

# Impact de la méthode de modélisation sur la simulation du comportement thermique d'un matériau contenant des microcapsules à changement de phase.

Pierre TITTELEIN<sup>1</sup>, Stéphane GIBOUT<sup>2</sup>, Erwin FRANQUET<sup>2</sup>, Frédéric KUZNIK<sup>3</sup>, Kevyn JOHANNES<sup>3</sup>, Laurent ZALEWSKI\*<sup>1</sup>, Jean-Pierre DUMAS<sup>2</sup>, Stéphane LASSUE<sup>1</sup>, Jean Pierre BÉDÉCARRATS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Lille Nord de France, U. d'Artois, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), 62400 Béthune, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Thermodynamique, Energétique et Procédés, 8 ENSGTI, Bâtiment d'Alembert, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau cedex

<sup>3</sup>INSA-CETHIL, 9 rue de la Physique, 69621 Villeurbanne Cedex

\*Laurent.Zalewski@univ-artois.fr

## Résumé

L'objet de cet article est de comparer les modèles utilisés pour reproduire le comportement d'un mortier intégrant des microbilles de matériaux à changement de phase (MCP). Les modèles testés sont un modèle basé sur la méthode dite du "Cp équivalent" issu du thermogramme du MCP, un modèle enthalpique basé sur une hypothèse de corps pur et un modèle basé sur une hypothèse de mélange binaire. Les résultats de ces modèles sont comparés à ceux d'une expérience sur un échantillon de dimensions 25x25x4cm<sup>3</sup> soumis à des variations de températures. On mesure les flux à la surface de cet échantillon à l'aide de fluxmètres. On montre alors que seul le modèle enthalpique basé sur une hypothèse de corps binaire permet de représenter fidèlement le comportement expérimental.

## Nomenclature

$c_L$  Capacité calorifique liquide, J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

$c_S$  Capacité calorifique solide, J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

$L_A$  Chaleur latente de fusion du corps pur, J.kg<sup>-1</sup>

$T_A$  Température de fusion du MCP pur, °C

$T_M$  Température de liquidus, °C

*Symboles grecs*

$\alpha$  Coefficient d'échange entre la plaque et l'échantillon, W.K<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

## 1. Introduction

Le stockage de l'énergie est un enjeu important dans de nombreux secteurs. C'est particulièrement vrai dans le domaine de la thermique et de l'énergétique du bâtiment où les sollicitations sont fortement variables dans le temps (occupation par les habitants, température extérieure, ensoleillement, vent etc.) et où il peut également être intéressant de réguler les ressources (utilisation d'énergies intermittentes, tarification jour-nuit etc.). Les matériaux à changement de phase (MCP) sont étudiés depuis plusieurs années pour leur capacité de stockage importante dans un espace réduit.

La caractérisation des MCP se fait habituellement par des méthodes calorimétriques. Les échantillons testés ont alors une masse de l'ordre du milligramme au gramme. Dans certaines applications, comme par exemple dans le domaine du bâtiment, la caractérisation d'échantillons de cette taille n'est pas représentative du comportement du matériau à l'échelle 1. Il en est de même lorsqu'il est mélangé avec un autre matériau de type plâtre, béton ou mortier. Cette difficulté à identifier correctement les propriétés thermophysiques des MCP ou

des matériaux composites intégrant des MCP conduit très souvent à une représentation erronée de leur comportement thermique [1]. A partir d'un mortier de ciment, intégrant des microcapsules de paraffine (BASF Micronal 5001DX) [2] et caractérisé dans le cadre du projet ANR Stock\_E "MICMCP", l'étude présentée ici consiste à comparer différentes méthodes de modélisation des MCP. Le support de l'étude est un échantillon de la taille  $25 \times 25 \times 4 \text{ cm}^3$ . Cet échantillon est, dans sa forme et ses dimensions, représentatif d'un élément qui pourrait être inséré dans une paroi de bâtiment ou un mur solaire par exemple. Les résultats obtenus à l'aide de différents modèles sont confrontés aux mesures des flux enregistrés à la surface de l'échantillon soumis à des sollicitations en température.

## 2. Expérience support

Le dispositif expérimental est constitué de plaques échangeuses isothermes chacune reliée à un bain thermostaté, et d'une instrumentation composée de fluxmètres à gradient tangentiel et de thermocouples. Le tout est relié à un ordinateur via un système d'acquisition pour l'enregistrement des données et le pilotage des consignes de températures appliquées aux bains. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la [Figure 1](#).

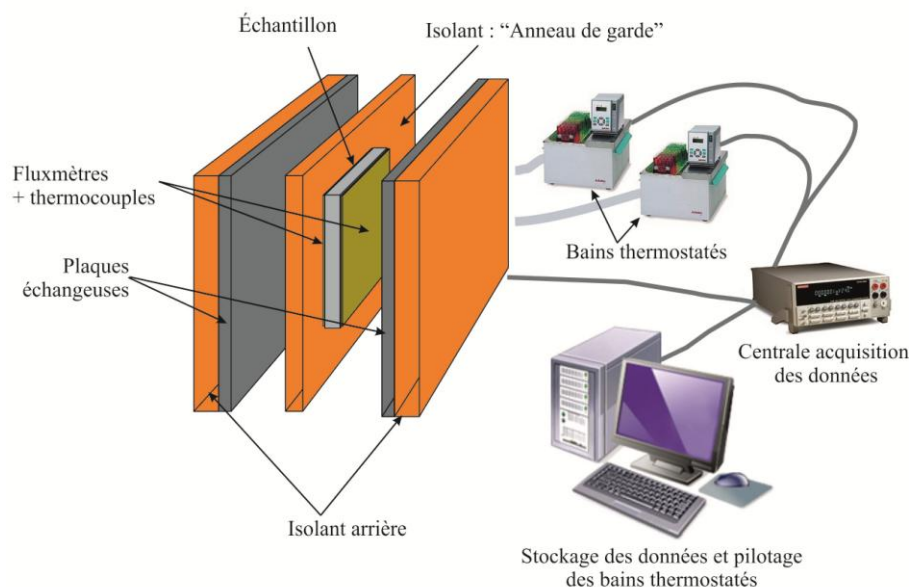


Figure 1 : *Dispositif expérimental – Vue éclatée*

Le matériau étudié est entouré d'un matériau isolant (anneau de garde) afin d'isoler les faces latérales et de s'assurer que les transferts puissent être considérés comme unidimensionnels. L'ensemble est placé entre deux plaques échangeuses maintenues légèrement serrées. Les bains thermostatés sont pilotés par ordinateur afin d'imposer avec précision la température désirée pour chacune des plaques échangeuses. Les températures des plaques échangeuses et par ce biais les conditions aux limites sont mesurées par les thermocouples. Par ailleurs, les fluxmètres mesurent les densités de flux traversant l'échantillon à tester sur chacune de ses faces. Ce sont ces grandeurs qui seront comparées avec les résultats numériques.

## 3. Modèles testés

Pour représenter numériquement le comportement expérimental du matériau, 3 méthodes de modélisation physique différentes ont été utilisées. Il s'agit de la méthode dite du "Cp équivalent", de la méthode enthalpique considérant le MCP comme un corps pur et de la

méthode enthalpique basée sur une hypothèse de corps binaire considérant cette fois que la transition de phase est étalée sur une plage de température.

### 3.1. Méthode dite du "Cp équivalent"

Dans cette méthode, on utilise les résultats issus de la calorimétrie différentielle (DSC ou DTA). On peut montrer que, en dehors des changements d'état, la capacité calorifique est directement proportionnelle au flux représenté par le thermogramme. La méthode du "Cp équivalent" est de faire identiquement ce calcul aussi au moment du changement de phase. Ce "Cp équivalent" obtenu est alors sensé représenter le changement de phase. On utilise alors un modèle de conduction tout à fait classique (en différences finies par exemple) en utilisant une capacité calorifique qui est fortement variable dans un domaine de température supposé représenter la fusion du matériau.

Les échantillons testés par calorimétrie possèdent une masse allant du milligramme au gramme. Comme expliqué précédemment, à cette échelle, il est fort probable que l'échantillon caractérisé soit hétérogène et ne soit pas représentatif du matériau étudié tel qu'il sera mis en œuvre dans un bâtiment. Pour cela, seules les billes de MCP sont testées. Le calorimètre utilisé est de type Pyris Diamond de chez Perkin-Elmer. La vitesse de chargement de l'échantillon est de 5K/min (Figure 2).

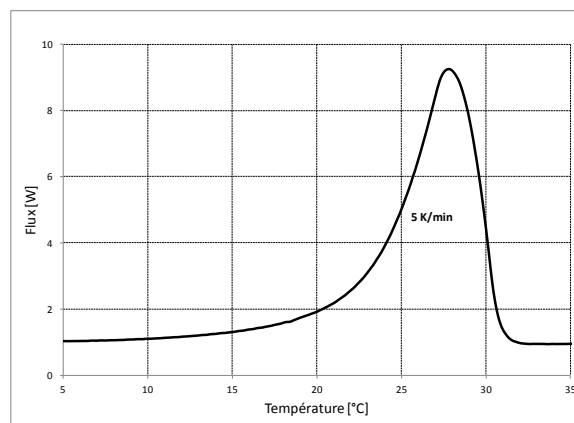


Figure 2 : thermogramme des billes de MCP

A partir de ce thermogramme, on peut en déduire la valeur du Cp équivalent pour les microbilles en fonction de la température du plateau servant de support à l'échantillon (notons que cette température est couramment considérée comme la température de l'échantillon, ce qui est à remettre en cause [3]).

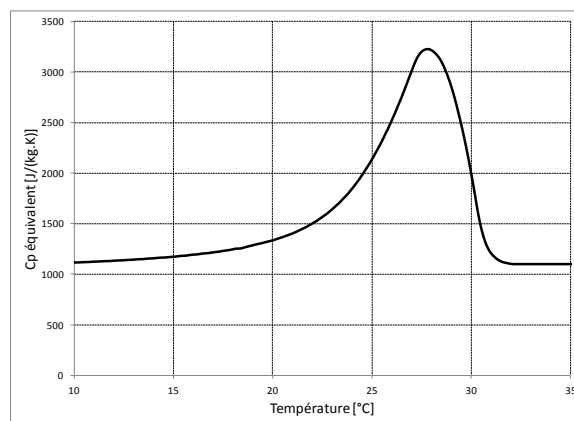


Figure 3 : Cp équivalent du mortier en fonction de la température

L'un des problèmes de cette méthode qui est utilisée couramment dans la littérature [4] réside dans le fait que le thermogramme obtenu dépend de la masse et de la vitesse avec lesquelles l'échantillon de MCP est testé dans le calorimètre et que ces deux paramètres influent sur le calcul des valeurs du « Cp équivalent » en fonction de la température. La valeur du Cp concernant les échanges sensibles est évaluée aux extrémités de la courbe là où il n'y a pas de changement de phase. Entre deux, les valeurs du Cp qui se rapportent aux échanges latents sont déterminées. A cette étape, le comportement des billes est connu mais pas celui du matériau composite, mélange de mortier ciment et de MCP. Pour parvenir au Cp équivalent de l'échantillon, une loi de mélange est employée en considérant le pourcentage de microbilles (ici 12.4% en masse) ainsi que la capacité calorifique d'un mortier de ciment classique identifiée par ailleurs ([Figure 3](#)).

$$Cp_{Echantillon} = \%_{mortier} \cdot Cp_{mortier} + \%_{billes} \cdot Cp_{billes} \quad (1)$$

### 3.2. Méthode enthalpique basée sur une hypothèse de corps pur

La deuxième modélisation postule que le mortier avec MCP se comporte comme un corps pur. On a alors une température  $T_A$  à laquelle le corps passe de l'état solide à l'état liquide. Ce modèle a été décrit précisément dans [5]. L'enthalpie en fonction de la température se présente alors comme sur la [Figure 4](#).

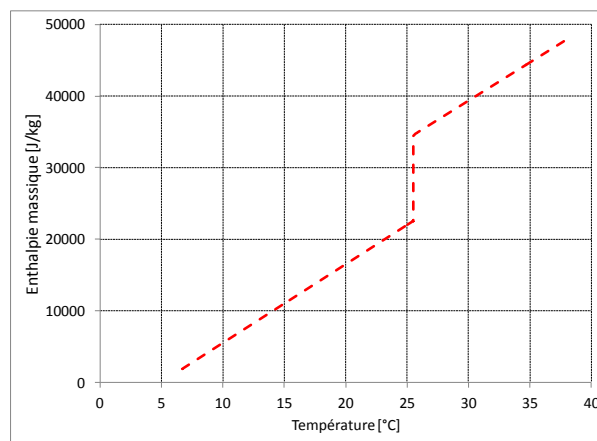


Figure 4 : Enthalpie en fonction de la température pour le modèle enthalpique basé sur l'hypothèse de corps pur

### 3.3. Méthode enthalpique basée sur une hypothèse de corps binaire

Le troisième et dernier modèle utilise lui aussi la méthode enthalpique mais considère cette fois un corps binaire. Dans le cas d'une phase solide pure pour le solvant, il suffit de déterminer, outre la chaleur latente, les deux températures caractéristiques que sont  $T_A$  la température de fusion du solvant pur et  $T_M$  la température d'équilibre solide-liquide de la solution. (voir diagramme de phase à la [Figure 5](#)). Un modèle décrit en détails dans [6] permet de déterminer la valeur de la fonction  $h(T)$  (voir [Figure 5](#)).

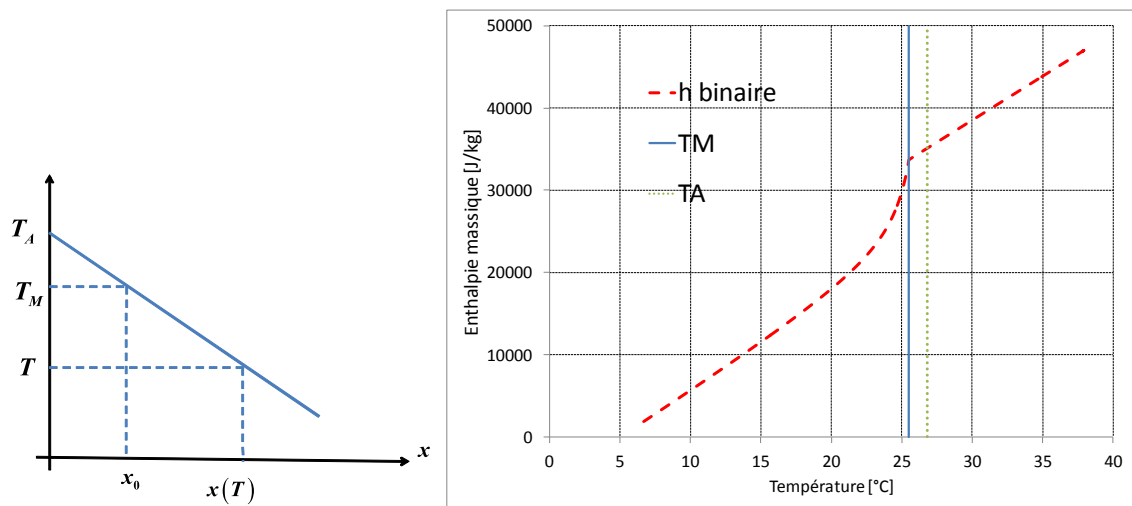


Figure 5 : Enthalpie en fonction de la température pour le modèle enthalpique (droite) et diagramme de phase associé (gauche) basé sur l'hypothèse de corps binaire ( $L_A=12000$  J/kg,  $T_M=25,5^\circ\text{C}$ ,  $T_A=26,8^\circ\text{C}$ ).

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Détermination des paramètres des modèles

Pour les deux modèles enthalpiques, il est nécessaire de connaître la valeur de la chaleur latente de fusion. Pour cela, on part de la courbe présentée à la [Figure 3](#). On calcule alors l'aire entre cette courbe et une ligne de base rejoignant les deux parties linéaires de la courbe. On obtient alors  $L_A=12000$  J/kg.

On utilise ensuite le dispositif expérimental présenté au paragraphe 2 avec lequel on sollicite l'échantillon par une rampe de chauffage de 6h, un palier de 2h puis une rampe de refroidissement de 6h ([Figure 6](#)). Dans cette figure et dans l'ensemble de l'article, les flux représentés sont la moyenne des deux flux mesurés aux surfaces de l'échantillon ce qui permet de pallier une possible dissymétrie des flux due à l'hétérogénéité de l'échantillon.

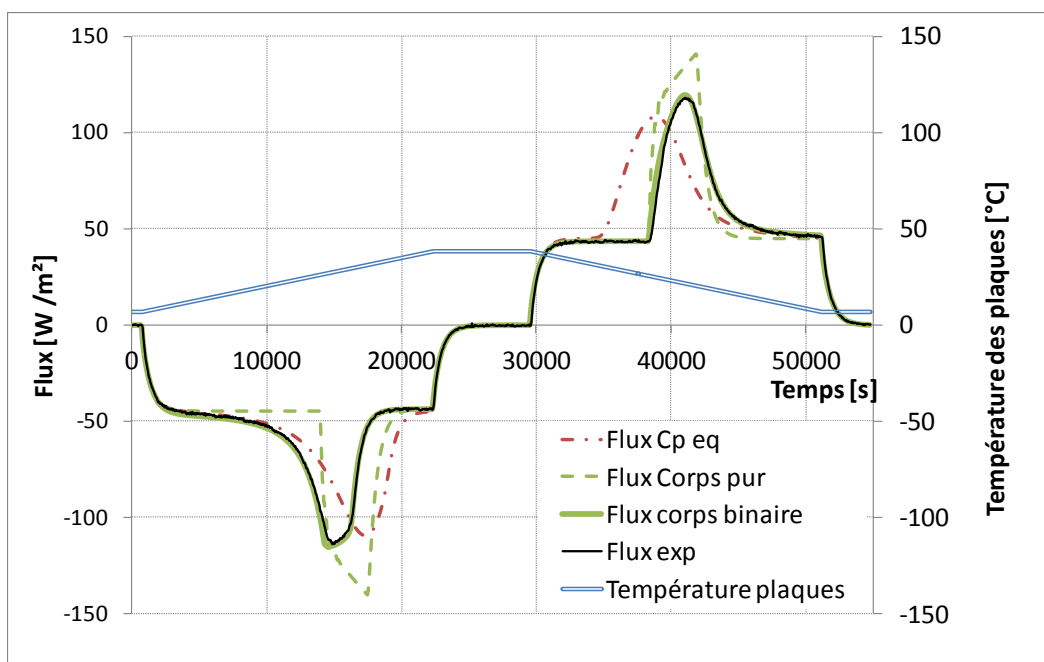


Figure 6 : Évolution du flux échangé entre les plaques et l'échantillon (rampe de 6h)

A partir de cette expérience, on peut déterminer certaines caractéristiques thermiques du mortier et du montage expérimental en dehors des plages de changement de phase : conductivité, capacités calorifiques aux états solide et liquide, résistance de contact entre les plaques et le mortier (incluant le fluxmètre). Reste alors à déterminer les caractéristiques du changement de phase en lui-même. Les paramètres à déterminer sont la température du liquidus  $T_M$  et la température de fusion du solvant pur  $T_A$ . Dans cette étude, ces valeurs ont été déterminées de manière à approcher la courbe expérimentale par la courbe théorique (elles ont ensuite été identifiées par méthode inverse mais ce n'est pas ce qui a été utilisé ici). Les paramètres trouvés sont les suivants :

$$\alpha = 150 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$$

$$L_A = 12000 \text{ J}/\text{kg}$$

$$\lambda = 0,55 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$

$$c_S = 1100 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$T_M = 25,5^\circ\text{C}$$

$$c_L = 1070 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$T_A = 26,8^\circ\text{C}$$

On peut déjà observer sur la [Figure 6](#) que, même après calage des paramètres, le modèle basé sur la méthode du  $C_p$  équivalent reproduit très mal le comportement expérimental de l'échantillon. De la même manière, on peut observer que la méthode enthalpique basée sur un modèle de corps pur donne des résultats assez satisfaisants en solidification (deuxième partie de la rampe) mais qu'elle ne peut pas reproduire la progressivité du changement de phase lors de la fusion. La méthode enthalpique basée sur le modèle binaire quant à elle reproduit très bien le comportement expérimental à la fois en fusion et en solidification.

#### 4.2. Résultat des modèles avec des sollicitations différentes

Le même échantillon a été sollicité de différentes façons afin de vérifier la performance du dernier modèle par rapport à tous les autres. La [Figure 7](#) présente une rampe de 3h (au lieu des 6h de la figure précédente).

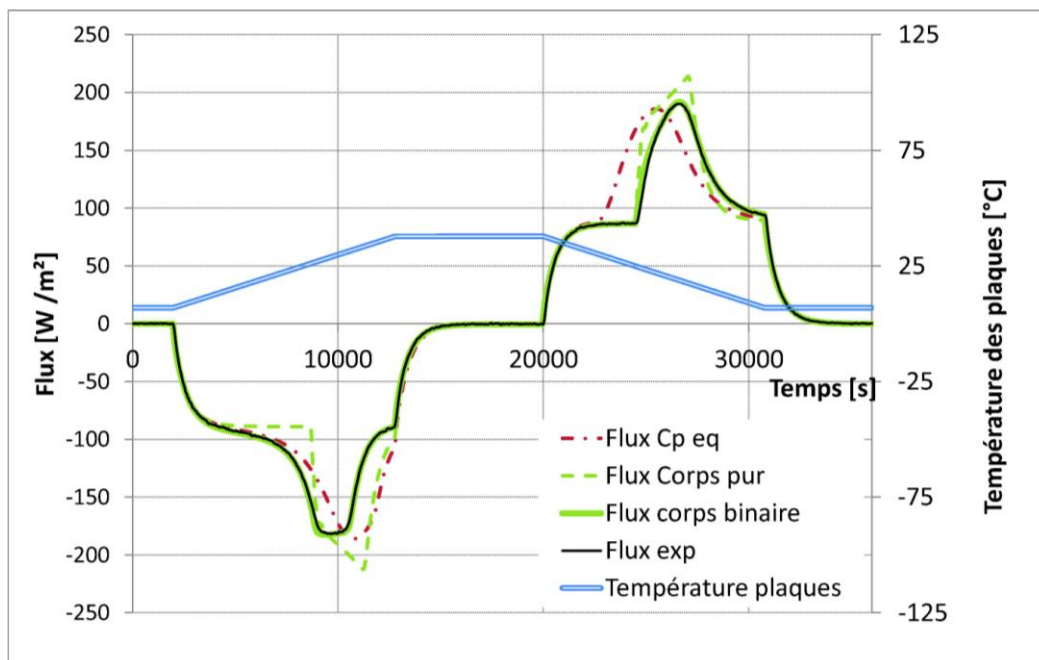


Figure 7 : Évolution du flux échangé entre les plaques et l'échantillon (rampe de 3h)

On peut voir sur cette figure qu'encore une fois, seul le modèle enthalpique basé sur une hypothèse de corps binaire donne de bons résultats. La [Figure 8](#) présente le cas d'une rampe avec solidification partielle et la [Figure 9](#) les résultats pour une fusion partielle (gauche).

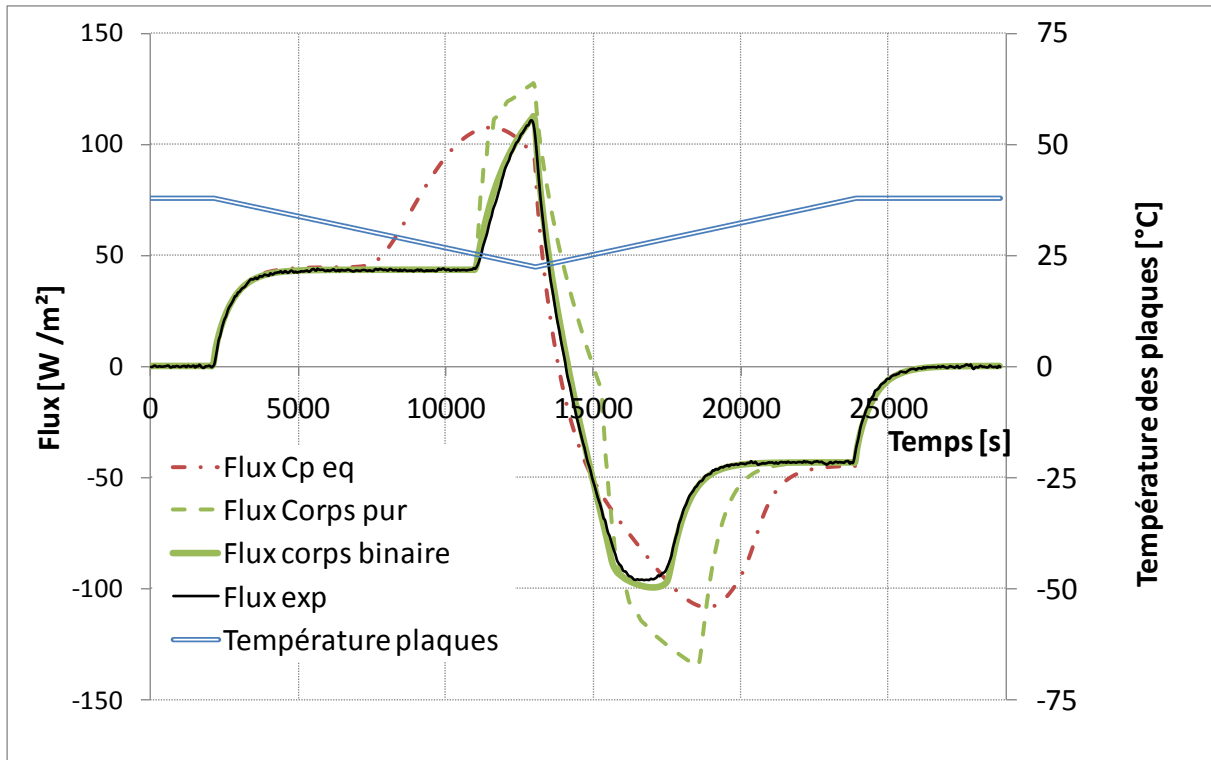


Figure 8 : Évolution du flux au contact entre les plaques et l'échantillon : solidification partielle

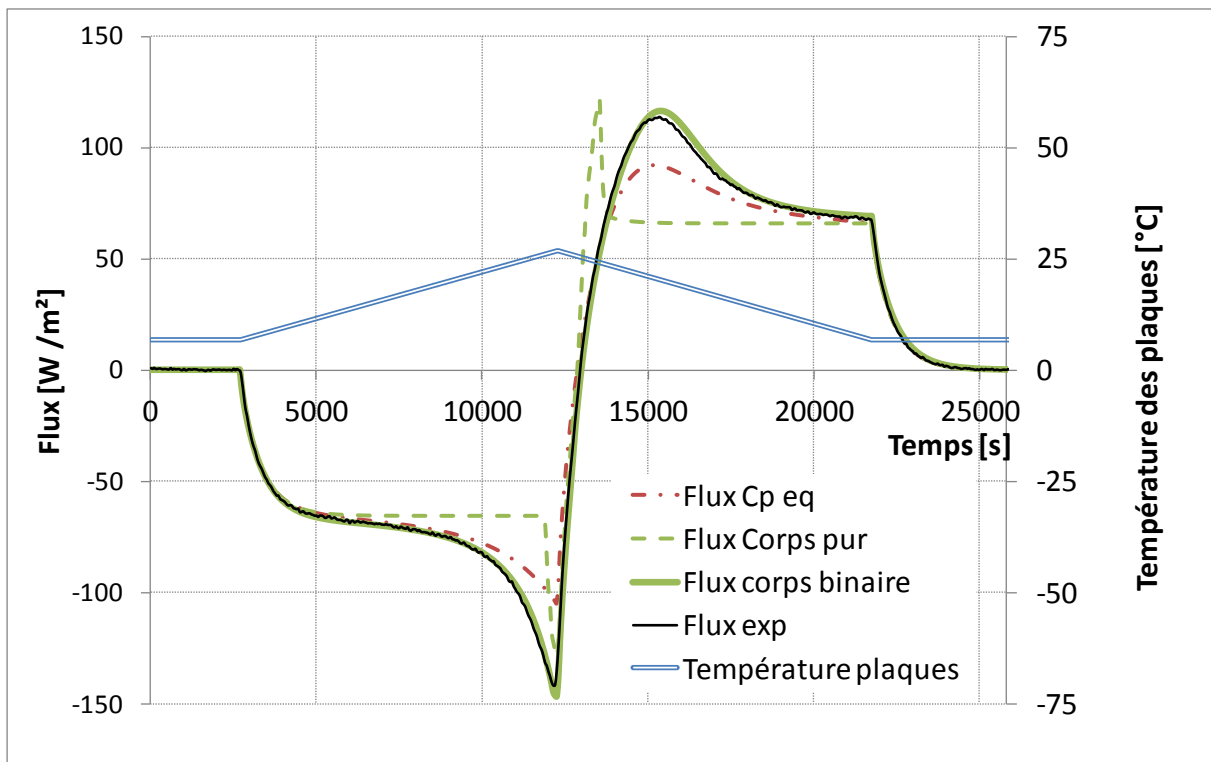


Figure 9 : Évolution du flux au contact entre les plaques et l'échantillon : fusion partielle

De la même manière, ces expériences prouvent la qualité du modèle enthalpique basé sur une hypothèse de corps binaire qui est capable de reproduire les résultats de ce type de sollicitation où les changements d'état du MCP sont partiels.

## 5. Conclusion

Nous avons pu montrer à travers cet article :

- Que la méthode du Cp équivalent utilisant les résultats issus de la calorimétrie ne donne pas des résultats satisfaisants.
- Que la méthode enthalpique basée sur une hypothèse de corps pur ne permet pas de reproduire le fait que l'évolution des flux est progressive lors de la fusion (alors qu'elle présente un changement de pente brutal en solidification qui est assez bien reproduit)
- Que le modèle enthalpique basé sur une hypothèse de corps binaire donne des résultats très satisfaisants à la fois dans le cas où le changement d'état est total et dans le cas d'une fusion ou d'une solidification partielle.

Ces résultats encourageants permettent d'espérer mettre au point une méthode de caractérisation basée sur l'inversion de modèles à partir de l'expérimentation mise en place. Reste à déterminer quelle est la sollicitation optimale pour mener cette caractérisation et à voir comment appliquer la méthode au cas d'un MCP quelconque qui a un comportement différent de celui d'un mélange binaire.

## Références

- [1] J.-P. Dumas, S. Gibout, L. Zalewski, K. Johannes, E. Franquet, S. Lassue, J.-P. Bédécarrats, P. Tittlein, et F. Kuznik, « Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 78, p. 48-55, avr. 2014.
- [2] A. Joulin, L. Zalewski, S. Lassue, et H. Naji, « Experimental investigation of thermal characteristics of a mortar with or without a micro-encapsulated phase change material », *Applied Thermal Engineering*, 2014.
- [3] J.-P. Dumas, S. Gibout, L. Zalewski, K. Johannes, E. Franquet, S. Lassue, J.-P. Bedecarrats, et P. Tittlein, « Nécessité de l'interprétation correcte de la calorimétrie pour l'utilisation des Matériaux à Changement de Phases (MCP) », in *SFT 2012*, Bordeaux, 2012, vol. 2, p. 575-582.
- [4] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, et J.-J. Roux, « A review on phase change materials integrated in building walls », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n° 1, p. 379-391, janv. 2011.
- [5] A. Arid, A. Joulin, L. Zalewski, H. Naji, et S. Lassue, « Caractérisation numérique du comportement thermique d'un mortier contenant un MCP via un modèle enthalpique unidimensionnel », in *XIème Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes*, Reims (France), 2013.
- [6] E. Franquet, S. Gibout, J.-P. Bédécarrats, D. Haillot, et J.-P. Dumas, « Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments », *Thermochimica Acta*, vol. 546, n° 0, p. 61-80, oct. 2012.

## Remerciements

Ce travail est financé dans le cadre du programme ANR-2010-STKE-003 MICMCP (2010-2014).