

Mathieu LE DÛ¹
 Yvan DUTIL^{1,*}
 Daniel ROUSSE¹
 Laurent ZALEWSKI²
 Stéphane LASSUE²

¹ Chaire T3E, École de Technologie Supérieure, Montréal (Québec), Canada
² LGCgE, UArtois, Univ Lille Nord de France, Béthune, France

* Auteur correspondant
 (yvan@t3e.info)

PROCEDURE DE CARACTERISATION DES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE

Résumé : L'article présente une méthode de caractérisation des propriétés thermophysiques d'un panneau d'inertie thermique intégrant des matériaux à changement de phase (MCP). Ce panneau commercial Energain[®] de DuPont[™] est utilisé dans l'enveloppe du bâtiment pour réduire les pics de température. Les conductivités thermiques et les chaleurs massiques ont été déterminées pour les états solide et liquide, ainsi que les quantités de chaleur totale et latente selon le cycle de chauffe ou de refroidissement. Des différences ont été constatées entre les données de la littérature, du manufacturier et de l'expérimentation proposée. Ces différences illustrent la complexité du comportement thermique des matériaux contenant des MCP.

Mots clés : Matériaux à changement de phase, stockage thermique latent, propriétés thermophysiques

Nomenclature

C chaleur massique, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 DSC differential scanning calorimetry
 e épaisseur, m
 Q chaleur totale, kJ/kg
 L chaleur latente, kJ/kg
 MCP matériaux à changement de phase
 T température, K
 t temps, s

Lettres grecques

λ conductivité thermique, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 φ flux de chaleur, W/m^2

1. Introduction

Le réchauffement climatique et la raréfaction des sources d'énergies fossiles amènent à proposer des solutions nouvelles moins consommatrices d'énergie et plus propres que les méthodes actuelles. Pour limiter la consommation, le stockage thermique latent est une des solutions envisagées. L'utilisation de matériaux à changement de phase (MCPs) permet de stocker et de libérer d'importantes quantités de chaleur avec des volumes réduits en utilisant le stockage par chaleur latente lors de la fusion et de la solidification à des températures spécifiques. Grâce à leur fonction de régulateur thermique, les MCPs sont utilisés dans des applications telles que le chauffage et la climatisation solaire passive ou dans des batteries thermiques. Intégrés à l'enveloppe du bâtiment, les MCPs permettent une meilleure utilisation de l'énergie solaire et minimisent les fluctuations de température par le changement de phase solide-liquide [1]. Les recherches sur les MCPs n'ont cessé de croître depuis les dix dernières années et d'excellentes revues sur les MCPs et leurs applications existent [2-6]. Quelques produits commerciaux sont disponibles mais pour arriver à maturité, des recherches demeurent nécessaires pour prédire correctement les gains possibles [7]. En effet, une parfaite connaissance des propriétés thermophysiques d'un MCP et de la méthode de mesure sont primordiales pour analyser correctement un système de stockage par chaleur latente, valider les modèles et prédire l'efficacité des MCPs [8]. Selon certains auteurs, les données fournies par le manufacturier peuvent parfois être erronées et habituellement optimistes [3]. Parmi les propriétés essentielles, les MCPs se caractérisent par leur température de fusion, c'est-à-dire le point de transition d'une phase à une autre. Le phénomène physique de changement de phase peut être perturbé par la surfusion ou la ségrégation [4]. Ces deux problèmes signifient que la transition d'une phase à l'autre ne s'effectue pas à la température de fusion spécifique au matériau ou que le passage d'un état à un autre n'est pas homogène. Le phénomène est donc non linéaire. Plusieurs techniques visant à limiter ces problèmes de surfusion et de ségrégation existent, en particulier par l'ajout d'additifs ou par un conditionnement particulier des MCPs [2-5] [9].

Ainsi, le comportement des MCPs est très complexe et rend difficile la mesure des propriétés thermophysiques avec précision. La méthode la plus courante de caractérisation est la calorimétrie différentielle ou DSC (differential scanning calorimetry) [10], qui utilise de très petits échantillons. Cependant, la faible masse de l'échantillon peut ne pas être représentative du comportement

thermique à l'échelle macroscopique. La configuration avec plaque chauffée gardée, une autre méthode apparue récemment permet de tester des matériaux conditionnés et est particulièrement bien adaptée pour les panneaux muraux à échelle macroscopique. Une parfaite isolation entoure le dispositif qui comprend une source froide, une source chaude, des fluxmètres et l'échantillon à étudier. L'intégration des flux de chaleur durant le changement de phase permet de déterminer les performances du panneau mural. Les résultats de nombreuses études ont permis de valider le comportement d'un tel dispositif expérimental, fiable et peu coûteux [11-14].

À travers la caractérisation d'un panneau mural commercial intégrant du MCP, cet article présente une méthode de caractérisation des propriétés thermophysiques d'un matériau dans des conditions réelles d'opération. Cette méthode originale pour la caractérisation dynamique des MCPs est basée sur la mesure des températures et des flux de chaleur. Les résultats sont comparés aux données du manufacturier [15] et à celles de la littérature [16].

2. Matériaux et méthodes

2.1 Dispositif expérimental et équations

Le dispositif expérimental élaboré au LGCgE (Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement) est constitué de plaques échangeuses isothermes, de fluxmètres à gradient tangentiel et de thermocouples, le tout relié à un système d'acquisition [13]. La figure 1 présente un schéma du dispositif. La méthode de caractérisation est basée sur la mesure des températures et des flux de chaleur échangés entre les deux faces latérales d'un échantillon, fournissant ainsi la chaleur totale stockée pendant le changement de phase. En utilisant des bains thermostatés pilotés par ordinateur, le dispositif permet d'imposer et de mesurer des variations de température entre les deux faces selon des intervalles de temps choisis. Il est aussi possible avec ce dispositif de déterminer la chaleur massique (C) et la conductivité thermique (λ) apparente d'un échantillon à l'état solide et à l'état liquide, ainsi que de mesurer la chaleur latente de fusion et de solidification et les températures aux pics de fusion et de solidification.

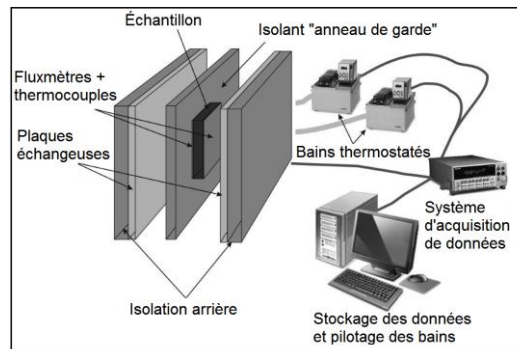


Figure 1 : Dispositif expérimental

Pour déterminer la conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), la formule (1) est utilisée, avec $\sum\varphi$ la somme des flux thermiques mesurés (W/m^2), e l'épaisseur de l'échantillon (m) et ΔT la variation de température (K) :

$$\lambda = \frac{e \sum \varphi}{2 \Delta T} \quad (1)$$

Pour déterminer la chaleur massique, on évalue d'abord la quantité de chaleur échangée Q (kJ/kg) entre deux températures selon la formule (2), où C_t représente la capacité thermique ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), $\Delta\varphi$ la différence des flux mesurés (W/m^2), dt le délai d'acquisition (s) :

$$Q = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \Delta\varphi dt = C_t (\theta_{\text{finale}} - \theta_{\text{initiale}}) \quad (2)$$

Puis, pour en déduire la chaleur massique C ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) on utilise la formule (3), où ρ représente la masse volumique (kg/m^3), e l'épaisseur (m) et C_t la capacité thermique ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) :

$$C = \frac{C_t}{\rho e} \quad (3)$$

La quantité totale Q (kJ/kg) d'énergie stockée ou déstockée est donnée selon la formule (4), avec $\Delta\varphi$ la densité de flux cumulée (W/m^2), ρ la masse volumique de l'échantillon (kg/m^3), e l'épaisseur de l'échantillon (m) et dt le délai d'acquisition (s) :

$$Q = \frac{1}{\rho e} \int_{t_{initiale}}^{t_{finale}} \Delta\varphi dt \quad (4)$$

Puis, il est possible de déterminer la quantité de chaleur latente L (kJ/kg) en exprimant la quantité totale Q (kJ/kg) d'énergie stockée ou déstockée selon la formule (5), où C_{mcp_S} représente la chaleur massique du matériau à l'état solide ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), C_{mcp_L} la chaleur massique à l'état liquide ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$). ΔT_S correspond à la différence entre T_{fusion} et $T_{initiale}$ (en chauffe) ou entre $T_{solidification}$ et T_{finale} (en refroidissement) et ΔT_L correspond à la différence entre T_{finale} et T_{fusion} (en chauffe) ou entre $T_{initial}$ et $T_{solidification}$ (en refroidissement) :

$$Q = Q_{sens} + L = (C_{mcp_S} \cdot \Delta T_S + C_{mcp_L} \cdot \Delta T_L) + L \quad (5)$$

2.1 Matériaux étudiés

Le panneau testé est un produit commercial nommé Energain[®] constitué de 60% de MCP, une paraffine micro-encapsulée et de 40% de copolymère. Les dimensions des échantillons sont les suivantes : 211 mm × 148 mm × 5,26 mm. Deux configurations ont été testées pour limiter les effets de bords : une avec le ruban adhésif en aluminium placé sur l'épaisseur de l'échantillon (Energain[®], tel que fourni par le fabricant) et l'autre sans le ruban (Energain[®] modifié).

3. Résultats et discussion

3.1 Résultats selon la phase solide ou liquide

Des essais ont été menés en conductivité thermique et en chaleur massique selon la phase solide ou liquide. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Pour la conductivité thermique, un écart de température est imposé entre les plaques échangeuses gauche et droite. Pour la chaleur massique, la même variation de température est imposée pour les plaques droite et gauche. Selon la phase étudiée, les essais sont effectués pour des températures inférieures ou supérieures au point de fusion de 21,7 °C [15]. Le cycle est répété plusieurs fois afin de s'assurer de la validité des résultats. La chaleur massique est calculée pour chaque phase de stockage et de déstockage.

Tableau 1 : Conductivités thermiques et chaleur massiques

Matériau testé	Energain [®]	Energain [®] modifié	Energain [®]	Energain [®]
Laboratoire	LGCgE	LGCgE	CETHIL[16]	DuPont [™] [15]
Conductivité thermique solide ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0,14	0,15	0,22	0,18
Conductivité thermique liquide ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0,17	0,13	0,18	0,14
Chaleur massique solide ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	4,5	3,9	4,0*	ND
Intervalle de température	[7-15 °C]	[7-15 °C]	[2-6 °C]	
Chaleur massique liquide ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	2,3	2,2	2,4	ND
Intervalle de température	[34-42 °C]	[27-35 °C]	T > 32 °C	

* : évalué

Pour la conductivité thermique avec Energain[®], une inversion est observée pour les valeurs solide/liquide par rapport aux données du fabricant. La bande d'aluminium qui entoure le matériau semble avoir une influence puisque le matériau modifié possède des valeurs de conductivité thermique différente du matériau de référence. Dans les expériences, on ne remarque aucune influence de l'écart de température imposé entre les plaques échangeuses ni de la température moyenne sur la valeur de la conductivité. La reproductibilité est donc assurée malgré les différences entre les données du fournisseur [15], les données de la littérature [16] et les données expérimentales. L'incertitude considérée sur le flux est de 2,5 W/m^2 et elle est de 0,3 °C pour la température. L'incertitude maximale ainsi calculée en conductivité est de 0,02 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Les résultats sont donc très proches valeurs des données de références [15] et [16].

La valeur de la chaleur massique varie en fonction de la phase liquide ou solide. Les résultats en chaleur massique diffèrent fortement entre les données expérimentales et les données de la publication [16], car l'intervalle de température choisi affecte les résultats. Il est donc intéressant d'évaluer l'évolution de la chaleur massique lors d'un cycle de chauffe par exemple. La figure 2 présente des courbes de capacités calorifiques en fonction de la température selon la publication [16] et selon nos résultats.

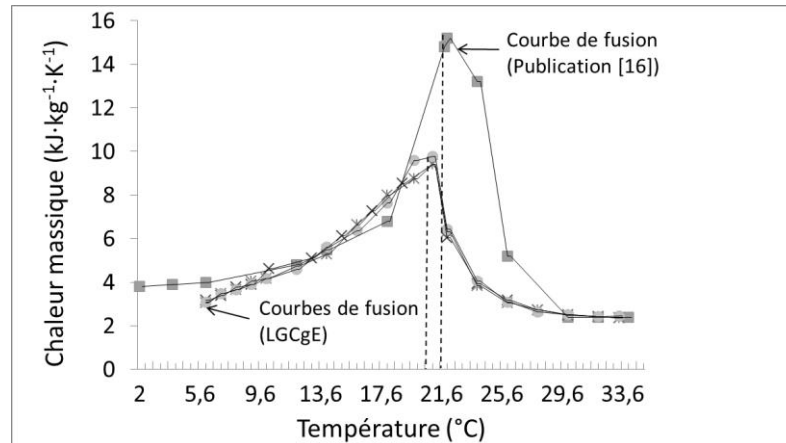


Figure 2 : Chaleur massique en fonction de la température (Publication [16] et LGCgE)

La figure 2 montre que la chaleur massique subit d'importantes variations lors du changement de phase. Dans l'ensemble, les valeurs sont nettement inférieures à celles de la littérature mais la température de fusion se situe dans les deux cas entre 21 °C et 23 °C. La chaleur massique augmente fortement à partir d'environ 12/14 °C, soit nettement en dessous de la température de fusion de la paraffine de 21,7 °C (valeur du manufacturier [15]). Ce phénomène met en évidence le caractère non linéaire du changement de phase et souligne les difficultés pour évaluer les propriétés thermophysiques du matériau. En phase liquide, les essais ont donné des valeurs similaires à celles de la publication de Kuznik et al. [16], soit une chaleur massique stabilisée à partir de 30°C autour de 2,5 kJ/kg.

3.2 Résultats lors du changement de phase

Les essais s'effectuent ici entre une température de départ inférieure à la température de fusion et une température finale supérieure à la température de fusion. Le tableau 2 présente les résultats.

Tableau 2 : Résultats lors du changement de phase

Matériau testé	Energain®	Energain®	Energain® modifié	Energain® modifié	Energain®	Energain®
Laboratoire	LGCgE	LGCgE	LGCgE	LGCgE	CETHIL[16]	DuPont™[15]
Méthode et Intervalle de température	0,2 °C/min [14:30 °C]	0,2 °C/min [5:35 °C]	0,2 °C/min [14:30 °C]	0,2 °C/min [5:35 °C]	DSC 0,05 °C/min [5:30 °C]	DSC 1 °C/min [14:30 °C]
Température au pic de fusion (°C)	20,0	20,0	20,0	20,0	22,3	21,7 (paraffin)
Température au pic de solidification (°C)	15,9	15,4	14,8	14,1	17,8	ND
Chaleur totale (en chauffe) (kJ/kg)	87,9	138,2	85,7	126,7	ND	≈140
Chaleur totale (en refroidissement) (kJ/kg)	86,2	139,2	86,1	127,2	ND	ND
Chaleur latente de fusion (kJ/kg)	50,1	69,1	48,8	57,7	72,4	>70
Chaleur latente de solidification (kJ/kg)	49,3	70,1	49,2	58,1	71,0	ND

Le test DSC étudie un échantillon de quelques milligrammes et le taux de chauffe employé par Dupont est de 1 °C/min. Notre système ne pouvant assurer un tel taux car la puissance des bains thermostatés est limitée, un taux de 0,2 °C/min a été choisi, soit un taux compris entre celui de la publication [16] et celui du fabricant [15]. Le calcul des chaleurs totale et latente s'effectue à partir des équations (4) et (5) et en utilisant les valeurs des capacités calorifiques établies précédemment. Les résultats entre notre expérimentation et les données de références [15] et [16] diffèrent selon l'intervalle de température considéré. On remarque que globalement les quantités de chaleur totale et latente pour l'intervalle [5:35 °C] coïncident avec celles indiquées par le fabricant. Les températures aux pics de fusion et de solidification traduisent une accumulation de chaleur maximale pour une température de 20 °C alors que la restitution maximale s'opère autour de 15 °C. D'autre part, la valeur de la chaleur massique, différente selon l'état solide ou liquide, peut affecter la valeur de la chaleur latente estimée. La cause principale est la difficulté à définir une base réaliste pour isoler la composante de chaleur latente. Comme montré précédemment, le mélange composite de MCPs tend à fondre à des températures relativement faibles (environ 12/14 °C) alors que son point de fusion est d'environ 22,5 °C. De plus, d'autres conditions peuvent affecter les résultats comme le ruban adhésif en aluminium, le taux de chauffe ou l'intervalle de température.

3.2 Discussion

Pour montrer l'influence de la valeur de la chaleur massique, les calculs d'estimation de la chaleur latente ont été effectués pour l'intervalle [5:35 °C] avec deux valeurs différentes de chaleur massique solide, soit 2,3 kJ/kg et 4,0 kJ/kg. La figure 3 présente ces résultats.

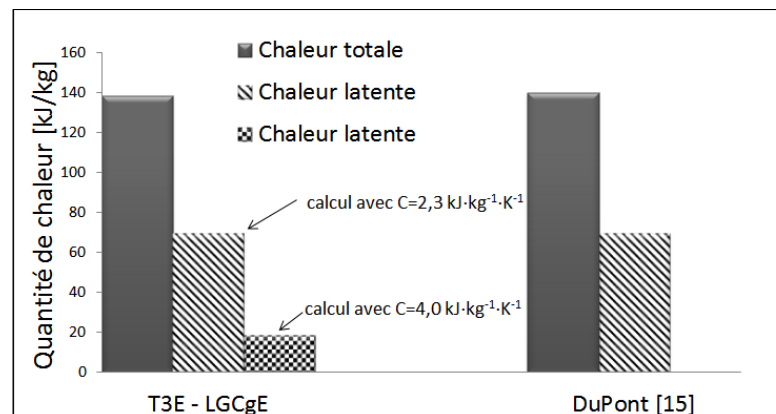


Figure 3 : Influence de la chaleur massique sur la chaleur latente estimée

En plus de montrer que nos résultats concordent avec les performances données par le fabricant, la figure 4 montre que la valeur de la chaleur massique considérée dans le calcul influe fortement sur la quantité de chaleur estimée. Il a été montré précédemment que la chaleur massique dépend de l'état du matériau et que le phénomène de changement de phase s'étale sur un intervalle de température, d'où la difficulté à établir une base réaliste pour déterminer la chaleur massique. Ni la publication [16], ni Dupont ne donnent de valeur pour la chaleur massique en phase solide. Or, la maîtrise de cette donnée est indispensable pour évaluer correctement la chaleur latente lors d'un cycle de chauffe et de refroidissement. Ainsi, une parfaite connaissance des propriétés de base du matériau est indispensable pour calculer la composante de chaleur latente et ainsi estimer les gains possibles par les matériaux contenant des MCPs.

4. Conclusion

La méthode présentée ici a permis de caractériser un panneau mural intégrant un MCP, soit 60% de paraffine mélangée à un copolymère. Les conductivités thermiques et les capacités calorifiques ont été déterminées en phase liquide et en phase solide. Lors du changement de phase, les quantités de chaleur totale et latente ont été déterminées ainsi que la valeur de la température de fusion. Les données de la littérature, du fabricant et de l'expérimentation diffèrent. Ceci a été attribué au phénomène non linéaire de changement de phase. Au regard des résultats, l'article montre que les différences peuvent être dues à un manque de données. Le matériau semble fondre à des températures bien inférieures à la température de fusion, ce qui rend difficile la détermination des caractéristiques thermophysiques. La complexité du phénomène thermique des matériaux contenant des MCPs nécessite que des méthodes couplées de caractérisations expérimentales soient développées afin que ce genre de matériau soit utilisé de manière efficace.

Remerciements

Les auteurs désirent remercier les partenaires de la Chaire de recherche t3e qui s'investissent dans la réalisation de leurs projets. La chaire T3E remercie le LGCgE pour sa collaboration lors de ce projet et la société DuPont de Nemours Society™ pour avoir fourni les échantillons. Daniel Rousse est reconnaissant au CRSNG pour une subvention à la Découverte et aux partenaires financiers de t3e.

Références

- [1] A.M. KHUDAIR, M.M. FARID, A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, pp.1597-1675, 2004.
- [2] F. KUZNIK, D. DAVID, et al., A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp.379-391, 2011.
- [3] V. V, TYAGI, D. BUDDHI, PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, No 6, pp. 1146-1166, 2007.
- [4] L. F., CABEZA,, A. CASTELL, et al., Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No 3, pp. 1675-1695, 2011.
- [5] A., SHARMA, V. V. TYAGI, et al., Review on thermal energy storage with phase change materials and applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, pp. 318-345, 2009.
- [6] Y., DUTIL, D. R. ROUSSE, et al., A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No 1, pp. 112-130, 2011.
- [7] N., ZHU, Z. MA, Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, No 12, pp. 3169-3181, 2009.
- [8] C. ARKAR, 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*, Vol. 438, No 1-2, pp. 192-201, 2005
- [9] R., BAETENS, B. P. JELLE, et al., Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, *Energy and Buildings*, Vol. 42, No 9, pp. 1361-1368, 2010.
- [10] D., BANU, D. FELDMAN, et al., Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing, *Thermochimica Acta*, Vol. 137, pp. 39-45, 1998.
- [11] K., DARKWA, J. S. KIM (). "Dynamics of energy storage in phase change drywall systems." *International Journal of Energy Research* 29(4): pp.335-343, 2005.
- [12] C., HASSE, M. GRENET, et al., Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material, *Energy and Buildings*, Vol. 43, No 1, pp. 232-238, 2011
- [13] Z., YOUNSI, L. ZALEWSKI, et al., A Novel Technique for Experimental Thermophysical Characterization of Phase-Change Materials, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 32, No 3, pp. 674-692, 2011.
- [14] A., DE GRACIA, C. BARRENECHE, et al., New equipment for testing steady and transient thermal performance of multilayered building envelopes with PCM, *Energy and Buildings*, Vol. 43, No 12, pp. 3704-3709, 2011.
- [15] DuPont™, "Data Sheet - Measured Properties.", Sur le site: http://energain.co.uk/Energain/en_GB/assets/downloads/documentation/download/Energain%C2%AE_Datasheet_UK.pdf. Consulté le 16 décembre 2011, 2011
- [16] F., KUZNIK, J. VIRGONE, et al., In-situ study of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard, *Renewable Energy*, Vol. 36, No 5, pp. 1458-1462, 2011.