4$°C $T_u = 6.4$°C | 11.97 ±1.16 | 1.54 ±0.24 | 0.9375 |
| (c) | 40.15 | 6.2 | 1.8 | $T_d = T_u = 6.2$°C | 8.73 ±0.62 | 0.85 ±0.12 | 1.875 |
| (d) | 38.7 | 6.4 | 44 | $T_d = T_u = 6.4$°C | 6.8 ±0.37 | 0.41 ±0.08 | 0.9375 |



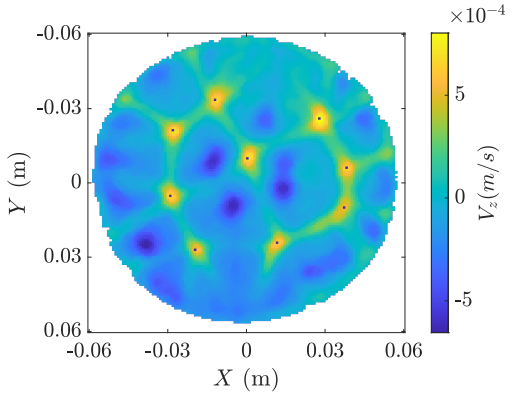

**(a)** $T_d = 39.70°C$, $T_u = 6.26°C$, $D/\overline{h_l} = 13.22 \pm 1.42$, $\mu = 2.00 \pm 0.42$, $A = 1.80 \pm 0.29$, position de la coupe $4.5 \times 10^{-3}$m




**(b)** $T_d = 33.93°C$, $T_u = 6.41°C$, $D/\overline{h_l} = 11.97 \pm 1.16$, $\mu = 2.27 \pm 0.29$ et $A = 1.54 \pm 0.24$, position de la coupe $5.5 \times 10^{-3}$m



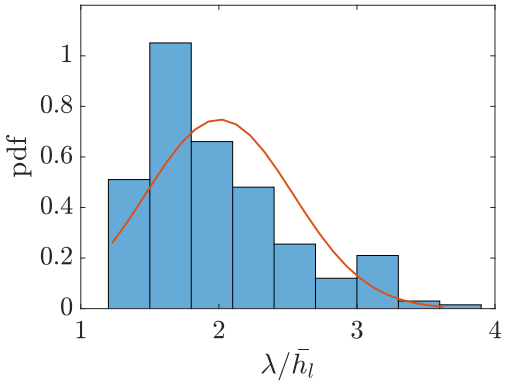

**(c)** $T_d = 40.15°C$, $T_u = 6.16°C$, t $D/\overline{h_l} = 8.73 \pm 0.62$, $\mu = 1.83 \pm 0.28$ et $A = 0.85 \pm 0.12$, position de la coupe $4.5 \times 10^{-3}$m



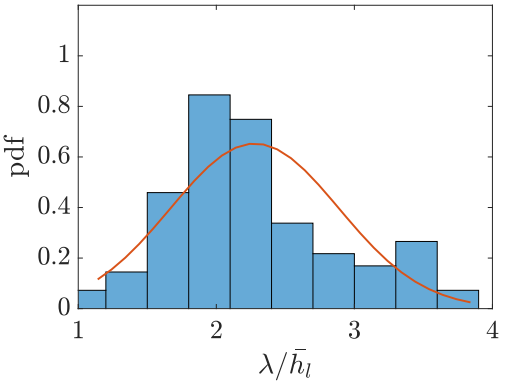

**(d)** $T_d = 38.76°C$, $T_u = 6.41°C$, $D/\overline{h_l} = 6.80 \pm 0.37$, $\mu = 2.20 \pm 0.16$ et $A = 0.41 \pm 0.08$, position de la coupe $5.5 \times 10^{-3}$m

**Figure 5.12** – Cartographie de vitesse ascendante et descendante dans le plan horizontal. La position de la coupe est la distance entre la paroi inférieur et la position de la section imagée. Les points bleus correspondent aux positions des maxima locaux de vitesses.

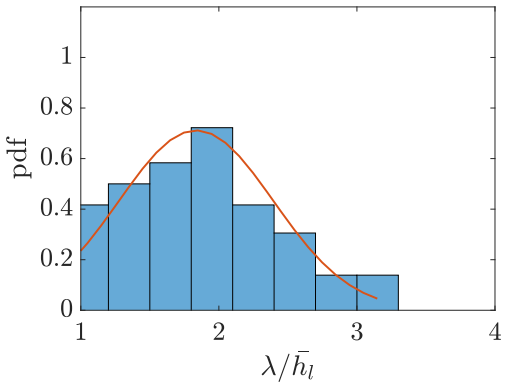
Les conditions limites sont dissymétriques, la paroi inférieure est un bon conducteur thermique et l'interface supérieure est considérée comme un conducteur thermique imparfait. La dissymétrie de ces conditions favorisent l'apparition d'hexagones. D'après Davis *et al.* [18], pour A<0.05 les motifs de convection sont des rouleaux, pour $0.05 < A < 0.16$ il y a une transition rouleaux/ polygones et pour $A > 0.16$ les motifs de convection sont des hexagones. Dans nos expériences, A est toujours supérieur à 0.15 et les motifs observés sont des polygones (fig. 5.12). Afin de caractériser ces motifs de convection et de déterminer la longueur d'onde, une analyse d'image est nécessaire. On détermine les positions des maxima locaux sur la cartographie de vitesse (points bleus sur la figure 5.12). On considère que deux maxima locaux doivent être séparés de plus d'un voxel. Si ce n'est pas le cas, on retiendra la position moyenne. Pour un maximum local, on cherche la distance avec tous les maxima. Au centre de l'image, on retient 6 proches voisins et 3 sur les bords. Pour chaque cartographie de vitesse, on trace l'histogramme de la distance entre maxima (fig. 5.13).



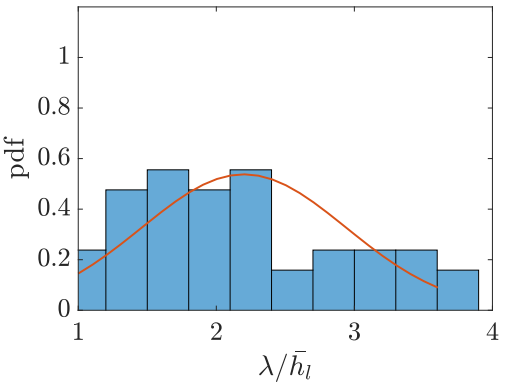

**(a)** $T_d = 39.70°C$, $T_u = 6.26°C$, $D/\overline{h_l} = 13.22 \pm 1.42$, $\mu = 2.00 \pm 0.42$ et $A = 1.80 \pm 0.29$




**(b)** $T_d = 33.93°C$, $T_u = 6.41°C$, $D/\overline{h_l} = 11.97 \pm 1.16$, $\mu = 2.27 \pm 0.29$ et $A = 1.54 \pm 0.24$




**(c)** $T_d = 40.15°C$, $T_u = 6.16°C$, $D/\overline{h_l} = 8.73 \pm 0.62$, $\mu = 1.83 \pm 0.28$ et $A = 0.85 \pm 0.12$




**(d)** $T_d = 38.76°C$, $T_u = 6.41°C$, $D/\overline{h_l} = 6.80 \pm 0.37$, $\mu = 2.13 \pm 0.16$ et $A = 0.41 \pm 0.08$

**FIGURE 5.13** – Fonction densité de probabilité (pdf) de la longueur d'onde sans dimension $\lambda/\overline{h_l}$. La ligne rouge correspond à la distribution normale $f(\lambda/\overline{h_l})$ donnée par l'équation 5.9

La longueur d'onde, notée $\lambda$, est la distance moyenne entre un maxima et ses voisins. Lorsque la hauteur de liquide moyenne $\overline{h_l}$ augmente, la longueur d'onde entre les centres des polygones et les centres des polygones voisins augmente également. La figure 5.13 représente les histogrammes de distribution de longueur d'onde adimensionnée par rapport à la hauteur liquide moyenne $\overline{h_l}$, la ligne rouge correspond à la distribution normale $f$ définie par :

$$f(\lambda/\overline{h_l}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda/\overline{h_l}-\mu}{\sigma}\right)^2} \tag{5.9}$$

où $\mu$ and $\sigma^2$ correspondent à la moyenne et à la variance.

Sur la figure 5.13 nous observons que $\mu$ reste constant et $\mu \approx 2$, correspondant un nombre d'onde $k = (2\pi)/\mu \approx 3.1$. L'incertitude sur $\mu$ tient compte d'une incertitude de deux voxels sur la longueur d'onde et deux voxels sur la hauteur liquide. La dispersion de la longueur d'onde (fig. 5.13), majoritairement sur la figure 5.13d, met en évidence que les motifs correspondent à des polygones mixtes plutôt qu'à des hexagones réguliers. Lorsque la hauteur de liquide $\overline{h_l}$ augmente, le nombre de motifs diminue car il y a fusion des motifs. On peut voir que les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus d'un matériau pur (chapitre 4). Ces résultats nous montrent donc que la présence d'un intervalle de fusion n'a pas d'influence sur les motifs de convection.

### 5.3.2 Régime stationnaire

#### 5.3.2.1 Hauteur de la phase liquide et de la zone molle

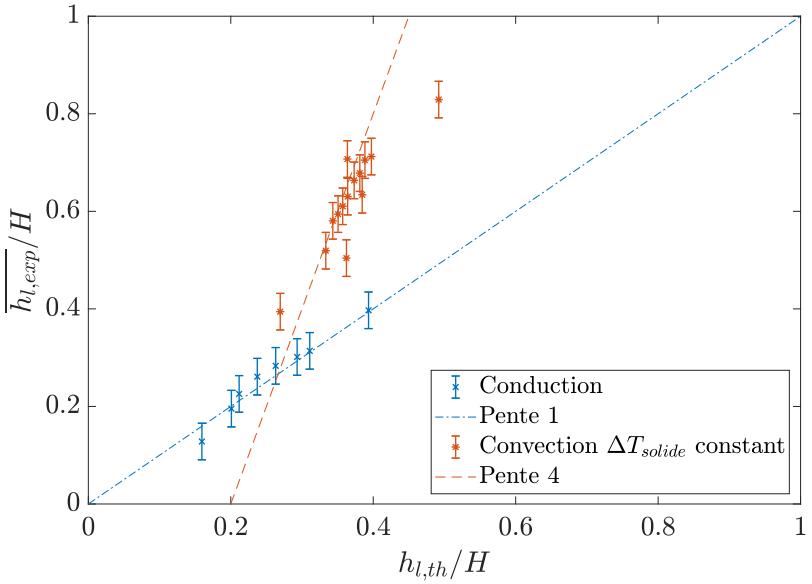



**Figure 5.14** – Hauteur de liquide expérimentale moyenne $\overline{h_{l,exp}}$ adimensionnée en fonction de la hauteur de liquide théorique en conduction pur $h_{l,th}$ (éq. 5.6) adimensionnée par rapport à la hauteur de la cavité $H$.

En régime stationnaire, la hauteur de liquide dépend du régime conductif ou convectif ainsi que des températures imposées. La figure 5.14 présente la hauteur de liquide moyenne

mesurée expérimentalement $\overline{h_{l,exp}}$ en fonction de la hauteur de liquide théorique $h_{l,th}$ (eq. 5.6), les hauteurs étant adimensionnées par rapport à la hauteur totale $H$. La ligne pointillée bleue correspond à la hauteur théorique en régime conductif pur (éq. 5.6). Les hauteurs liquide moyennes en conduction $\overline{h_{l,exp}}$ mesurées expérimentalement et les hauteurs de liquide théorique $h_{th}$ sont égales à l'erreur près. En présence de convection, étoiles oranges, la hauteur de liquide est plus importante et on observe un changement de pente. De la même manière qu'avec le matériau hexadécane, en convection, la hauteur adimensionnée de liquide augmente 4 fois plus que celle obtenue dans le régime conductif, comme le souligne la pente orange. La fusion du MCP est significativement améliorée en convection.

La présence d'un intervalle de fusion implique la présence d'une zone molle. Nous nous intéressons à la hauteur de cette zone molle en fonction du régime conductif et convectif. La figure 5.15 présente les hauteurs de la zone molle et de la phase liquide en fonction de la différence de température dans la phase liquide $\Delta T_l$ par rapport à la différence de température entre les deux parois $|T_u - T_d|$. Ce rapport est noté $\theta_l = \dfrac{\Delta T_l}{|T_u - T_d|}$ . Les symboles bleus représentent la hauteur de la phase liquide, les symboles orangés représentent la hauteur de la zone molle. Le régime conductif est représenté par des symboles pleins, le régime convectif par des symboles vides. En convection, nous avons vu que la hauteur de liquide est plus importante qu'en conduction. Afin de connaître l'influence de cette augmentation sur les proportions de zone molle et de phase solide, nous estimons la hauteur de la zone molle si la hauteur de la phase liquide est connue. Nous supposons que le régime est purement conductif dans la zone molle et dans la phase solide. Reprenons l'égalité des flux à l'interface de chaque phase : il y a égalité entre le flux dans la partie liquide $\phi_l$ (eq. 5.3), le flux dans la zone molle $\phi_m$ (eq. 5.4) et le flux dans la partie solide $\phi_s$ (eq. 5.5) ($\phi_l = \phi_m$ et $\phi_m = \phi_s$). La hauteur de la phase liquide $h_l$ est connue (déterminée expérimentalement). Nous cherchons la hauteur théorique de la zone molle $h_{m,th'}$ et de la phase solide $h_{s,th'}$. Avec un chauffage par le bas, $T_u > T_f > T_s > T_d$, le système d'équation est le suivant :

$$h_l = H - h'_{m,th} - h'_{s,th} \tag{5.10}$$

$$\frac{\Lambda_m \Delta T_m}{h_{m,th'}} = \frac{\Lambda_s \Delta T_s}{h_{s,th'}} \tag{5.11}$$

La résolution donne :

$$h_{s,th'} = \frac{(H - h_l)\Lambda_s \Delta T_s}{\Lambda_m \Delta T_m + \Lambda_s \Delta T_s} \tag{5.12}$$

$$h_{m,th'} = \frac{(H - h_l)\Lambda_m \Delta T_m}{\Lambda_m \Delta T_m + \Lambda_s \Delta T_s} \tag{5.13}$$

La hauteur théorique de la zone molle $h_{m,th'}$ est évaluée et elle est tracée en fonction de la température $\theta_l$ et de la hauteur liquide $\overline{h_{l,exp}}$ sur la figure 5.15 (ligne pointillée). La hauteur théorique de la zone molle et la hauteur expérimentale en conduction et en convection sont

égales à l'erreur près. La convection permet d'augmenter la hauteur de la phase liquide, la hauteur de la zone molle et de la phase solide étant diminuées proportionnellement au rapport de leurs conductivités thermiques.

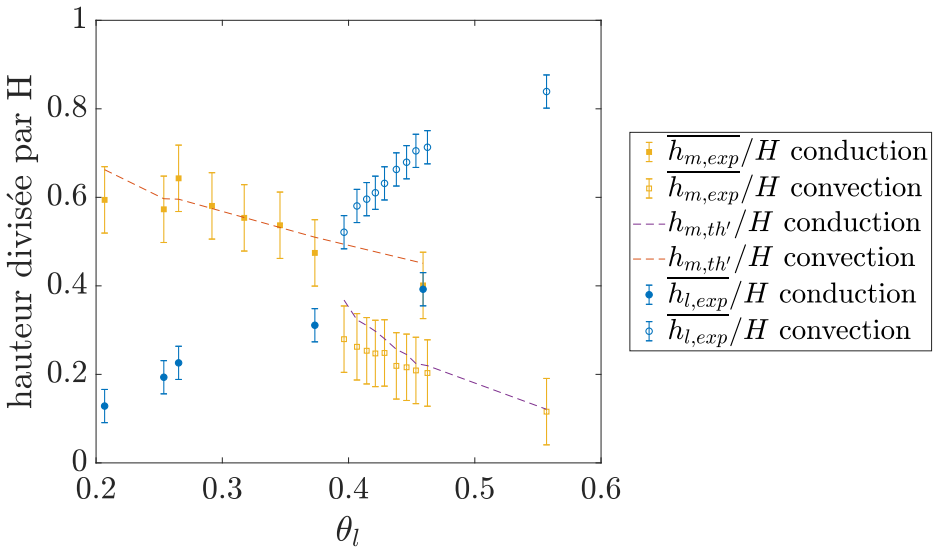
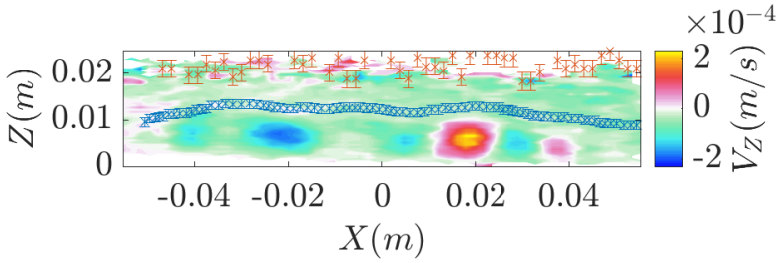



**Figure 5.15** – Hauteur de la phase liquide expérimentale moyenne $\overline{h_l}/H$ et hauteur de la zone molle expérimentale moyenne $\overline{h_m}/H$ en fonction de $\theta_l$

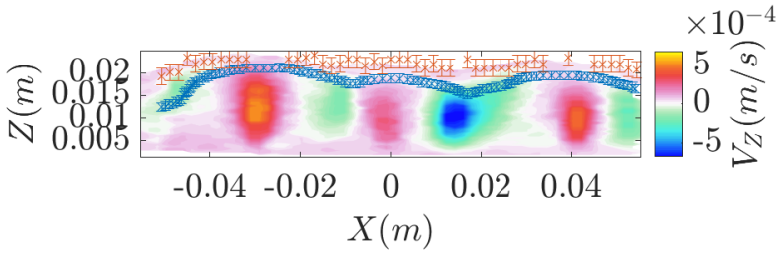
La figure 5.16 présente différentes cartographies de vitesse en convection. Les croix bleues représentent l'interface liquide-zone molle, les croix oranges représentent l'interface zone molle-solide. Sur les images 5.16 et plus particulièrement sur l'image 5.16a, il n'y a de la vitesse que dans la phase liquide. Dans la zone molle, la vitesse est de l'ordre de la limite de détection. Ces images montrent également que lorsque la hauteur de liquide augmente, la hauteur de la zone molle diminue comme montré sur la figure 5.15. En présence de convection, l'interface liquide-zone molle est ondulée, vers le haut en présence de flux ascendants et vers le bas en présence de flux descendants. L'interface zone molle-solide est plane dans le cas de nos expériences. La résolution de nos images est trop faible pour quantifier l'ondulation ou non de ces interfaces.

### 5.3.3 Transferts thermiques

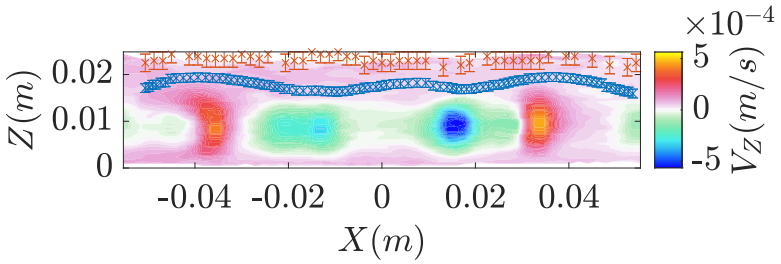
Nous cherchons à évaluer l'influence de la convection sur les transferts thermiques. En présence de deux phases uniquement (solide et liquide) et en régime permanent il y a égalité du flux dans la phase solide et du flux dans la phase liquide comme dans le cas de l'hexadécane. Le flux total dans la phase liquide (convectif et conductif) est égal au flux conductif solide. En présence de deux phases liquide et solide ainsi que d'une zone molle, il y a égalité des flux thermiques à chaque interface en régime stationnaire. Le flux conductif est basé sur la hauteur de la phase (eqs. 5.3, 5.4, 5.5). L'interface zone molle-solide n'étant pas clairement déterminée, il est difficile de quantifier le flux total dans la phase liquide à partir du flux dans la zone molle et/ou dans la phase solide.




**(a)** $T_d = 37.38°\text{C}$ ; $T_u = 6.14°\text{C}$ ; $\overline{h_m} = (9.904 \pm 1.875) \times 10^{-3}$ m ; $\overline{h_l} = (11.69 \pm 0.94) \times 10^{-3}$ m ; $Ra = (2.4 \pm 0.6) \times 10^4$




**(b)** $T_d = 39.34°\text{C}$ ; $T_u = 5.84°\text{C}$ ; $\overline{h_m} = (4.3768 \pm 1.875) \times 10^{-3}$ m ; $\overline{h_l} = (17.68 \pm 0.94) \times 10^{-3}$ m ; $Ra = (9.7 \pm 1.7) \times 10^4$




**(c)** $T_d = 41.27°\text{C}$ ; $T_u = 6.09°\text{C}$ ; $\overline{h_m} = (5.41 \pm 1.875) \times 10^{-3}$ m ; $\overline{h_l} = (17.80 \pm 0.94) \times 10^{-3}$ m ; $Ra = (11.3 \pm 1.9) \times 10^4$

**FIGURE 5.16** – Cartographie de vitesse $V_z$ dans le plan XZ en régime stationnaire à différentes températures imposées. Les croix oranges représentent la position de l'interface zone molle-solide. Les croix bleues représentent la position de l'interface liquide-zone molle.

Grâce aux images de température dans le plan XZ, nous pouvons estimer le gradient de température à la paroi et donc le flux thermique à la paroi :

$$\phi_p = -\frac{1}{D}\int_0^D \Lambda_l \frac{\partial T}{\partial Z} dx \tag{5.14}$$

où $D$ est le diamètre et $dx$ l'élément d'espace d'intégration (égal à la taille d'un voxel dans la direction $X$). Le gradient à la paroi est obtenu grâce à une régression linéaire du profil de température en proche paroi (entre 5 et 8 voxels soit 9 à 15% de la hauteur totale). Le flux conductif dans la phase liquide est :

$$\phi_{cond} = -\Lambda_l \frac{\Delta T_l}{\overline{h_l}} \tag{5.15}$$

Le nombre de Nusselt est le rapport entre le flux à la paroi et le flux conductif [15], soit :

$$Nu = \frac{\overline{h_l} \times \frac{1}{D}\int_0^D \frac{\partial T}{\partial Z} dx}{\Delta T_l} \tag{5.16}$$

L'erreur sur le nombre de Nusselt est basée sur une erreur de 0.5°C sur la température et deux voxels sur la hauteur de liquide. La figure 5.17 représente le nombre de Nusselt en fonction de $\theta_l$ la différence de température dans la phase liquide par rapport à la différence de température entre les deux parois : $\theta_l = \frac{\Delta T_l}{|T_u - T_d|}$. En conduction, le nombre de Nusselt est égal à 1, les transferts dans la phase liquide étant purement conductifs. En convection, le nombre de Nusselt augmente et est compris entre 2 et 4. Les transferts thermiques en convection entre le fluide et la paroi sont jusqu'à 4 fois supérieurs par rapport à la conduction.

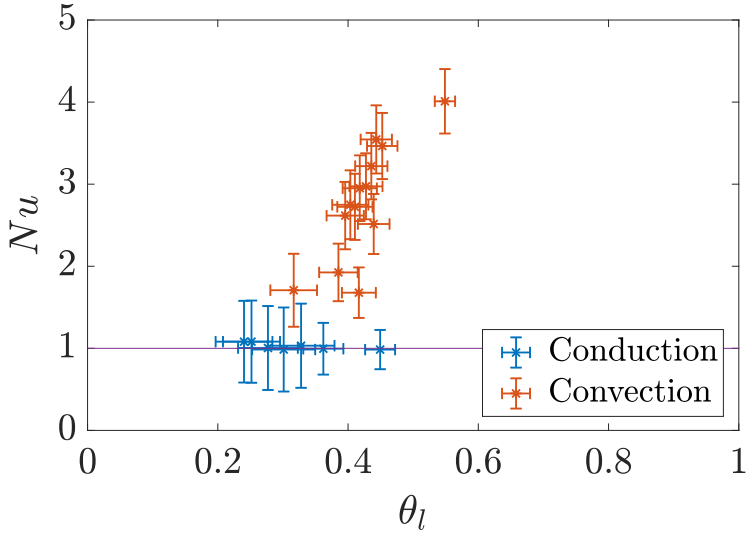



**FIGURE 5.17** – Nombre de Nusselt en fonction de $\theta_l$

La figure 5.18 représente le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh basé sur la hauteur liquide. Nous allons comparer la variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh aux travaux de Grossman et Lohse [20, 21]. La figure 5.19 représente les différents régimes possibles d'évolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre du nombre de Prandtl et du nombre de Rayleigh. Dans nos expériences, le logartihme décimal du nombre de Rayleigh est compris entre 9 et 11 et le logarithme du nombre de Prandtl est égal à 7.28. Avec ces valeurs, nous sommes dans le régime $\mathrm{III}_\infty$ (fig. 5.19, [21]). Dans ce régime le nombre de Nusselt suit la loi $Nu \propto Ra^{3/7}Pr^{-1/7}$. Dans notre cas, le nombre de Prandtl est constant, la loi est alors $Nu \propto Ra^{3/7}$. Nos points expérimentaux sont sur la ligne de ce modèle (ligne violette, fig. 5.18). À plus grand nombre de Rayleigh, c'est le régime $\mathrm{III}_u$ (fig. 5.19) et le nombre de Nusselt suit la loi $Nu \propto Ra^{1/3}$, tracée en vert sur la figure 5.18. Cette courbe passe par nos points expérimentaux et semble en effet plus adaptée pour les grands nombres de Rayleigh.

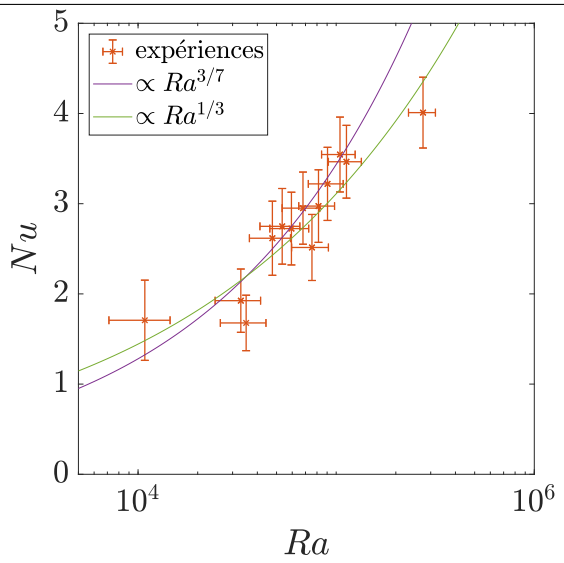



**FIGURE 5.18** – Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh basé sur $\overline{h_{l,exp}}$

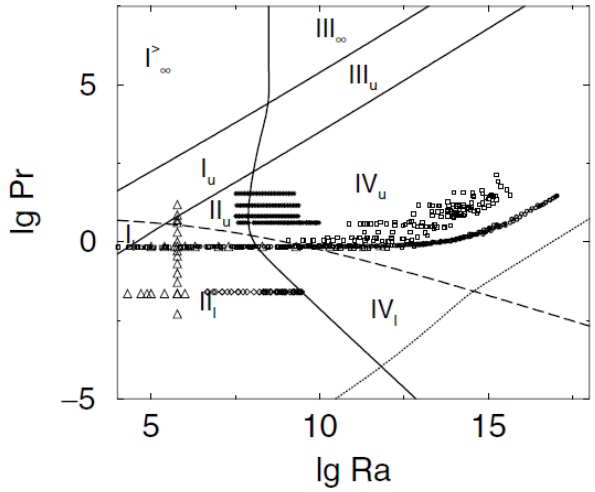



**FIGURE 5.19** – Diagramme Rayleigh-Prandtl d'après Grossman et Lohse [21]

Dans le cas de la convection Rayleigh-Bénard avec une interface de fusion, Esfahani *et al.* [19] ainsi que Favier *et al.* [15] ont trouvé par des moyens numériques une évolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh selon une loi de type $Nu \propto Ra^{\beta}$ avec $\beta = 1/3$, ce qui revient au régime $III_u$ de Grossman et Lohse [21]. Ces résultats sont cohérents avec la courbe verte (fig. 5.18).

Si nous comparons ces résultats au cas de l'hexadécane, il n'y a pas de grande différence sur l'évolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh. Il y a bien une grande différence de nombre de Prandtl entre ces deux matériaux ($Pr = 1460$ pour le PEG, $Pr = 45$ pour l'hexadecane) mais le nombre de Prandtl n'a un effet sur le nombre de Nusselt que les régimes $I_u$, $I_l$, $II_l$, $III_u$ et $IV_l$. La limite des régimes dépend du nombre de Reynolds. Or nos expériences avec l'hexadécane se situent dans le régime $IV_u$ et ce régime ne dépend pas du nombre de Prandtl. Même lorsque les expériences avec le PEG est dans un régime dépendant du nombre de Prandtl (régime $III_u$), cette dépendance n'est qu'en $Pr^{-1/7}$ et est donc très faible.

## 5.4 Conclusion

Dans le cas d'un matériau présentant une plage de température de fusion, la transition solide-liquide implique la présence d'une zone molle. Dans ce cas la difficulté principale est la définition des interfaces liquide-zone molle et zone molle-solide. Les mesures de densité de protons et de températures ont permis de délimiter l'interface liquide-zone molle. Dans le cas de l'interface zone molle-solide, seules les cartographies de temps de relaxation $T_2$ permettent l'identification des différentes phases. En présence de convection, la hauteur liquide est augmentée d'un facteur 4 comme pour l'hexadécane. Par contre, la hauteur de la zone molle est réduite en même temps que la phase solide proportionnellement à leurs conductivités. Nous avons observé que l'interface liquide-zone molle est ondulée en présence de convection alors que l'interface zone molle-solide reste plane en conduction et en convection. Dans nos expériences, nous n'avons pas observé de flux convectifs dans la zone molle.

Les cartographies de température et de vitesse permettent de détecter le démarrage de la convection. Cependant, la résolution sur nos images ne nous a pas permis de conclure sur un nombre de Rayleigh critique précis. Ces résultats sont des résultats préliminaires et d'autres expériences sont à prévoir. De plus, ces cartographies permettent d'étudier les motifs de convection, la longueur d'onde des polygones augmentant en même temps que la hauteur liquide de manière à garder une longueur d'onde adimensionnée constante. Les cartographies de température nous permettent de calculer le nombre de Nusselt et d'évaluer les transferts thermiques à la paroi. Nos résultats sont en accord avec les lois données dans la littérature obtenues théoriquement et numériquement.

# Bibliographie

[1] P. H. Roberts, D. E. Loper, and M. F. Roberts. Convective instability of a mushy layer-i : uniform permeability. *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics*, 97(2) :97–134, 2003.

[2] M. G. Worster. Natural convection in a mushy layer. *Journal of fluid mechanics*, 224 :335–359, 1991.

[3] M. G. Worster. The dynamics of mushy layers. In S. H. Davis, H. E. Huppert, W. Muller, and M. G. Worster, editors, *In Interactive dynamics of convection and solidification*, pages 113–138. Kluwer, 1992.

[4] M. G. Worster and GK. Batchelor. Solidification of fluids. *Perspectives in Fluid Dynamics (ed. GK Batchelor, HK Moffatt & MG Worster)*, pages 393–446, 2000.

[5] P. Aussillous, A. J. Sederman, L. F. Gladden, H. E. Huppert, and M. G. Worster. Magnetic resonance imaging of structure and convection in solidifying mushy layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 552 :99–125, 2006.

[6] V. R. Voller and C. Prakash. A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. *International journal of heat and mass transfer*, 30(8) :1709–1719, 1987.

[7] O. Satbhai, S. Roy, S. Ghosh, S. Chakraborty, and R. Lakkaraju. Comparison of the quasi-steady-state heat transport in phase-change and classical Rayleigh-Bénard convection for a wide range of Stefan number and Rayleigh number. *Physics of Fluids*, 31(9) :096605, 2019.

[8] C. Chen, W. Liu, Z. Wang, K. Peng, W. Pan, and Q. Xie. Novel form stable phase change materials based on the composites of polyethylene glycol/polymeric solid-solid phase change material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134 :80–88, 2015.

[9] Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, and Q. Shi. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (peg) phase change materials for thermal energy storage applications. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 128 :259–274, 2019.

[10] S. Sundararajan, A. B. Samui, and P. S. Kulkarni. Versatility of polyethylene glycol (peg) in designing solid–solid phase change materials (pcms) for thermal management and their application to innovative technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(35) :18379–18396, 2017.

[11] G.-Q. Qi, J. Yang, R.-Y. Bao, Z.-Y. Liu, W. Yang, B.-H. Xie, and M.-B. Yang. Enhanced comprehensive performance of polyethylene glycol based phase change material with hybrid graphene nanomaterials for thermal energy storage. *Carbon*, 88 :196–205, 2015.

[12] SR. M. Baygi and SM. Sadrameli. Thermal management of photovoltaic solar cells using polyethylene glycol 1000 (peg1000) as a phase change material. *Thermal Science and Engineering Progress*, 5 :405–411, 2018.

[13] M. Ahmad, A. Bontemps, H. Sallée, and D. Quenard. Experimental investigation and computer simulation of thermal behaviour of wallboards containing a phase change material. *Energy and buildings*, 38(4) :357–366, 2006.

[14] J. Noel, Y. Jannot, C. Métivier, and N. R. Sgreva. Thermal characterization of polyethylene glycol 600 in liquid and solid phase and across the phase transition. *Thermochimica Acta*, 716 :179326, 2022.

[15] B. Favier, J. Purseed, and L. Duchemin. Rayleigh-Bénard convection with a melting boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 858 :437–473, 2019.

[16] S. Leclerc and C. Métivier. MRI temperature and velocity measurements in a fluid layer with heat transfer. *Experiments in Fluids*, 59(2) :34, 2018.

[17] G. M. Vasil and M. R. E. Proctor. Dynamic bifurcations and pattern formation in melting-boundary convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 686 :77–108, 2011.

[18] S. H. Davis, U. Muller, and C. Dietsche. Pattern selection in single-component systems coupling Bénard convection and solidification. *Journal of Fluid Mechanics*, 144 :133–151, 1984.

[19] B. R. Esfahani, S. C. Hirata, S. Berti, and E. Calzavarini. Basal melting driven by turbulent thermal convection. *Physical Review Fluids*, 3(5) :053501, 2018.

[20] S. Grossmann and D. Lohse. Scaling in thermal convection : A unifying theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 407 :27–56, 2000.

[21] S. Grossmann and D. Lohse. Thermal convection for large prandtl numbers. *Physical review letters*, 86(15) :3316, 2001.

# Conclusions et perspectives

Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet de la convection naturelle sur le changement de phase solide-liquide dans une configuration de Rayleigh Bénard avec une approche expérimentale grâce à des mesures par IRM. La thèse se compose de deux parties : une première partie concentrée sur la caractérisation fine et expérimentale des MCP et une seconde partie sur l'étude de la convection en configuration de Rayleigh-Bénard. Afin de comprendre les mécanismes hydrodynamiques et thermodynamiques mis en jeu lors du changement de phase en régime convectif, deux MCP types ont été étudiés, un matériau avec une unique température de fusion (l'hexadécane) et un matériau présentant une plage de température de fusion (le polyéthylène glycol 600).

Une caractérisation de ces matériaux a été nécessaire afin d'obtenir les propriétés thermiques en phase liquide, en phase solide et pendant le changement de phase. La caractérisation complète de l'hexadécane a permis d'obtenir ses propriétés thermiques. Les transitions de phases solide-liquide ont été observées expérimentalement par DSC (differential scanning calorimetry), par rhéométrie et par spectroscopie Raman. Ce matériau présentant une hystérésis, la température de solidification est inférieure à la température de fusion. Nous avons observé que le processus de solidification de l'hexadécane peut être affecté par les variations des conditions aux limites telles que les conditions thermiques et/ou les conditions cinématiques ou dynamiques. Les conditions mécaniques ou même certaines conditions physico-chimiques peuvent favoriser la cristallisation.

Les propriétés physiques en phase liquide et en phase solide du polyéthylène glycol 600 ont ensuite été mesurées. La dispersion des longueurs de chaînes de ce polymère induit lors de la transition solide-liquide la présence d'une zone molle. Cette région est constituée d'une fraction solide et d'une fraction liquide dont les proportions varient en fonction de la température. La transition de phase a été observée par DSC, la fusion se produisant sur une plage de température dont les valeurs sont légèrement supérieures à la plage de température de la solidification. À faible vitesse de refroidissement, les plages de températures de fusion et solidifications obtenues par DSC et par rhéométrie sont très proches.

De la même manière que pour l'hexadécane, le matériau présente une hystérésis entre la température de solidification et la température de fusion. La solidification peut aussi être affectée par les conditions limites thermiques et/ou cinématiques.

La deuxième partie s'est concentrée sur l'étude de la convection naturelle lors du changement de phase solide-liquide en configuration de Rayleigh-Bénard. Dans nos conditions expérimentales, la convection se produit au-dessus d'un nombre de Rayleigh critique de $Ra_c \approx 1430$ et nos résultats sont en accord avec la valeur obtenue théoriquement dans la littérature dans le cas d'un front de fusion mobile. La convection dans la phase liquide a plusieurs effets :

- L'écoulement thermo-convectif affecte le front de fusion. Grâce aux cartographies de vitesse, nous avons pu observer que les régions de flux ascendants augmentent localement la hauteur du liquide et que réciproquement les régions de flux descendants diminuent la hauteur liquide. Au contraire, en régime conductif, l'interface solide-liquide est plate et parallèle à la paroi chauffée.
- Le développement de la convection dans la phase liquide est accompagné de l'apparition de motifs de convection correspondant à des hexagones (imparfaits). Lorsque la hauteur moyenne de liquide augmente, la longueur d'onde augmente également de sorte que la longueur d'onde divisée par la hauteur liquide reste constante. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à la bifurcation primaire dans la convection classique de Rayleigh-Bénard.
- L'évolution transitoire de la hauteur du liquide est renforcée par la convection telle que la hauteur liquide moyenne $\bar{h}$ évolue avec le temps $t$ suivant une loi $\bar{h} \propto t^{\frac{1}{2-3\beta}}$ avec $\beta$=1/4 alors qu'en régime conductif $\bar{h} \propto t^{1/2}$.
- La hauteur moyenne du liquide en régime permanent est augmentée d'un facteur 4 dans le régime convectif par rapport au régime conductif.
- L'énergie cinétique évolue en fonction du nombre de Rayleigh $Ra$ et du nombre de Nusselt $Nu$ suivant la loi $E_c/E_0 \propto Nu^4 \propto Ra^{4\beta}$ avec $\beta$=1/4, ce qui marque l'augmentation de l'intensité convective tant du point de vue thermique que dynamique.

Dans le cas du polyéthylène glycol 600, la difficulté principale est la définition des interfaces liquide-zone molle et zone molle-solide à cause de la variation progressive de la densité de protons dans les différentes zones. L'identification de l'interface liquide-zone molle est possible grâce aux cartographies de densité de protons et de température. Seules les cartographies de temps de relaxation $T_2$ nous permettent l'identification correcte de l'interface zone molle-solide. La résolution sur l'interface n'a cependant pas permis de conclure sur un nombre de Rayleigh critique précis pour le démarrage de la convection. L'interface liquide-zone molle est ondulée en présence de convection alors que l'interface zone molle-solide reste plate en conduction et en convection. De plus, en présence de convection, la hauteur liquide est augmentée d'un facteur 4, comme pour l'hexadécane.

La hauteur de la zone molle et de la phase solide sont réduites proportionnellement à leurs conductivités. La zone molle ne présente pas de flux convectifs supérieurs à notre limite de mesure ($5\times10^{-5}$ m/s). L'étude des motifs de convection a permis d'établir que la longueur d'onde des polygones augmente en même temps que la hauteur liquide de manière à garder une longueur d'onde divisée par la hauteur liquide constante. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus dans l'hexadécane. Les cartographies de température nous ont permis de calculer le gradient de température à la paroi et ainsi le nombre de Nusselt. Les résultats obtenus sont en accord avec les lois données dans la littérature obtenues théoriquement et numériquement pour la convection de Rayleigh Bénard classique et pour la fusion en régime convectif d'un MCP avec une seule température de fusion.

Lors de la fusion des deux matériaux étudiés, le comportement du front de fusion (topographie et hauteur) ainsi que l'évolution des motifs de convection en fonction de la hauteur liquide sont similaires. Cette similitude peut s'expliquer par le fait que les deux matériaux ont un comportement newtonien en phase liquide et qu'il n'y a pas de convection dans la zone molle. Lors des deux campagnes expérimentales les paramètres expérimentaux étaient du même ordre de grandeur, le nombre de Rayleigh $Ra$ était compris entre $10^3$ et $5\times10^5$ et le rapport $A$ (rapport de la hauteur liquide sur la hauteur solide) était compris entre 0.1 et 10. Différentes valeurs de $A$ et de nombre de Rayleigh pourraient être explorées afin d'observer l'évolution sur les motifs convection en fonction de ces paramètres. De plus, nous avons montré que les transferts thermiques et l'énergie cinétique dépendent du nombre de Rayleigh et que nos résultats sont en accord avec la littérature dans la gamme explorée. Seuls deux nombres différents de Prandtl $Pr$ ont été investigués, le nombre de Stefan $St$ étant du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Dans la continuité de ce travail, des plus grandes valeurs de Rayleigh, des valeurs différentes de Prandtl et Stefan pourraient être étudiées. Nos expériences permettent de compléter les études numériques disponibles dans la littérature. Cependant, ces études négligent l'équation de la chaleur dans la phase solide en supposant un solide isotherme. Le développement d'un modèle numérique correspondant au cas réel pourrait être réalisé afin de comparer nos expériences aux simulations. Les simulations permettraient de faire varier tous les paramètres de contrôle $A$, $Ra$, $St$, $Pr$ et ainsi réaliser une étude paramétrique. Une étude paramétrique complète expérimentale serai très longue à réaliser.

Dans le cas d'un matériau présentant une zone molle, nous n'avons pas observé de convection dans cette zone ni de déformation de l'interface zone molle-solide. Un comportement différent de la zone molle peut être étudié, par exemple un comportement de type fluide à seuil, afin de voir la mise en place de l'écoulement dans cette zone et les effets éventuels sur les motifs de convection, l'interface zone molle-solide, etc. Pour caractériser le comportement de la zone molle, nous pourrions observer le changement de phase en rhéométrie permettant d'obtenir le comportement solide et liquide, et en même temps réaliser une observation par microscope ou IRM. Cette deuxième observation établirait le lien entre comportement du matériau et fraction locale solide-liquide.

**Résumé : Étude de la convection naturelle dans les matériaux à changement de phase**

Les matériaux à changement de phase (MCP) sont très utilisés pour le stockage de l'énergie thermique. Cependant, le temps de stockage/déstockage peut être important. La convection naturelle au sein du MCP permet de réduire ce temps et d'améliorer la fusion. Cette thèse propose l'étude expérimentale des effets de convection dans les MCP. Ces matériaux sont généralement opaques et les mesures optiques sont difficiles par conséquent difficiles à mettre en œuvre. Pour contrer ce problème, l'étude est réalisée par mesure IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). L'IRM permet d'obtenir des cartographies de phases, température et vitesses et ainsi comprendre localement les mécanismes thermiques et hydrodynamiques mis en jeu. Deux matériaux types sont étudiés : un alcane avec un unique point de fusion, l'hexadécane, et un polymère présentant une plage de température de fusion, le polyéthylène glycol. La dispersion des longueurs de chaînes de ce polymère induit lors de la transition solide-liquide la présence d'une zone molle.

La première partie de ce travail se concentre sur la caractérisation de ces MCP afin de connaître leurs propriétés en phase liquide, en phase solide et lors du changement de phase. De nombreuses méthodologies ont été développées et utilisées afin d'obtenir les propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité calorifique, chaleur latente et masse volumique). Le comportement sous écoulement est étudié par rhéométrie en phase liquide et en changement de phase.

Dans une seconde partie, l'effet de la convection est étudié. Il est montré que la convection démarre à partir d'un nombre de Rayleigh critique proche de 1430 pour l'hexadécane, validant les résultats théoriques de la littérature. La convection permet d'améliorer la hauteur de liquide d'un facteur quatre par rapport au régime conductif et d'augmenter la vitesse du front de fusion. Les transferts thermiques à la paroi sont nettement augmentés en convection. L'écoulement thermo-convectif affecte l'interface de fusion. Grâce aux cartographies de vitesses, nous avons pu observer que les régions de flux ascendants augmentent localement la hauteur liquide et que réciproquement les régions de flux descendants diminuent la hauteur liquide. Par opposition, en régime conductif, le front de fusion est plan et parallèle à la paroi chauffée. En présence de zone molle, l'interface solide-zone molle reste parallèle à la paroi et aucune vitesse supérieure à notre limite de détection ($5 \times 10^{-5}$m/s) n'est observée dans la zone molle. La hauteur de la zone molle et de la phase solide sont réduites proportionnellement à leurs conductivités thermiques. Le développement de la convection dans la phase liquide est accompagné de l'apparition de motifs de convection correspondant à des hexagones (imparfaits). Lorsque la hauteur moyenne de liquide augmente, la longueur d'onde augmente également, de sorte que la longueur d'onde divisée par la hauteur liquide reste constante. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à la bifurcation primaire dans la convection classique de Rayleigh-Bénard.

**Abstract : Study of natural convection in phase change materials**

Phase change materials (PCMs) are widely used for thermal energy storage. However, the energy storage/release time can be important. Natural convection within the liquid PCM can reduce this time and improve melting. This thesis proposes the experimental study of the effects of convection on PCMs. As PCM are generally opaque, optical measurements are difficult to make. To address this issue, experiments are carried out using MRI (Magnetic Resonance Imaging) measurements. MRI allows to obtain phase, temperature and velocity maps and thus to understand locally the thermal and hydrodynamic mechanisms involved. Two PCMs are studied : a alkane with a single melting point, the hexadecane, and a polymer with a range of melting temperatures, the polyethylene glycol. The dispersion of the chain lengths of this polymer induces the presence of a mushy zone during the solid-liquid transition.

The first part of the thesis focuses on the characterization of these PCMs in order to obtain their properties in liquid phase, in solid phase and during phase change. Many methodologies have been developed and used to obtain thermal properties (i.e. thermal conductivity, heat capacity, latent heat and density). The flow behavior is studied by rheometry for the liquid phase and during the phase change.

In a second part, the effect of convection is investigated. It is shown that convection starts from a critical Rayleigh number close to 1430 for hexadecane, in agreement with the theoretical results in the literature. Convection improves the liquid height by a factor of four compared to the conductive regime and increases the velocity of the melt front. Heat transfer at the wall is significantly increased when convection in present. The thermo-convective flow affects the melt interface. From velocity maps, we observed that the upward flow increases locally the liquid height, while the downward flow decreases it. In the conductive regime, the melt front is flat and parallel to the heated wall. In the presence of a mushy zone, its interface with the solid phase remains parallel to the top wall and no velocity higher than our detection limit ($5 \times 10^{-5}$m/s) is observed within it. The heights of the mushy zone and solid phase decrease in proportion to their thermal conductivities. The development of convection in the liquid phase is coupled with the formation of convection patterns corresponding to (imperfect) hexagons. As the average liquid height increases, the wavelength of patterns also increases. This results in the wavelength divided by the liquid height remaining constant. These results are similar to those obtained at the primary bifurcation for the classical Rayleigh-Bénard convection.