

# Caractérisation thermophysique du comportement de matériaux à changement de phase à échelle macro

Laurent ZALEWSKI<sup>a,b,\*</sup>, Annabelle JOULIN<sup>a,b</sup>, Stéphane LASSUE<sup>a,b</sup>, Thierry CHARTIER<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> UArtois, LAMTI, F-62400 Béthune, France

\* (auteur correspondant : laurent.zalewski@univ-artois.fr)

**Résumé** - L'objectif de cet article est de présenter une nouvelle méthode de caractérisation thermique de matériaux contenant des matériaux à changement de phase à partir de mesures fluxmétriques et de températures. Le dispositif expérimental et l'instrumentation utilisée y sont décrits. Le principal objectif de la méthode est la détermination la chaleur latente et les températures de changement d'état du matériau. La caractérisation permet également de déterminer les conductivités et chaleur massique des matériaux en l'état de mise en œuvre.

## Nomenclature

$C$  Capacité calorifique,  $m^2 \cdot s^{-1}$   
 $e$  Épaisseur, m  
 $L$  Chaleur latente,  $J \cdot kg^{-1}$   
 $Q$  Énergie, J  
 $t$  Temps, s

### *Symboles grecs*

$\lambda$  Conductivité thermique,  $m^2 \cdot s^{-1}$   
 $\rho$  Masse volumique,  $kg \cdot m^{-3}$

$\phi$  Densité de flux,  $W \cdot m^{-2}$   
 $\theta$  Température, °C

### *Indices et exposants*

$MCP$  Matériau à changement de phase  
 $m$  massique  
 $sens$  sensible  
 $\dot{\epsilon}_{MCP.S}$  échantillon contenant du MCP à l'état solide  
 $\dot{\epsilon}_{MCP.L}$  échantillon contenant du MCP à l'état liquide

## 1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, les exigences des réglementations thermiques pour les bâtiments se sont accentuées dans le but de réduire les consommations énergétiques. Elles ont fait évoluer l'enveloppe et les systèmes vers des niveaux de performances permettant de réaliser des bâtiments à très basses consommations. Ceux-ci, le plus souvent isolés par l'intérieur, ont connu une diminution de leur inertie thermique, inertie jouant un rôle stabilisateur et permettant de conserver des ambiances confortables [1]. Pour pallier à cette insuffisance d'inertie, les matériaux à changement de phase (MCP) ont connu un regain d'intérêt puisqu'ils sont capables, d'absorber de grandes quantités d'énergie dans un volume réduit. Ils sont un remède au manque d'inertie avec l'avantage supplémentaire de pouvoir stocker les apports à certains moments et de les restituer d'autres plus utiles. Différents types de matériaux, dans des conditionnements extrêmement variés sont apparus récemment (sels hydratés, intégration de paraffines dans des polymères, microbilles, etc..) et avec un large panel de températures de fusion [2]. Par contre, ces matériaux ont des comportements très complexes et des propriétés thermophysiques susceptibles de variations importantes et difficiles à mesurer. Ils sont sujets à des phénomènes de surfusion, d'hystérésis. Leur comportement peut varier parfois aléatoirement en fonction de leur passé thermodynamique, de la forme et des dimensions de leur conditionnement et également de la dynamique des transferts ce chaleur.

Dans ce travail, nous présenterons une méthode basée sur les mesures fluxmétriques, méthode permettant d'évaluer les propriétés thermophysiques de matériaux de bâtiments. Un matériau ne changeant pas d'état (référence) et un second contenant des MCP y sont

caractérisés et comparés. Les mesures fluxmétriques montrent ici tout l'intérêt de la mesure et de la connaissance à chaque instant des quantités de chaleur échangées entre les matériaux et leur environnement. Elles permettent également d'envisager ultérieurement une gestion optimale des énergies thermiques stockées et déstockées.

## **2. Matériaux étudiés**

Dans la présente étude, nous présenterons des résultats pour deux matériaux très semblables en apparence. Le premier matériau est classique. Il s'agit d'un carreau de plâtre tel qu'on peut le trouver couramment dans le commerce. Celui-ci stocke et déstocke de la chaleur uniquement sous forme sensible. Le second s'apparente à de la pierre reconstituée mais, dans lequel, un matériau à changement de phase encapsulé dans des micro-billes a été introduit au moment de la fabrication. L'échantillon a été confié au LAMTI par un industriel en vue de sa caractérisation. Ni la quantité de MCP introduite, ni la température de changement d'état ne nous ont été précisées. L'étude en parallèle des deux matériaux permet de mettre en évidence les propriétés particulières de celui qui contient du MCP lorsqu'il est soumis à des sollicitations thermiques variées.

## **3. Dispositif expérimental**

D'un point de vue thermique, les méthodes de caractérisation peuvent être très différentes. Dans le cas des MCP, les méthodes de calorimétries classiques de type DSC [3] se limitent à des échantillons de quelques milligrammes et l'inconvénient de ce type de techniques de mesure est que les résultats obtenus ne sont pas toujours révélateurs ou en accord avec le comportement réel du matériau dans le contexte et à l'échelle de son utilisation. Dans le cas où le MCP est introduit dans un autre matériau, son comportement thermique peut en être modifié. Le comportement à échelle « macro » du complexe ainsi obtenu n'est pas évident à modéliser a priori.

Le dispositif expérimental de caractérisation utilisé ici est constitué de plaques échangeuses isothermes, de fluxmètres à gradient tangentiel et de thermocouples, reliés à un système d'acquisition. Le schéma descriptif du dispositif expérimental est présenté Figure 1. Le principe expérimental consiste à placer sur chacune des deux faces du matériau un ou plusieurs thermocouples ainsi qu'un capteur de flux thermique. Le matériau est entouré par un matériau isolant (anneau de garde) afin d'en isoler les faces latérales. L'ensemble est placé entre deux plaques échangeuses maintenues légèrement serrées. Des bains thermostatés sont pilotés par ordinateur afin d'imposer avec précision la température désirée pour chacune des plaques échangeuses. En fonction des consignes programmées et du traitement des données, il est possible avec cet équipement de déterminer avec précision les conductivités thermiques ( $\lambda$ ) et les capacités calorifiques ( $C$ ) d'un échantillon. Lorsqu'il y a changement d'état, les chaleurs latentes de solidification ou de fusion peuvent également être évaluées et c'est là l'originalité de la démarche présentée ici.

## **4. Caractérisation des matériaux**

### **4.1. Plâtre classique**

Le premier matériau étudié est un carreau de plâtre acheté dans le commerce, de 7 cm d'épaisseur. L'échantillon a une masse de 4,43 kg pour des dimensions de 25x25x7cm soit une masse volumique de 1012,6 kg/m<sup>3</sup>. La première expérimentation consiste à évaluer la conductivité thermique du plâtre.

### 4.1.1. Conductivité thermique

La conductivité de l'échantillon ( $\lambda$ ) est définie à partir des impédances généralisées. Si l'on s'intéresse au mode de transfert, celui-ci exprime la relation entre la somme des flux et la différence des températures. Cette méthode de détermination est détaillée dans l'article [4].

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

La méthode utilisée consiste à mesurer simultanément le flux thermique et la température sur les deux faces d'un échantillon soumis à un gradient de température imposé par deux plaques échangeuses. Par cette méthode, la durée de la mesure est divisée par quatre par rapport aux méthodes classiques de détermination de la conductivité thermique en régime permanent (comme par exemple la plaque chaude gardée [5,6]).

Pour cet essai, deux cycles ont été réalisés. Pour chaque cycle, trois niveaux moyens de températures différents entre les plaques ont été imposés: 9-17 °C, 17-25 °C et 25-33 °C avec un écart constant de 8°C. La conductivité moyenne calculée sur les deux cycles est égale à  $\lambda = 0,233 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . On note un écart maximum de 8% entre les six valeurs de conductivité obtenues.

### 4.1.2. Capacité calorifique

Pour déterminer la capacité thermique d'un matériau, la méthode est basée sur le processus de stockage du matériau. A l'état initial, le système est isotherme (les plaques échangeuses sont à la température  $\theta_{\text{initiale}}$ ) et il est amené à un niveau thermique final également isotherme ( $\theta_{\text{finale}}$ ). Entre ces deux états, l'échantillon stocke une quantité d'énergie qui représente la variation d'énergie interne du système. L'échantillon stocke de la chaleur sensible :

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

avec C, la capacité thermique ( $\text{J.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ ),  $\Delta\varphi$  : différence des flux mesurée à chaque pas de temps d'acquisition, et dt le délai entre chaque acquisition. L'évaluation de la capacité thermique s'effectue donc en calculant l'intégrale de la différence des flux depuis l'état initial ( $\theta_{\text{initiale}}$ ) jusqu'à l'état final ( $\theta_{\text{finale}}$ ). La chaleur massique est ensuite déduite comme suit :

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

La chaleur massique de l'échantillon est calculée selon les sollicitations en température représentées sur la Figure 2 ; deux cycles identiques sont réalisés comprenant chacun deux phases de stockage et une phase de déstockage de chaleur par le matériau. Au début de l'essai, l'échantillon est maintenu à une température isotherme égale à 9°C. L'échantillon est ensuite amené à une température de 17°C. Après chaque changement de consigne en température imposé au matériau, une phase de stabilisation est nécessaire (étape : ①). Cette phase permet de retrouver un état d'équilibre thermique repérable par l'annulation des densités de flux. La deuxième étape de stockage (étape : ②) consiste à chauffer le matériau jusqu'à 25°C et d'attendre l'équilibre. La troisième étape est une phase de déstockage, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température de départ (étape : ③). Ces trois étapes sont répétées lors du second cycle (étapes : ④ à ⑥). Les résultats de cet essai sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Etape	①	②	③	④	⑤	⑥
Température de départ [°C]	9.27	17.29	25.34	9.25	17.28	25.35
Température finale [°C]	17.29	25.34	9.24	17.29	25.34	9.25
Chaleur massique [ $J.kg^{-1}.°C^{-1}$ ]	1047.1	1047.0	1086.4	1052.1	1061.1	1084.1

Tableau 1 : Evaluation de la chaleur massique du plâtre classique

La chaleur massique moyenne issue de ces six valeurs est de  $C_{p.cl.} = 1063.0 J.kg^{-1}.°C^{-1}$ . L'écart relatif maximum calculé entre les chaleurs massiques calculées et la valeur moyenne est inférieur à 2,5%.

## 4.2. Matériau contenant du MCP encapsulé

Comme précisé précédemment, ce second échantillon contient un matériau à changement de phase (MCP) sous forme de microbilles. La quantité de MCP introduite dans la matrice nous est inconnue ainsi que ses températures de changement d'état. Pour ces raisons, nous commençons par un essai qui impose une variation lente de la température de l'échantillon afin de détecter et repérer ces températures particulières grâce aux mesures simultanées de flux-températures (Figure 3). Cet essai sera ensuite utilisé pour évaluer la chaleur latente de changement d'état solide-liquide du MCP. L'échantillon à caractériser a une masse de 7,106 kg pour des dimensions de 25x25x6,8 cm, soit une masse volumique de 1672 kg/m<sup>3</sup>. Notons que la masse volumique est 1,6 fois supérieure à celle du plâtre étudié précédemment.

La Figure 3 montre le comportement particulier des matériaux contenant des MCP. Lors du changement d'état, que ce soit au moment de la solidification ou de la liquéfaction, la courbe de flux présente une inflexion. En traçant une verticale passant par ce point d'inflexion, on détermine la température de la zone superficielle de l'échantillon, où le MCP commence à changer d'état. Les horizontales passant par l'intersection de ces lignes verticales et de la courbe des températures permettent de repérer les températures de fusion et de solidification. On note pour ce matériau une température de fusion à 26°C et une température de solidification à 22°C. L'écart entre ces deux valeurs met en évidence un phénomène de surfusion. Ces deux températures impliquent que la réalisation des essais de caractérisation de la conductivité ou de la chaleur massique à l'état solide doit nécessairement se faire à des températures inférieures à 22°C et supérieures à 26°C pour l'état « liquide » afin d'éviter toute perturbation thermique liée au changement de phase.

### 4.2.1. Conductivité thermique

La détermination de la conductivité de l'échantillon (Figure 4), lorsque le MCP est à l'état solide a été effectuée entre 7°C et 14°C. Les températures imposées, lorsque le MCP est à l'état « liquide », sont 34 et 41°C. Les conductivités estimées lorsque le MCP est à l'état solide sont égales en moyenne à 0,545 W.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup> et à l'état liquide de 0,522 W.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>. L'écart entre les deux valeurs est limité à 4% ce qui est très faible.

### 4.2.2. Capacités calorifiques

Un essai équivalent à celui présenté au paragraphe 4.1.2 a été réalisé et a permis d'établir les valeurs suivantes pour la chaleur massique du plâtre contenant un MCP encapsulé :  $C_{é.MCP.S} = 963,2 J.kg^{-1}.°C^{-1}$  lorsqu'il est à l'état solide ;  $C_{é.MCP.L} = 953,9 J.kg^{-1}.°C^{-1}$  lorsque le MCP est à l'état liquide. Ces valeurs vont nous être utiles pour déterminer la chaleur latente apparente du même matériau.

### 4.2.3. Chaleur latente

La chaleur latente de changement d'état est obtenue à partir de l'essai présenté au début de ce paragraphe (cf. Figure 3). Le principe de calcul consiste à calculer la quantité de chaleur totale stockée ou déstockée entre deux états thermiques stables (ici entre 9 et 50°C). Entre ces deux états, l'échantillon stocke et déstocke de la chaleur sensible et de la chaleur latente. Par soustraction de la chaleur sensible à la quantité de chaleur totale stockée ou déstockée, la chaleur latente peut être évaluée. L'énergie totale stockée (ou déstockée)  $Q^*$  peut être estimée en calculant la somme des flux enregistrés entre chaque pas de temps durant le processus :

$$Q^* = \frac{1}{\rho \cdot e} \int_{t_{\text{initial}}}^{t_{\text{final}}} \Delta\phi \cdot dt \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (4)$$

avec  $\Delta\Phi$  : la densité de flux cumulée ;  $dt$  : le pas de temps d'acquisition ;  $\rho$  : la masse volumique de l'échantillon ;  $e$  : l'épaisseur de l'échantillon.

L'énergie totale stockée (ou déstockée) peut également être estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$Q = Q_{\text{sens}} + L = (C_{\dot{e},\text{MCP}_S} \cdot \Delta T_S + C_{\dot{e},\text{MCP}_L} \cdot \Delta T_L) + L \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (5)$$

Où  $Q_{\text{sens}}$  est la chaleur sensible,  $C_{\dot{e},\text{MCP}_S}$  et  $C_{\dot{e},\text{MCP}_L}$  sont les chaleurs massiques du matériau respectivement à l'état solide et à l'état liquide,  $\Delta T_S$  et  $\Delta T_L$  les variations de températures subies par le matériau respectivement en phase solide puis en phase liquide. Lorsque le matériau est chauffé, et que le MCP se liquéfie,  $\Delta T_S$  est égal à la température de fusion du matériau moins la température initiale de l'essai ( $T_{\text{fusion}} - T_{\text{initiale}}$ ) et  $\Delta T_L$  est égal à la température finale de l'essai moins la température de fusion du matériau ( $T_{\text{finale}} - T_{\text{fusion}}$ ). Par contre, lorsque le matériau est refroidi, et que le MCP se solidifie,  $\Delta T_L$  est égal à la température de début de rampe (la plus chaude) moins la température de solidification ( $T_{\text{initiale}} - T_{\text{solidification}}$ ) et  $\Delta T_S$  est égal à la température de solidification moins la température finale de l'essai ( $T_{\text{solidification}} - T_{\text{finale}}$ ).  $L$  est, dans les deux cas, la chaleur latente de changement d'état solide-liquide.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus sur les cinq cycles repérables sur la Figure 3, trois cycles de fusion (①, ③, ⑤) du MCP et deux cycles de solidification (②, ④). Rappelons que dans le paragraphe 4.2, la température de fusion a été mesurée égale à 26°C et la température de solidification égale à 22°C.

		Fusion	Solidification	Fusion	Solidification	Fusion
$Q^*$	[J.kg <sup>-1</sup> ]	46329.0	46774.6	46814.2	46531.4	46426.6
$Q_{\text{sens}}$	[J.kg <sup>-1</sup> ]	38548.3	38587.8	38612.5	38563.1	38600.7
$L = Q^* - Q_{\text{sens}}$	[J.kg <sup>-1</sup> ]	7780.7	8186.8	8201.7	7968.3	7825.9

Tableau 2 : Estimation de la chaleur latente du matériau contenant un MCP encapsulé.

La chaleur latente de changement d'état estimée à partir de ces cinq valeurs est égale à 7992.9 J.kg<sup>-1</sup>. L'écart relatif maximum entre les cinq valeurs est égal à 5%. Ce qui est relativement faible.

## 5. Conclusion

Cette étude a démontré les possibilités de caractérisation thermique de matériaux contenant des matériaux à changement de phase à partir d'un dispositif expérimental original. La mesure de densité de flux, associée à ce dispositif et le traitement des données permet de déterminer les températures ainsi que la chaleur latente de changement d'état. Une comparaison avec un matériau, ne stockant que de la chaleur sensible permet de bien mettre en évidence les atouts

de la méthode et le comportement thermique particulier des matériaux à changement de phase. Les propriétés déterminées dans ce travail sont des données indispensables pour la simulation du comportement thermique et de l'efficacité du matériau dans une construction.

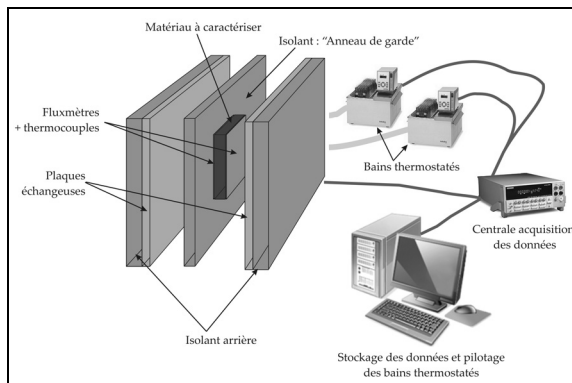


Figure 1 : Dispositif expérimental – Vue éclatée

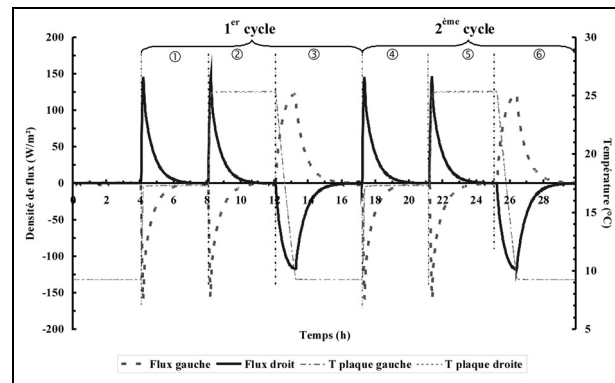


Figure 2: Evolution des températures

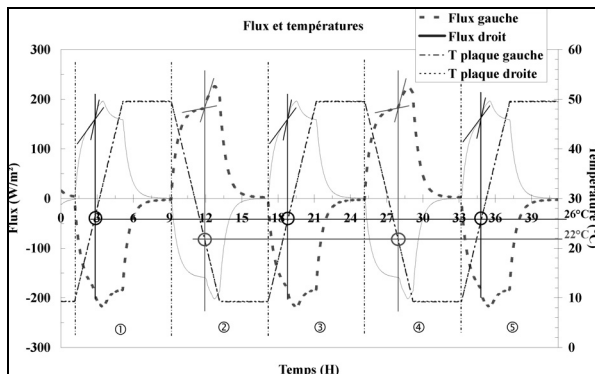


Figure 3 : Températures de changement d'état

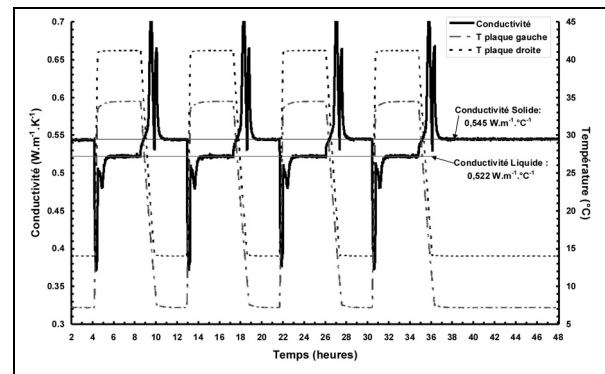


Figure 4: Conductivités du matériau contenant du MCP encapsulé.

## Références

- [1] N. Zhu, Z. Ma, S. Wang, Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review, *Energy Conversion and Management* 2009, 50(12), 3169-3181
- [2] A. Khudhair, M. and M. Farid, A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management* 2004, 45(2), 263-275
- [3] D. Banu, D. Feldman, D. Hawes, Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing, *Thermochimica Acta* 1998, 317, 39-45
- [4] S. LASSUE, L. ZALEWSKI, D. DEFER, B. DUTHOIT, Mesures fluxmétriques pour la caractérisation et la gestion optimale d'un mur solaire passif, 2<sup>ème</sup> colloque "Thermique des Systèmes à Température Modérée", p 205-210, Sherbrooke, Québec, Canada, juin 1995
- [5] F. DE PONTE, S. KLARSFELD, Conductivité thermique des isolants, *Techniques de l'ingénieur* 2002
- [6] NF EN 12667 et NF EN 12664 Normes caractérisation de la conductivité thermique des matériaux

## Remerciements

Le matériel expérimental a été financé dans le cadre du projet ANR PREBAT "INPASOL-B".