

Étude expérimentale des phénomènes de transfert lors du séchage et de la cuisson de films de peinture sous rayonnement infrarouge

Valérie Lamaison^a, Yves Scudeller^{a*}, Jean-Pierre Bardon^a, Florin Danes^a, Shi-Wen Peng^b, Jean-Pierre Dory^c

^a Laboratoire de thermocinétique, UMR-CNRS 6607, ISITEM, La Chantrerie, B.P. 90604, 44306 Nantes cedex 3, France

^b Department of Mechanical Engineering, University of Saskatchewan, 57 Campus Drive, Saskatoon, SK, Canada S7N 5A9

^c EDF, Département Applications de l'Électricité dans l'Industrie, Site des Renardières, Route de Sens, Ecuelles, 77818 Moret-sur-Long cedex, France

(Reçu le 21 juillet 1999, accepté le 12 avril 2000)

Résumé—Les nouvelles peintures hydrodiluable, de plus en plus utilisées en raison de nouvelles réglementations sur les rejets atmosphériques, se présentent sous forme de dispersions à base de liants (polymères), de pigments, d'eau et de divers additifs. Nous avons mené une étude expérimentale sur le séchage et la cuisson, par rayonnement infrarouge, de films de peinture à base de résine polyester et d'eau de quelques dizaines de microns. Nous avons mis au point un dispositif expérimental original permettant de suivre très précisément dans les conditions réelles, c'est à dire sous rayonnement infrarouge et en temps réel, l'évolution des différents flux de chaleur et de masse durant la transformation de ces films. L'identification des différents termes du bilan énergétique nous a permis de mettre en évidence un effet thermique dû à des réactions physiques ou chimiques qui débutent pendant l'évaporation. Nous avons pu suivre l'avancement global de celles-ci et identifier, dans l'hypothèse d'une loi cinétique du premier ordre, les paramètres caractéristiques moyens de celle-ci. Les flux par convection ont été caractérisés et des corrélations expérimentales ont été proposées pour les diverses situations étudiées. Une technique originale permettant de suivre l'évolution du flux infrarouge absorbé par le film lors de sa transformation a été mise au point. En particulier, nous avons mis en évidence que certaines variations de ce flux, au moment du maximum d'évaporation, était le résultat de la forte concentration en vapeur d'eau entre l'échantillon et la source infrarouge. Par ailleurs, nous avons effectué des mesures de température au sein du film au moyen de microthermocouples. A cette fin et dans le but d'analyser localement les évolutions spatiales et temporelles du champ de température, une technique d'implantation de ces microthermocouples a été mise au point. © 2001 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

séchage / rayonnement infrarouge / film de peinture / transferts de chaleur et de masse

Abstract—Experimental study of transfer phenomena during drying of paint film under infrared heating. Because of the new European rules concerning pollution emission in the atmosphere, coated films of polymer aqueous solution are intensely used. The current trend is to reduce volatile but pollutant organic solvents. These films are emulsions composed of water used as solvent, polymers, pigments and various chemical components. Infrared heating appears to be an efficient process to dry and reticulate such films. A thin layer of wet polymer, having a uniform water volume fraction, is coated on an opaque substrate. The mixture is a semi-transparent medium subjected to a radiation intensity emitted by an infrared source. Absorption of radiation occurs in the volume of the film. The substrate can also benefit from absorption. During the process, water is evaporated from the surface so that a concentration and temperature gradients are created simultaneously. Thermal losses come from convection and radiation. In this paper, an experimental study on coupled heat and mass transfer mechanisms during drying of paint film is reported. A methodology that enables the identification of heat transfer coefficients has been set up. An experimental method has been founded to identify flux absorbed by the film and the substrate. A residual heat flux has been found which we assign to possible physico-chemical transformations occurring in the film. A creative technique has been found to place accurately microthermocouples (12 µm) inside the film. They will allow measuring temperature gradients within the film. © 2001 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

drying / infrared radiation / paint film / heat and mass transfer

Nomenclature

C_f capacité calorifique massique du film $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

C_p capacité calorifique massique de l'échantillon $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

C_s capacité calorifique massique du substrat $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

e épaisseur de la lame d'air m

E^0 éclairement mesuré sous atmosphère sèche $W \cdot m^{-2}$

* Correspondance et tirés à part.

E-mail address: scudelle@isitem.univ-nantes.fr (Y. Scudeller).

E_a	énergie d'activation	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Gr	nombre de Grashof	
h	coefficient de convection	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
k_0	facteur préexponentiel	
L_v	chaleur latente de vaporisation de l'eau	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
\dot{m}	débit d'évaporation	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
m_s	masse de polymère	kg
M	masse de l'échantillon	kg
M_f	masse du film de peinture	kg
M_s	masse du substrat	kg
Nu	nombre de Nusselt	
Pr	nombre de Prandtl	
R	constante des gaz parfaits	
S	surface de l'échantillon	m^2
t	temps	s
T	température de l'échantillon	K
T_e	température extérieure	K
T_i	température de la plaque thermostatée	K
V_1	vitesse de chauffage	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
V_2	vitesse de refroidissement	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
W	fraction massique d'eau	
Z	distance source de chauffage-échantillon	m

Symboles grecs

η	degré d'avancement de la cuisson	
α	absorptivité	
ε_1	émissivité du substrat	
ε_2	émissivité de la plaque thermostatée	
ε_p	émissivité de la peinture	
ΔH	enthalpie de transformation	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
λ	conductivité de l'air	$\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
ϕ_a	flux absorbé	W
ϕ_c	flux de convection	W
ϕ_{cd}	flux perdu par conduction	W
ϕ_e	flux de chaleur massique d'évaporation	W
ϕ_r	flux perdu par rayonnement	W
ϕ_{tr}	flux produit par les transformations physiques et/ou chimiques	W

0. INTRODUCTION

Les peintures hydrodiluable sont de plus en plus utilisées en raison de nouvelles réglementations sur les rejets atmosphériques qui tendent à supprimer les solvants organiques plus légers mais polluants. Elles se présentent sous forme de dispersions à base de liants (polymères), de pigments, d'eau et de divers additifs [1]. L'expérience montre que la cinétique d'évaporation de l'eau puis la cuisson du produit est à l'origine de la qualité de finition et des propriétés d'usage du revêtement et que celles-ci sont étroitement liées aux conditions de

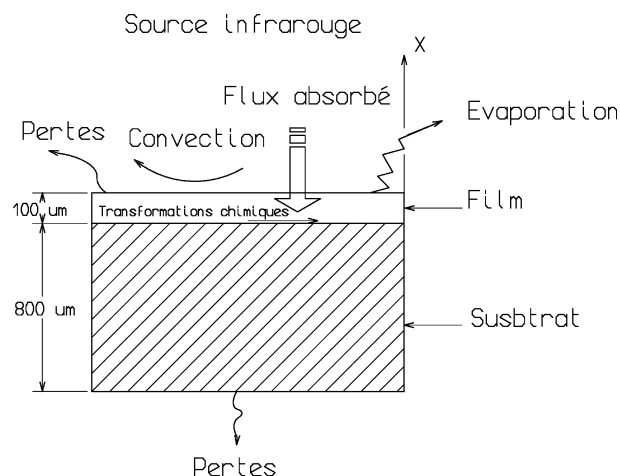


Figure 1. Phénomènes physiques mis en jeu.

Figure 1. Physical phenomena.

chauffage. La transformation sous rayonnement infrarouge présente des caractéristiques intéressantes liées au fait que le chauffage de films de quelques dizaines de microns, dont la particularité essentielle est d'être semi-transparent, est volumique [2]. Le domaine spectral de la source de rayonnement 0,5–10 μm peut jouer un rôle important sur la nature du chauffage en favorisant l'absorption et la pénétration du rayonnement dans le film. On considère que le procédé comporte (figure 1) :

- une phase de séchage au cours de laquelle il y a disparition progressive du liquide. L'existence d'un fort gradient de concentration en eau, liée à l'appauvrissement de celle-ci sur la surface libre, est responsable d'une diffusion massique au sein du film (figure 2) [3, 4] ;
- une phase au cours de laquelle le film est le siège de réactions chimiques (polycondensation, polyaddition) qui sont à l'origine de modifications des propriétés du revêtement [5, 6].

L'analyse vise une meilleure compréhension des phénomènes. Le grand nombre de paramètres dont ils dépendent, nous a conduit à adopter une démarche expérimentale qui comporte deux étapes. La première est une approche globale qui permet d'identifier tous les flux de chaleur et de masse mis en jeu et notamment ceux liés à des réactions physico-chimiques. La deuxième est l'analyse locale. Grâce à des microthermocouples implantés dans le film, on analyse l'évolution spatio-temporelle des températures afin d'accéder à la variation des propriétés locales telles que la conductivité thermique du film de peinture et la distribution de la puissance volumique au sein du film.

Dans cet article, on présente le dispositif expérimental, les méthodes de mesure qui ont été mises au point et les résultats de l'analyse globale. Par rapport aux techniques classiques type calorimétrie différentielle (DSC) ou diélectrométrie familières des polyméristes, l'originalité

de l'approche expérimentale réside dans le fait que contrairement à la DSC, elle permet de suivre en temps réel et dans les conditions réelles, c'est à dire sous rayonnement infrarouge et en contrôlant à chaque instant le flux de masse, l'évolution des différents flux de chaleur (notamment d'origine réactionnelle) au cours du séchage et de la cuisson.

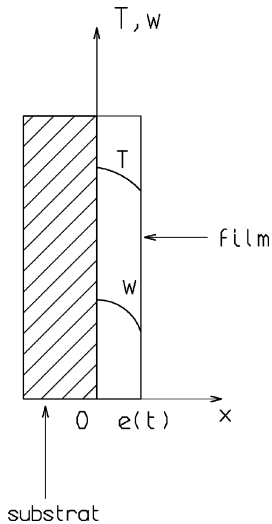


Figure 2. Existence d'un gradient thermique et massique.
Figure 2. Temperature and mass fraction gradients.

1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le dispositif expérimental (figure 3) permet de suivre les évolutions de masse et de température d'un film de peinture lors de son chauffage par une source de rayonnement placé au dessus de lui et d'identifier, en s'appuyant sur un bilan énergétique, l'évolution des différents flux de chaleur mis en jeu. L'échantillon, constitué du film déposé sur son substrat (1), est placé dans une enceinte (2) et exposé au rayonnement d'une source de chauffage (3). Il repose sur un système de pesée (4). Au cours du séchage et de la cuisson, les variations expérimentales de masse et de température sont recueillies en temps réel à l'aide d'un ensemble d'acquisition et de traitement des données (5).

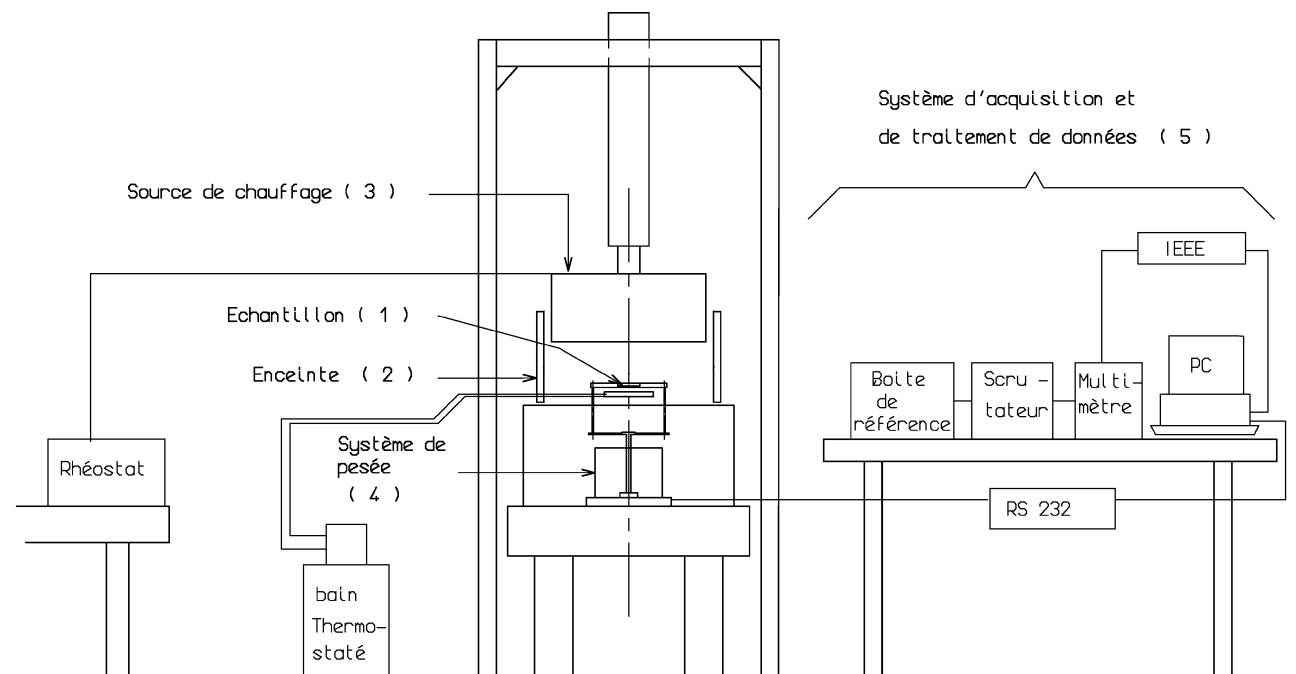


Figure 3. Ensemble du dispositif expérimental et ses annexes.
Figure 3. Experimental apparatus and its appendices.

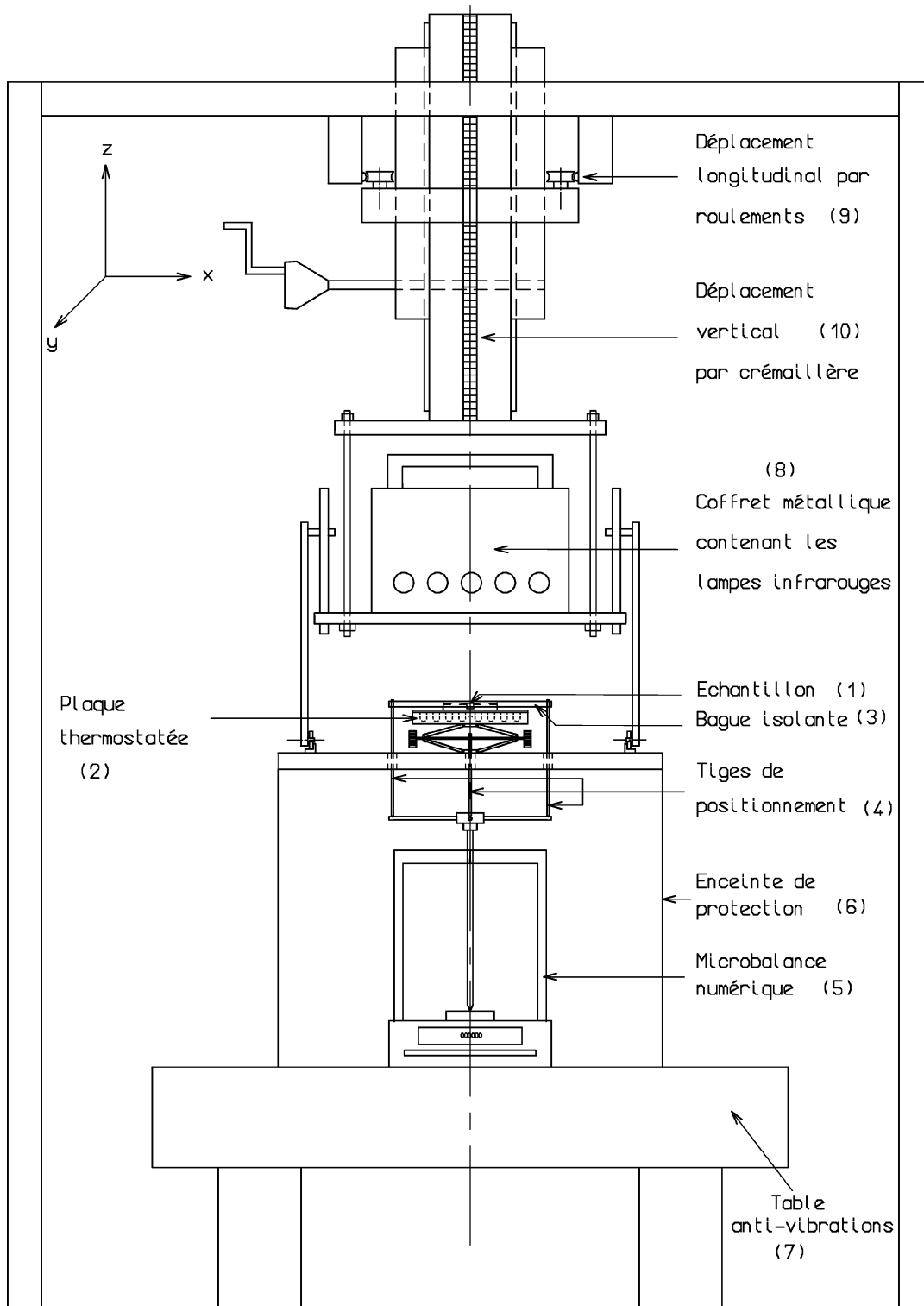


Figure 4. Dispositif principal.

Figure 4. Experimental apparatus.

TABLEAU I / TABLE I
Distribution des éclairagements sur l'échantillon.
Distribution of the irradiations on the sample.

Z (mm)	Diamètre de l'échantillon (mm)	E_{\max}^0 (kW·m ⁻²)	E_{\min}^0 (kW·m ⁻²)	ΔE^0 (kW·m ⁻²)	Écart par rapport à la valeur moyenne (%)
150	25	9	8,4	0,6	±3
200	25	5,5	5,3	0,2	±1
150	80	9	8,3	0,7	±4
200	80	5,5	5,29	0,21	±1,5

1.1. Source de chauffage

La source de chauffage (*figure 4, (8)*) est constituée de quatre tubes infrarouge court ou moyen incorporés dans un coffret métallique et disposés au dessus de l'échantillon (1).

Un système de déplacement suivant y (9) permet de disposer la source de chauffage au dessus d'un fluxmètre afin de mesurer, au début de chaque essai, l'éclairement E^0 de l'échantillon sous atmosphère sèche. L'imprécision des mesures d'éclairement effectuées avec le fluxmètre étalonné est inférieure à 1 %.

Un système de déplacement suivant z (10) permet de fixer la distance entre la source de chauffage et l'échantillon entre 150 et 200 mm de manière à obtenir des éclairagements E^0 compris entre 3 et 10 kW·m⁻² sans que le spectre d'émission de la source de chauffage $0,75 < \lambda < 7,5 \mu\text{m}$ ne soit modifié.

L'uniformité de l'éclairement dépend de la taille et de la position de l'échantillon par rapport à la source de chauffage. Elle est pratiquement réalisée sur un disque de 80 mm de diamètre sur toute la plage de distance source de chauffage-échantillon (*tableau I*). Avant d'exposer l'échantillon au rayonnement de la source de chauffage, il est nécessaire de s'assurer que le régime thermique est bien établi et l'éclairement stabilisé. Cette stabilité, contrôlée par le fluxmètre, est atteinte au bout de 20 min.

1.2. Dispositif principal

1.2.1. Échantillon

Le diamètre de l'échantillon peut être compris entre 25 et 80 mm. L'épaisseur du film humide avant chauffage peut être de 50 à 500 μm et celle du substrat de quelques dixièmes de millimètre à plusieurs millimètres. La face arrière de l'échantillon est séparée d'une plaque thermostatée (*figure 4, (2)*) par une lame d'air inerte de

10 mm dans laquelle les échanges de chaleur se font uniquement par conduction et rayonnement.

1.2.2. Système de pesée

Il est constitué d'une micro-balance (*figure 4, (5)*) placée dans une enceinte de protection (6) disposée sur une table anti-vibrations (7). La micro-balance dispose de deux plages de pesée, de 0 à 40 g et de 0 à 200 g, ayant pour sensibilité respective 10^{-4} et 10^{-3} g. Un système mécanique composé d'un bras de levier, d'articulations à couteaux et d'un contrepoids permet de soustraire la masse de l'échantillon et de l'équipage avant de le chauffer de manière à opérer sur la gamme de sensibilité maximum de la micro-balance. Les variations de masse de l'échantillon produites par l'évaporation des solvants peuvent être détectées avec une sensibilité de 10^{-4} g.

1.2.3. Liaison échantillon-système de pesée

L'échantillon repose sur une bague isolante (*figure 4, (3)*). Celle-ci est en liaison avec le plateau de la micro-balance par l'intermédiaire de trois tiges (4). L'ensemble a été étudié pour maintenir l'échantillon en position parfaitement horizontale et limiter les effets des frottements et des déformations thermiques.

1.2.4. Capteurs de température et d'humidité

On a choisi d'effectuer la mesure des températures au moyen de thermocouples en raison de leur précision (0,05 K) bien supérieure aux techniques pyrométriques (0,5 K). Pour l'étude globale, deux thermocouples de type K (Chromel-alumel) de 80 μm sont placés l'un, côté substrat très proche de l'interface film-substrat et l'autre, sur la plaque thermostatée. La référence froide des thermocouples est une enceinte isotherme dont la température est donnée par une sonde de platine. La précision sur la mesure de température est de l'ordre de

0,05 K. Des capteurs, placés dans l'enceinte et protégés du rayonnement de la source de chauffage, permettent de mesurer la température de l'air et la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air p_0 . La précision sur la mesure de p_0 est de l'ordre de 2 %.

1.3. Système d'acquisition et de traitement des données

L'acquisition des données est assurée par un voltmètre numérique associé à un scrutateur de voies. L'échantillonnage, sur chaque voie, s'effectue à une cadence d'une mesure toutes les deux secondes. Un programme d'acquisition permet de stocker les valeurs de la masse et de la température et de les visualiser en temps réel. Le transfert des données se fait par une interface IEEE (capteurs de température) et RS232 (micro-balance et capteur d'humidité). Les mesures d'absorptivité (paragraphe 2.2.2) nécessitent par ailleurs l'utilisation d'un enregistreur rapide (échantillonnage à 100 Hz). L'ensemble des données est traité sur un ordinateur.

2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SÉCHAGE ET DE LA CUISSON : APPROCHE GLOBALE

2.1. Analyse des phénomènes de transfert

Dans cette analyse globale, la chute de température à travers l'échantillon est négligée par rapport à la chute de température superficielle liée à la convection naturelle. Dans cette approximation, on considère que la température du film est à chaque instant la même que celle du disque métallique sur lequel il est déposé. Cette approximation est justifiée d'une part par la faiblesse de la résistance de la couche de peinture $R \simeq e/\lambda = 100 \cdot 10^{-6} / 0,2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ k} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ devant celle de la couche limite superficielle $1/h \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ (Biot $h\delta/\lambda \simeq 10^{-2}$). Elle est justifiée d'autre part par le faible temps caractéristique de la couche de peinture $t_c = \delta^2/a_p \simeq 0,1 \text{ s}$ (a_p diffusivité de la peinture de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) devant le temps caractéristique de séchage $t_s > 100 \text{ s}$. La température moyenne T de l'échantillon résulte alors de l'équilibre des différents flux thermiques qui se traduit, à chaque instant, par la relation :

$$(\phi_a + \phi_{tr}(\dot{m}, T)) - (\phi_c(T) + \phi_e(\dot{m}, T) + \phi_r(T) + \phi_{cd}(T)) = \left(\sum MC_p \right) \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

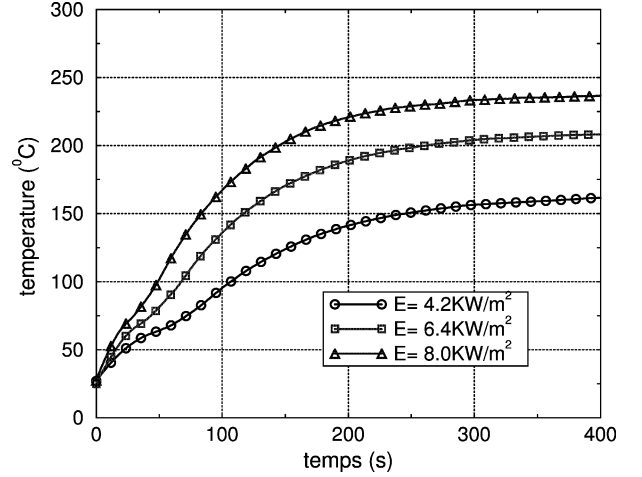


Figure 5. Evolution de la température.

Figure 5. Temperature evolution.

- $\phi_a = \alpha E^0 S$: flux absorbé par le film,
- $\phi_c(T) = h(T)S(T - T_e)$ avec $h(T) = k(T - T_e)^n$: flux perdu par convection naturelle,
- $\phi_e(\dot{m}, T) = -\dot{m}L_v$: flux d'évaporation,
- $\phi_{tr}(\dot{m}, T)$: flux lié aux transformations physiques et chimiques (réticulation...),
- $\phi_r(T) = \sigma S(T^4 - T_i^4)/(1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1) + \varepsilon_p F \sigma S(T^4 - T_e^4)$: flux perdu par rayonnement (faces avant et arrière),
- $\phi_{cd}(T) = (\lambda/e)S(T - T_i)$: flux perdu par conduction (face arrière).

Les figures 5 et 6 montrent des exemples d'évolution de température et de masse consécutives à plusieurs variations échelon de l'éclairement ($E^0 = 4,2, 6,4, 8 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) obtenues sur des films de peinture de $100 \mu\text{m}$ ($0,275 \text{ g}$ humide, $0,13 \text{ g}$ sec) à base de polyester et d'eau (fraction volumique initiale d'eau : $0,69$) déposés sur un disque d'acier inoxydable de 53 mm de diamètre. Dans ces expériences, la bande spectrale d'émission des tubes infrarouge est centrée sur la longueur d'onde $\lambda_m = 1,5 \mu\text{m}$ et se situe dans l'intervalle $0,75\text{--}7,5 \mu\text{m}$. On constate pour ces expériences que l'évaporation se déroule pendant pratiquement toute l'évolution de la température du film (durée du séchage : 300 s , établissement du régime permanent : 400 s). L'analyse de la figure 7 montre que la cinétique d'évaporation comporte deux phases. La première qui s'établit dès les premiers instants du chauffage, se caractérise par une augmentation du débit d'évaporation essentiellement liée à la montée en température du film (figure 8). Elle dure moins d'une minute (30 s lorsque $E = 8 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) et ne repré-

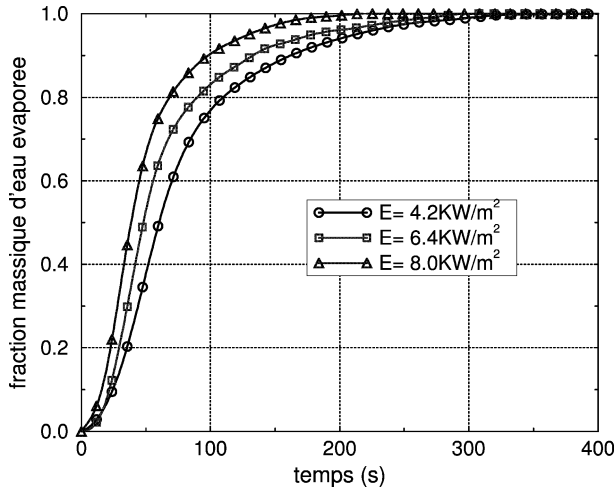


Figure 6. Fraction massique d'eau évaporée.

Figure 6. Evaporated water mass fraction.

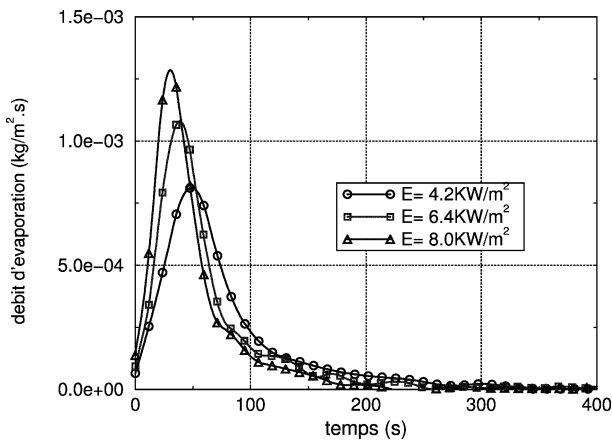


Figure 7. Débit d'évaporation fonction du temps.

Figure 7. Evaporation rate versus time.

sente que 15 % de la durée totale du séchage. La seconde phase se caractérise par une diminution progressive de la vitesse d'évaporation. Elle fait intervenir le mécanisme, beaucoup plus lent, de la diffusion de l'eau au sein du film. La transition vers la seconde phase a lieu lorsque le volume d'eau contenu dans le film représente un peu moins de 60 % du volume total et ceci quel que soit l'intensité du chauffage (figure 9). Ce résultat peut être interprété par le fait que la teneur en eau de la surface libre diminue de façon importante et conduit à l'apparition de forts gradients de concentration dans le film. L'existence d'un débit maximum d'évaporation se trouve à l'origine de l'inflexion de la température. On note que celle-ci est

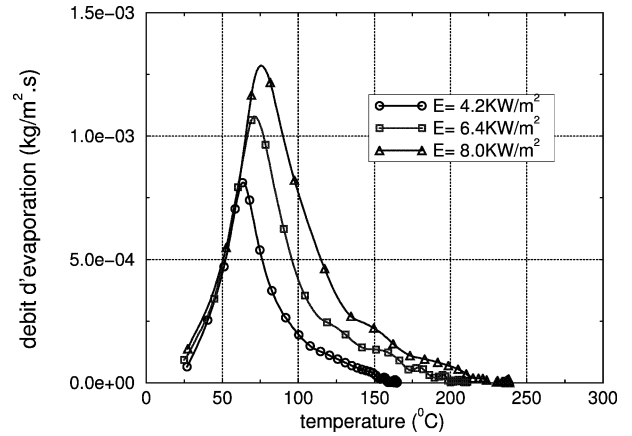


Figure 8. Débit d'évaporation fonction de la température.

Figure 8. Evaporation rate versus temperature.

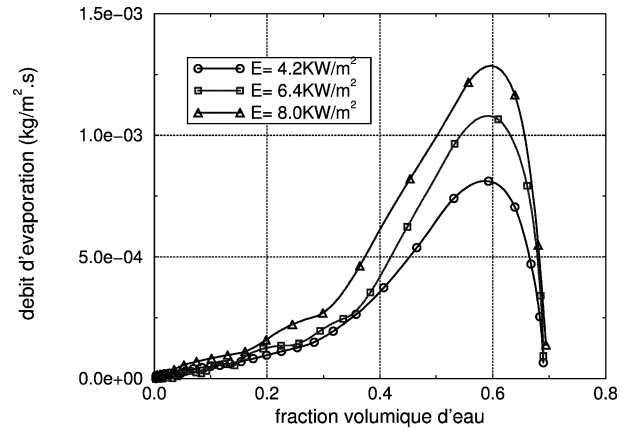


Figure 9. Débit d'évaporation fonction de la fraction volumique d'eau.

Figure 9. Evaporation rate versus water volume fraction.

d'autant plus accentuée que la puissance de chauffage est faible.

2.2. Détermination expérimentale des flux de chaleur lors du séchage et de la cuisson

2.2.1. Détermination des flux convectifs

La méthode consiste à chauffer un film de peinture de référence, opaque et sec, d'absorptivité connue ($\alpha = 0,98$ dans la bande infrarouge court utilisée). L'évolution de la température du film consécutive à un éclairage infrarouge est relevée jusqu'à l'établissement du régime per-

manent. L'analyse de cette évolution permet d'identifier les flux convectifs grâce à l'expression :

$$\phi_c(T) = \alpha E^0 S - (\phi_r(T) + \phi_{cd}(T)) - (M_f C_f + M_s C_s) \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

et d'en déduire les variations du coefficient de convection h avec la température T grâce à la relation :

$$h(T) = \frac{\phi_c(T)}{S(T - T_e)} \quad (3)$$

On a estimé l'imprécision des mesures de flux à 15 %. Les évolutions du flux de convection et les variations du coefficient lors d'une expérience où l'échantillon subit une variation échelon de l'éclairement sont données sur les figures 10 et 11 pour trois éclaircissements $E^0 = 3,2$,

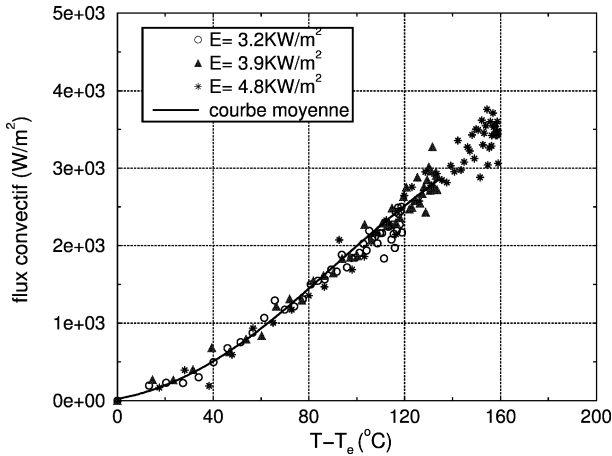


Figure 10. Flux convectif.

Figure 10. Convection flux.

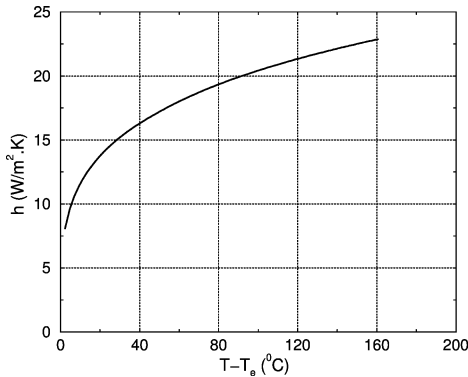


Figure 11. Coefficient de convection naturelle identifié à partir de la courbe moyenne de la figure 10.

Figure 11. Heat transfer coefficient from figure 10.

3,9, 4,8 kW·m⁻². Cette loi permet de déterminer une corrélation pour la convection naturelle :

$$Nu = 1,2 Gr^{1/4} Pr^{1/3} \quad (4)$$

L'exposant trouvé dans la corrélation, est bien conforme à celui connu pour la convection naturelle en régime laminaire sur une plaque plane. Le facteur de proportionnalité est, par contre, différent de celui de la corrélation classique ($A = 0,54$) en raison de la géométrie particulière de l'enceinte dans laquelle est placé l'échantillon. La corrélation, établie sous atmosphère sèche, a été utilisée en présence de vapeur d'eau, mais dans le calcul du nombre de Nusselt, de Grashof et de Prandtl, on a considéré les propriétés physiques du mélange air-vapeur d'eau à la température moyenne $(T + T_e)/2$.

2.2.2. Détermination du rayonnement absorbé

La méthode originale que nous avons développée, consiste à interrompre l'éclairement pendant 1 à 2 s à différents stades du séchage et de la cuisson (figure 12).

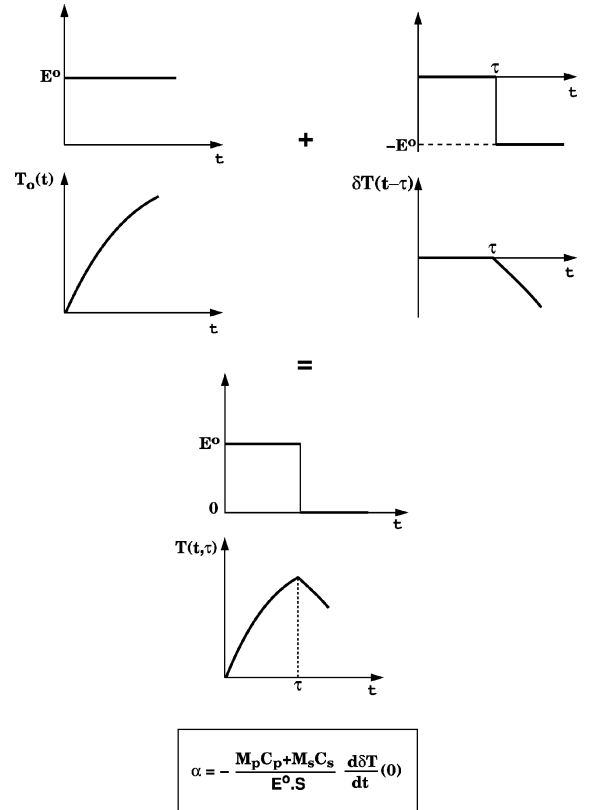


Figure 12. Principe de mesure du flux absorbé.

Figure 12. Measurement of absorbed radiation flux.

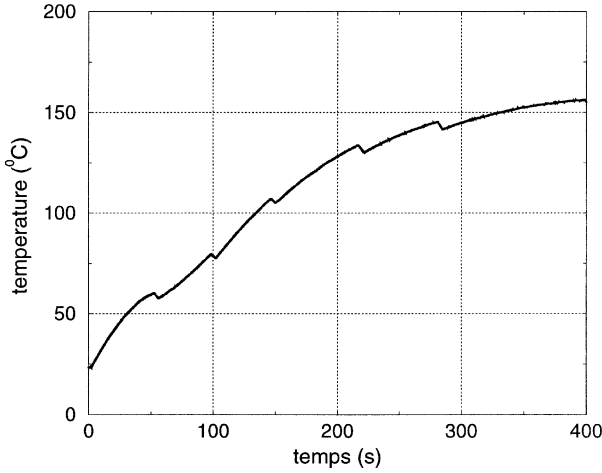


Figure 13. Évolution de la température.

Figure 13. Temperature evolution.

Le rayonnement absorbé se déduit de l'évolution de la température de l'échantillon avant et après chaque interruption grâce à la relation (cf. démonstration en annexe) :

$$\phi_a = (M_f C_f + M_s C_s) \frac{dT}{dt}(0) \quad (5)$$

Cette méthode permet de suivre précisément les variations du flux absorbé car elle est indépendante des flux de convection et d'évaporation. On peut en déduire une absorptivité globale définie par la relation :

$$\alpha = \frac{\phi_a}{E^0 S} \quad (6)$$

dans laquelle E^0 est l'éclairement mesuré sous atmosphère sèche. Pour valider cette méthode de mesure, nous avons déterminé l'absorptivité d'un film sec et opaque que nous avons comparée à sa valeur mesurée par ailleurs [3]. La figure 13 montre l'évolution de la température consécutive à une série d'interruptions du chauffage. La figure 14 représente les variations de l'absorptivité globale déduites de l'analyse de la figure 13. En convection naturelle, il apparaît que le flux absorbé chute très significativement pendant toute la phase d'évaporation, et ceci d'autant plus que le débit d'évaporation est important. En effet, la vapeur d'eau présente en grande quantité entre la surface libre et la source de chauffage absorbe une partie du rayonnement tombant sur l'échantillon. Ce phénomène ne se produit plus lorsqu'une légère circulation d'air est utilisée pour évacuer la vapeur d'eau présente au dessus de l'échantillon. Toutefois, il demeure

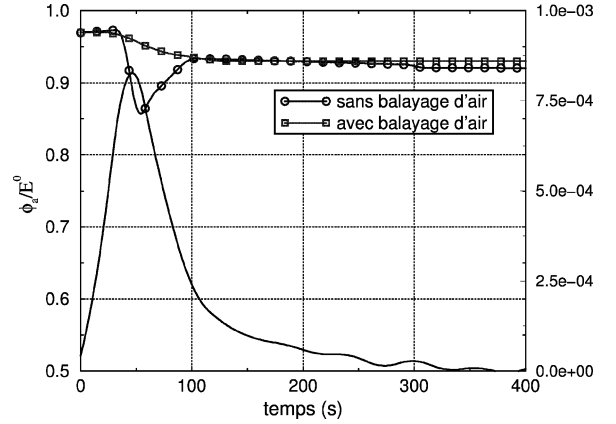


Figure 14. Évolution de l'absorptivité globale.

Figure 14. Overall absorptivity evolution.

une diminution du flux absorbé qui est vraisemblablement liée à la variation de l'épaisseur et aux modifications des propriétés optiques du film au cours du séchage et de la cuisson.

2.2.3. Identification de l'effet thermique résiduel

Le bilan énergétique (équation (1)) permet d'identifier un effet thermique résiduel ϕ_{tr} que nous attribuons à des transformations physico-chimiques présentes pendant le processus de séchage et de cuisson et de suivre ainsi l'avancement de la cuisson. En effet, le bilan conduit à une puissance résiduelle ϕ_{tr} positive c'est à dire dégagée et donnée par l'égalité :

$$\begin{aligned} \phi_{tr}(\dot{m}, T) = & \left(\sum M C_p \right) \frac{dT}{dt} + (\phi_e(\dot{m}, T) + \phi_r(T) \\ & + \phi_{cd}(T) + \phi_c(T)) - \phi_a \end{aligned} \quad (7)$$

Chaque terme du membre de droite peut être déterminé à partir des mesures de température et de masse grâce aux techniques précédemment décrites (paragraphe 2.2.1, 2.2.2) : la variation de l'enthalpie totale ($\sum M C_p dT/dt$), le flux de chaleur massique $\phi_e(\dot{m}, T)$, les pertes par rayonnement $\phi_r(T)$ et par conduction $\phi_{cd}(T)$, ainsi que le flux de convection $\phi_c(T)$ et enfin le flux absorbé ϕ_a . La figure 15 représente les évolutions temporelles de la puissance ϕ_{tr} lors du chauffage d'un film de 100 μm contenant 0,130 g de résine polyester. Ces résultats ont permis de déterminer, pour différents éclaircissements, l'évolution du taux d'avancement de la cuisson défini par (figure 16) :

$$\eta = \frac{\int_0^t \phi_{tr} dt}{\int_0^\infty \phi_{tr} dt} \quad (8)$$

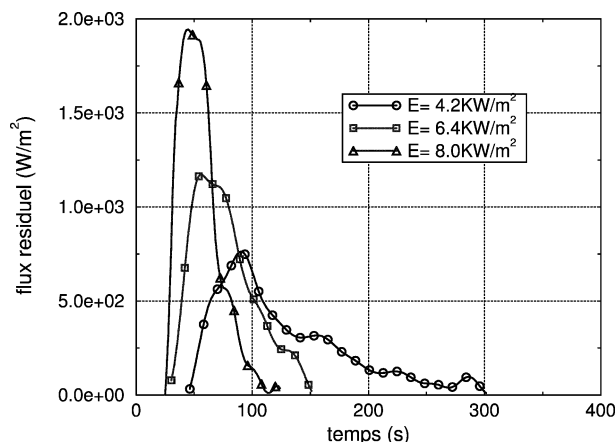


Figure 15. Évolution des flux de chaleur attribués à des réactions physico-chimiques.

Figure 15. Residual heat flux evolution.

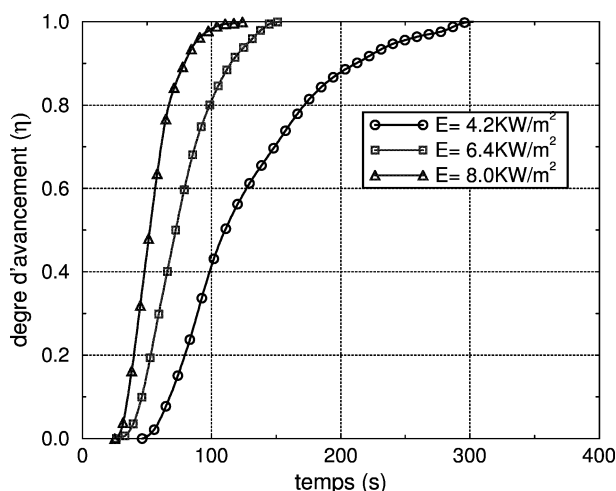


Figure 16. Évolutions du degré d'avancement global déduites de la figure 15.

Figure 16. Advancement rate of the curing from figure 15.

et d'estimer une enthalpie globale des transformations à partir de l'intégration de la loi $\phi_{tr}(t)$:

$$\Delta H = \frac{\int_0^\infty \phi_{tr} dt}{m_s} \quad (9)$$

m_s est la masse de résine polyester contenue dans le film de peinture. On a trouvé :

$$\Delta H = 3,5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (10)$$

On note que globalement les transformations ont un effet exothermique et débutent au cours de l'évaporation autour de 70 °C.

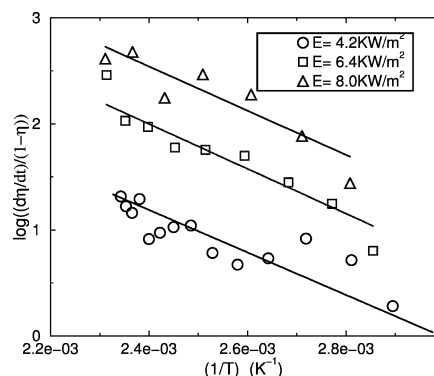


Figure 17. Détermination des paramètres caractéristiques d'une cinétique du premier ordre.

Figure 17. Identification of the parameters of a first-order kinetics.

D'autre part, il apparaît que la cinétique globale dépend fortement de la température et de la vitesse de chauffage. Ceci se traduit par le fait qu'une forte puissance de chauffage entraîne une augmentation de la vitesse globale de transformation. En supposant, ce qui est approximatif mais permet une première analyse, que l'évolution du taux d'avancement global satisfait un modèle cinétique du 1^{er} ordre de la forme :

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)k_0 e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

On déduit de la loi expérimentale $\eta(t)$ une énergie d'activation apparente (figure 17) :

$$E_a = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (12)$$

ainsi que les valeurs du facteur préexponentiel k_0 . L'ordre de grandeur obtenu pour cette énergie d'activation apparente est plus faible que celui correspondant à une cinétique chimique (100–200 kJ·mol⁻¹) ; le phénomène prépondérant qui détermine la vitesse de la réaction semble être la diffusion, dont l'énergie d'activation est de 5 à 10 kJ·mol⁻¹ pour une molécule de petite taille en milieu liquide. Dans notre cas, la valeur de E_a est légèrement supérieure. Elle indiquerait donc selon nous une diffusion moins importante qui pourrait être liée à la taille de la molécule de polymère ou à la nature du milieu dans lequel elle se trouve. La dépendance de k_0 avec la puissance de chauffage, met en évidence le rôle que pourrait jouer la présence de l'eau sur le déroulement des transformations. En d'autres termes, il existerait selon notre hypothèse un couplage assez significatif entre la cinétique d'évaporation et les cinétiques des transformations physico-chimiques.

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SÉCHAGE ET DE LA CUISSON : APPROCHE LOCALE

3.1. Technique d'implantation des microthermocouples

Nous avons mis au point une technique permettant d'implanter dans le film trois microthermocouples de $12\ \mu\text{m}$. Les deux fils de chaque thermocouple sont soudés bout à bout et tendus le long de la surface du substrat, avant le dépôt du film, grâce à des fibres d'alumine incorporées dans le substrat. Chaque thermocouple est en appui sur deux plots, distants de $0,5\ \text{mm}$, dont l'épaisseur fixe très précisément la position du thermocouple par rapport à la surface du substrat (*figure 18*). Ces plots sont réalisés en pulvérisant à chaud, et de manière sélective grâce à des masques, une solution de peinture fortement diluée. La position de chaque thermocouple est déterminée, après implantation, par mesure de la distance entre le thermocouple et son image dans le miroir que constitue la surface polie du substrat. Cette mesure est effectuée par microscopie optique avec une précision de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$ (*figure 19*). Des tests électriques permettent par ailleurs de s'assurer de l'absence de contact électrique, d'une part entre les thermocouples et d'autre part avec le substrat, ceci après application de la peinture. La position des thermocouples est également contrôlée en fin de séchage et de cuisson en observant celle-ci selon l'épaisseur du film après découpe de l'échantillon.

3.2. Mesures locales

On a représenté sur la *figure 20* les évolutions temporelles des écarts de température donnés par deux thermocouples, l'un situé à $25\ \mu\text{m}$ et l'autre à $41\ \mu\text{m}$ de la surface du substrat. Il existe une interaction entre les thermo-



Figure 18. Implantation des microthermocouples et des plots : vue de dessus.

Figure 18. Technique to implant microthermocouples: view from above.

couples, le rayonnement de la source de chauffage et une éventuelle conduction parasite le long des fils. Il convient donc pour ces mesures locales d'élaborer un modèle tenant compte des échanges, par conduction et rayonnement, entre le thermocouple et le milieu dans lequel il est placé [7] afin d'apporter une correction éventuelle à ces mesures. On peut déjà observer à partir de ces mesures une décroissance de l'écart de température film-substrat lequel devient négatif au delà de $t = 40\ \text{s}$ ou $100\ \text{s}$. Au delà de ces temps, le substrat est donc plus chaud que le film. Ce résultat est sans doute lié à l'existence de sources

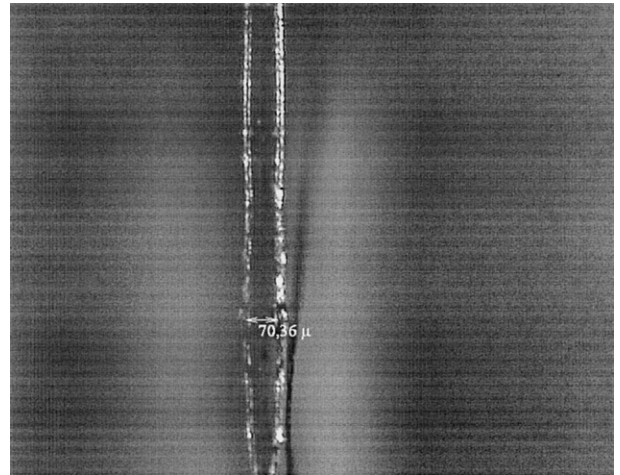


Figure 19. Vue du microthermocouple et de son image dans le substrat poli.

Figure 19. View of the microthermocouple and its image in the polished substrate.

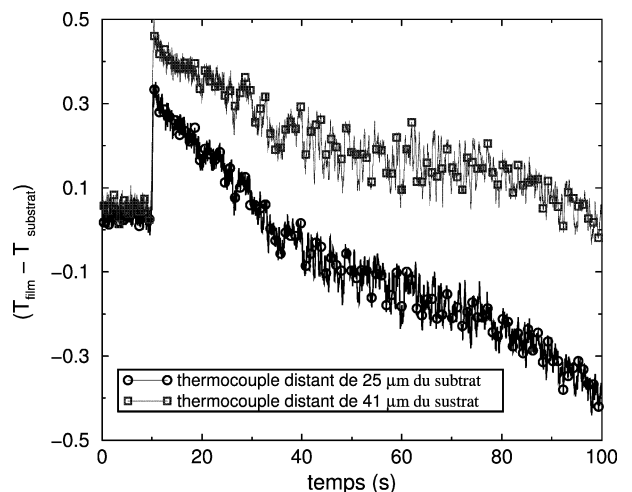


Figure 20. Écarts de température entre le film et le substrat.

Figure 20. Temperature differences between the film and the substrate.

volumiques. Il est spécifique au mode de chauffage infrarouge et ne doit pas exister pour un chauffage par convection forcée. Ce travail est en cours.

Enfin, l'élaboration d'un modèle représentatif de l'opération de séchage et de cuisson devra intégrer nécessairement la semi-transparence du film.

4. CONCLUSION

Nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de suivre précisément et en temps réel l'évolution des différents flux de chaleur et de masse durant le séchage et la cuisson d'un film de peinture par rayonnement infrarouge. Nous avons identifié, de manière expérimentale, des corrélations caractérisant les transferts par convection thermique. A l'aide d'une méthode originale, nous avons pu identifier le flux radiatif absorbé par l'échantillon au cours du procédé. En particulier lors du maximum d'évaporation, on observe une nette diminution de l'énergie absorbée liée à une forte concentration de vapeur d'eau entre l'échantillon et la source infrarouge. En identifiant les différents termes du bilan énergétique, nous avons mis en évidence un effet thermique résiduel que nous avons attribué à l'existence de transformations physico-chimiques. Nous avons déterminé l'évolution du taux d'avancement global de ces transformations. On a montré que cette évolution est fortement dépendante de la température et de la vitesse de chauffage. On a également mis en évidence que les effets de ces transformations débutent pendant l'évaporation. Enfin, une technique originale permettant d'implanter plusieurs thermocouples au sein d'un film d'une centaine de microns afin d'étudier les évolutions spatiales et temporelles du champ de température a été mise au point.

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à la collaboration de EDF (Département Applications de l'Électricité dans l'Industrie) et de l'ADEME à qui nous adressons nos sincères remerciements.

RÉFÉRENCES

- [1] Miles S., Rostami S., Multicomponent Polymer Systems, 1992.
- [2] Nishimura M., Kuraishi M., Bando Y., Effect of internal heating on infrared drying of coated films, Kagaku Kogaku Ronbunshu 8 (1983) 148-153.

[3] Lamaison V., Peng S.W., Scudeller Y., Hmina N., Bardon J.P., Étude thermique du séchage par rayonnement infrarouge de films de polymères en solution aqueuse, in : Actes du Congrès SFT, Toulouse, France, 1997, pp. 619-624.

[4] Guerrier B., Bouchard C., Allain C., Bénard C., Drying kinetics of polymer films, AIChE J. (1998) 791-798.

[5] Blanc D., Étude théorique et expérimentale du séchage et de la réticulation sous rayonnement infrarouge d'une peinture de type epoxy-amine à base aqueuse sur support métallique, France, 1997.

[6] Vessot S., Blanc D., Laurent P., Andrieu J., Étude expérimentale du séchage infrarouge et convectif de peintures automobiles modèle sur supports plastiques ou métalliques, Rev. Gén. Therm. 36 (1997) 209-223.

[7] Javelas R., Bardon J.P., Mesure des températures de surface de matériaux semi-transparents, CNRS-ECOTECH et ADEME, ARC Métrologie.

ANNEXE

Détermination du rayonnement absorbé par le film

Le brusque changement de pente observé dans la loi d'échauffement $T(t)$ de l'échantillon permet, grâce au théorème de Duhamel, de calculer α indépendamment des modifications que pourrait entraîner cette interruption sur les transferts de chaleur avec l'environnement ou les sources de chaleur dont l'échantillon peut être le siège.

Si l'on désigne par τ l'instant où est pratiqué l'interruption, la température, pour $t > \tau$ est, d'après le théorème de Duhamel :

$$T(t, \tau) = T_0(t) + \delta T(t - \tau) \quad (\text{A.1})$$

Dans cette expression $T_0(t)$ est la loi d'échauffement de l'échantillon que l'on aurait si l'on avait maintenu indéfiniment l'éclairement E^0 . $\delta T(t - \tau)$ est la perturbation qu'apporte la brusque interruption de l'éclairement à l'instant τ . Cette perturbation n'a d'existence que pour $t > \tau$. Elle représente la réponse du système initialement à une température nulle, placé dans un environnement à température nulle mais avec les mêmes coefficients de transfert que pour la loi $T_0(t)$. Toutes les sources de chaleur au sein du système étant nulles exceptée celle qui varie et à qui on affecte une valeur égale à la variation qu'elle a subit, soit $\delta E = -E$.

$T_0(t)$ est solution du système :

$$(M_f C_f + M_s C_s) \frac{dT_0}{dt} = \alpha E^0 S + \phi_{tr}(T) - h S (T - T_e) - \dot{m} L_v - \phi_r(T) - \phi_{cd}(T) \quad (\text{A.2})$$

avec $T_0(0) = T_e$.

$\delta T(t - \tau)$ est solution du système ($t' = t - \tau$) :

$$(M_f C_f + M_s C_s) \frac{d(\delta T)}{dt'} = -\alpha E^0 S - hS(\delta T(t')) - \phi_r(\delta T(t')) - \phi_{cd}(\delta T(t')) \quad (A.3)$$

avec $\delta T(t' = 0) = 0$.

On déduit, du brusque changement de pente de la loi d'échauffement, l'absorptivité α par :

$$\text{pour } t = \tau^- \quad V_1 = \frac{dT_0}{dt}(\tau) \quad (A.4)$$

$$\text{pour } t = \tau^+ \quad V_2 = \frac{dT_0}{dt}(\tau) + \frac{d\delta T}{dt}(0) \quad (A.5)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \delta V &= V_2 - V_1 = \frac{d\delta T}{dt}(0) \\ &= -\frac{\alpha E^0 S}{(M_f C_f + M_s C_s)} \end{aligned} \quad (A.6)$$

D'où :

$$\alpha = -\frac{M_f C_f + M_s C_s}{E^0 S} \delta V \quad (A.7)$$

Abridged English version

Experimental study of transfer phenomena during drying of paint film under infrared heating

The purpose of this article is to present experimental results on the curing of a paint film consisting of a water suspension of pigment and polymer particles.

1. EXPERIMENTAL APPARATUS

This experimental apparatus (*figure 4*) is composed of:

- the infrared heat source (band width 0.75–7.5 μm ; $\lambda_m = 1.7 \mu\text{m}$). The power of the irradiation E^0 varies from 3 to 10 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ only in varying the source–sample distance. E^0 is obtained with a calibrated steady heat fluxmeter measurement;
- a paint film (100 μm thick in the initial state) deposited on a stainless steel substrate (53 mm diameter, 0.8 mm thick);
- the balance (10^{-4} g of resolution);
- the microthermocouples within the substrate and the film, the wet sensors and the data acquisition system.

2. EXPERIMENTAL STUDY OF CURING: GLOBAL APPROACH

Analysis of transfer phenomena:

- The temperature within the film is assumed uniform and equal to metallic substrate temperature T (internal

resistance of the film is neglected beside the external boundary layer resistance).

- The enthalpic equation is given by equation (1).
- The evolution of temperature and mass are given in *figures 5* and *6* for different radiative heat flux ($E^0 = 4.2, 6.4, 8 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). In these experiments, the film, in its initial state (wet paint), is 100 μm thick, 0.275 g weight and its water volume fraction is 0.69. In its final state (dry paint), the film is 34 μm thick, 0.13 g weight. Results in *figure 7* show two regimes in the evaporation process. The first regime ($t < 60$ s) corresponds to the increase of evaporation rate due to the increase of temperature. The second regime is characterized by a decrease of evaporation rate due to the water diffusion phenomenon within the film. This second regime occurs when the water volume fraction reaches 60 % whatever the radiative heat flux. The inflexion in the temperature evolution occurs at the maximum of evaporation rate. The weaker power heating is, the more stressed temperature inflection is.

2.1. Experimental determination of heat flux during curing

2.1.1. Convection heat fluxes

They are characterized in studying the infrared heating of a dry reference film paint (absorptivity $\alpha = 0.98$ on the whole infrared band). The enthalpic equation (2) gives at

each time ϕ_c (figure 10) from which are deduced $h(t)$ (equation (3)) and then Nusselt number. This number satisfies the correlation (4). This experimental correlation obtained in dry air has been used in wet air with the physical properties of the air–steam mixture at the average temperature $(T + T_e)/2$.

2.1.2. Absorbed radiation fluxes ϕ_a

We have carried out an original method to determine ϕ_a at different stages of the curing. This method consists in interrupting for 1 or 2 s the irradiation of the sample. The change of temperature rate dT/dt just before and after the interruption gives ϕ_a (equation (5)) and the overall absorptivity $\alpha(t)$ (equation (6)). This method is independent of the convection and evaporation fluxes. Results of figures 13 and 14 show the evolution of the temperature and the overall absorptivity during the process.

2.1.3. Identification of the residual heat flux ϕ_{tr}

The heat balance (equation (7)) gives a residual heat flux ϕ_{tr} which we assign to physico-chemical transformations within the film. The evolution of ϕ_{tr} is given in figure 15. These results allow us to determine the overall advancing rate of the curing $\eta(t)$ (equation (8)) and the overall enthalpy of transformation ΔH (9). The overall kinetic strongly depends on temperature and temperature rate dT/dt . With the very approximate assumption of a first-order kinetics (11), we have identified an apparent energy of activation E_a (equation (12)). This value suggests that diffusion is the predominant phenomenon on this kinetic rate.

3. EXPERIMENTAL STUDY OF CURING: LOCAL APPROACH

3.1. Microthermocouple implantation technique

We have carried out a technique to implant microthermocouple of 12 μm diameter in the film paint (figure 18). Positions of these sensors are measured by optic microscopy (accuracy 2 μm).

3.2. First local measurements

First measurements obtained by these microthermocouples are shown in figure 20. These results should be corrected to take into account the interaction with radiation. We are elaborating a model for that. With these rough data, we can already notice that the temperature difference between the film and the substrate decreases and becomes negative for $t > 40$ s or 100 s.

4. CONCLUSION

We have designed an experimental device that enables following the evolution of the different heat fluxes during the curing of the film. An experimental correlation for free convection heat transfer has been established. An original method allows us to measure at different stages of curing the overall absorptivity to infrared irradiation of the film. A residual heat flux has been found which we assign to possible physico-chemical transformations occurring in the film. The overall advancing rate of the assumed transformations depends strongly on the temperature and the temperature rate. Microthermocouples (12 μm diameter) have been implant in the film. They will allow estimation of the temperature gradient within the film.