

Caractérisation de matériaux à changement de phase solide-liquide par bilan entropique

Characterization of solid-liquid phase-change materials by entropy balance

Régis OLIVÈS*, Jean-Marie MANCAUX

Laboratoire PROMES-CNRS - Université de Perpignan Via Domitia
Rambla de la Thermodynamique - 66100 Perpignan

*(auteur correspondant : olives@univ-perp.fr)

Résumé - Les performances d'un stockage thermique par chaleur latente sont étroitement liées aux propriétés de stockage et de transfert des matériaux à changement de phase. L'étude du bilan entropique se révèle pertinent afin d'identifier ces propriétés. La méthode expérimentale consiste à soumettre un échantillon à une sollicitation dynamique et en la mesure de la température superficielle et du flux de chaleur. L'analyse entropique conduit à une évaluation simple de l'effusivité thermique du matériau proche de la température de changement d'état.

Abstract - Latent heat storage performance is closely linked to the storage and transfer properties of phase-change materials. The study of entropy balance is a relevant way of identifying these properties. The experimental method involves applying a dynamic load to a sample and measuring the surface temperature and heat flux. The entropy analysis leads to a simple evaluation of the thermal effusivity of the material close to the change-of-state temperature.

Nomenclature (11 points, 2 colonnes)

| | | | |
|-------|--|-----------------------------|---|
| b | effusivité, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ | u | énergie interne massique, J.kg^{-1} |
| c | capacité thermique massique, $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | <i>Symboles grecs</i> | |
| j | densité de flux entropique, $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ | α | diffusivité thermique, m.s^{-2} |
| J | entropie surfacique, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ | λ | conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| J_0 | entropie surfacique $x = 0$, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ | ρ | masse volumique, kg.m^{-3} |
| q | densité de flux de chaleur, W.m^{-2} | <i>Indices et exposants</i> | |
| Q | quantité de chaleur, J | e | effectif |
| S | entropie par unité de surface, $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ | i | initial |
| s_g | production d'entropie vol., $\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ | m | maximum |
| T | température, K | pc | changement de phase |
| t | temps, s | | |
| t_0 | temps en fin de créneau, s | | |

1. Introduction

La mise au point d'un stockage thermique repose sur la connaissance du comportement en régime dynamique des matériaux utilisés. Que ce soit pour du stockage en chaleur sensible ou en chaleur latente, il est nécessaire de déterminer la capacité thermique et la conductivité du matériau. Afin de déterminer les performances, il s'agit donc de caractériser les matériaux sous régime dynamique. Des analyses entropiques et exergétiques du transfert de chaleur par conduction ont aussi été développées [1, 2]. Sur la base de ces travaux, nous avons développé

l'analyse entropique afin de proposer une méthode de mesure simple et originale de l'effusivité thermique, propriété caractéristique d'un stockage thermique. Une étude théorique a donc été proposée afin de déterminer une relation qui conduit aisément à l'estimation de cette effusivité. Un premier travail a permis de définir un dispositif expérimental permettant la sollicitation thermique, la mesure non-intrusive de température de surface et de flux à la paroi et le traitement des données mesurées pour estimer l'effusivité d'un matériau de stockage en chaleur sensible. Nous appliquons cette méthode à un matériau à changement de phase solide/liquide et analysons ses intérêts et ses limites. Tant que la température maximale atteinte reste inférieure à la température de changement de phase T_{pc} , on peut estimer l'effusivité par cette méthode. Qu'en est-il lorsque la température imposée à la surface de l'échantillon dépasse T_{pc} ?

2. Étude théorique

Précédemment [1], nous avons montré que l'évaluation de l'effusivité pouvait être réalisée par une mesure du flux et de la température à la surface d'un matériau auquel est appliqué un créneau de température. Après intégration sur la durée du créneau de la densité de flux entropique traversant la surface du matériau, il est possible d'estimer simplement l'effusivité.

Dans le cas d'un stockage de chaleur latente, le matériau de stockage est soumis à des cycles de montée et descente en température qui dépendent de sa capacité thermique, de sa chaleur latente et de sa conductivité. Les irréversibilités sont données par l'entropie générée et donc dues au transfert et au stockage de la chaleur dans le matériau.

Nous établissons les bilans d'énergie et d'entropie au matériau de stockage à l'état solide soumis à une sollicitation thermique et pour une température maximale inférieure à la température de fusion. D'une part l'équation du bilan d'énergie est donnée par :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} \quad \text{avec} \quad q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

D'autre part, le bilan d'entropie s'écrit :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + s_g \quad \text{avec} \quad j = \frac{q}{T} \quad (2)$$

où s_g est la production d'entropie et j la densité de flux entropique. Ces équations peuvent se réécrire de la façon suivante :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3)$$

et

$$\frac{\rho c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{q}{T} \right) + q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

ou encore

$$\frac{\rho c}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \quad (5)$$

L'application d'un créneau de température sur un intervalle de temps t_0 a été étudiée par Bartoli [2]. Dans le cadre de cette étude, nous appliquons plutôt un créneau de flux sur un intervalle de temps t_0 avec retour à la température initiale. Les conditions initiale et limite sont donc les suivantes :

$$q(x, 0) = 0 \quad \text{pour} \quad x \geq 0 \quad (6)$$

$$q(0, t) = q_0 \quad \text{pour} \quad 0 < t \leq t_0 \quad (7)$$

$$T(0, t) = T_i \quad \text{pour} \quad t > t_0 \quad (8)$$

La résolution conduit à la relation suivante valable pour $t \leq t_0$:

$$T(x, t) = T_i + \frac{2q_0\sqrt{t}}{b\sqrt{\pi}} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (9)$$

Ainsi, à $t = t_0$ et en $x = 0$, l'écart de température est maximal et est donné par :

$$\Delta T_m = \frac{2q_0\sqrt{t_0}}{b\sqrt{\pi}} \quad (10)$$

Le calcul du flux d'entropie conduit à la relation 11, pour $t \leq t_0$:

$$j_0(t) = \frac{q_0}{T_i + \frac{2q_0\sqrt{t}}{b\sqrt{\pi}}} \quad (11)$$

Après intégration du flux d'entropie sur la durée du créneau, on obtient :

$$J_0(t) = b\sqrt{\pi} \left[\sqrt{t} - \frac{b\sqrt{\pi}T_i}{2q_0} \ln \left(\frac{2q_0\sqrt{t}}{b\sqrt{\pi}T_i} + 1 \right) \right] \quad (12)$$

L'entropie entrante atteint un maximum en $t = t_0$ qui peut être exprimé en première approximation et en considérant que $\Delta T_m \ll T_i$:

$$J_0(t_0) \simeq b\sqrt{\pi t_0} \frac{T_i}{T_i + \Delta T_m} \quad (13)$$

Outre b , cette relation ne fait intervenir que le temps t_0 , la température initiale T_i et l'écart de température maximal ΔT_m atteint au temps t_0 . Nous exploitons cette relation pour estimer l'effusivité et, connaissant la masse volumique et la capacité thermique, la conductivité. Pour la mesure d'un matériau composite, nous accédons *a priori* à une effusivité et conductivité effectives. Tant que la température maximale atteinte reste inférieure à la température de changement de phase T_{pc} , on peut utiliser l'expression 13 pour estimer l'effusivité. Qu'en est-il lorsque la température imposée à la surface de l'échantillon dépasse T_{pc} ? Peut-on exploiter tout de même les valeurs données par $J_0(t_0)$?

3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a déjà été décrit [1]. Un échantillon est placé en contact avec un fluxmètre qui mesure aussi la température. L'échantillon est isolé par ailleurs par du polystyrène extrudé. La sollicitation thermique est assurée par une résistance chauffante que l'on peut soumettre à un créneau par application d'une tension et d'un courant sur une durée définie. L'ensemble est accolé à une plaque échangeuse qui va avoir pour rôle d'imposer une température initiale et, après le créneau, de permettre à l'échantillon de revenir à sa température initiale. La figure 1 représente le schéma expérimental. Ainsi, une mesure consiste à imposer une température initiale à un échantillon à l'aide de la plaque échangeuse. À l'instant $t = 0$ et jusqu'au temps $t = t_0$, la résistance chauffante est alimentée (tension et courant constants). La densité de flux q et la température T sont mesurées par le fluxmètre avec un pas de temps de 0,1 s. Le traitement des valeurs repose sur le calcul du flux entropique $j = q/T$ à partir des données fournies par le fluxmètre. Il s'agit ensuite d'intégrer le flux entropique au cours du temps et d'exploiter la relation suivante pour déterminer l'effusivité :

$$b = \frac{J_0(t_0)}{\sqrt{\pi t_0}} \frac{T_i + \Delta T_m}{T_i} \quad (14)$$

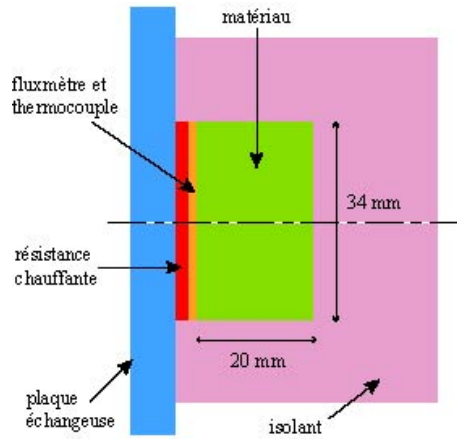


Figure 1 : Dispositif expérimental

| état | ρ kg.m^{-3} | c $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | λ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
|---------|--------------------------------|---|--|
| solide | 870 | 2400 | 0,24 |
| liquide | 760 | 1800 | 0,15 |
| autres | T_{pc} $^{\circ}\text{C}$ | L_{pc} kJ.kg^{-1} | |
| | 27 | 179 | |

Tableau 1 : Propriétés du matériau à changement de phase RT27

Nous nous sommes intéressés à des échantillons à base de paraffine RT27 de la société Rubitherm et dont les propriétés sont consignées dans le tableau 1. La température de début de fusion s'avère légèrement inférieure à 27 °C. Cette paraffine est utilisée sous forme imprégnée dans une matrice de graphite naturel expansé (GNE) recomprimé. Cette matrice est obtenue par compression uniaxiale de vermicules de GNE dans un moule. Après découpe, on obtient un cylindre de 34 mm de diamètre et 20 mm d'épaisseur qui est ensuite imprégné de paraffine liquide jusqu'à quasiment saturation. Ainsi, la matrice de GNE obtenue a une masse volumique apparente de 81,5 kg.m^{-3} . Après imprégnation, le matériau GNE+RT27 comporte une fraction massique de 90 % de paraffine et de 10 % de graphite.

4. Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série de mesures sur un échantillon de graphite avant et après imprégnation. Ainsi, un exemple de mesure de la température et de la densité de flux sur une matrice de graphite non imprégnée est montré dans la figure 2. La figure 3 présente l'évolution de l'entropie $J_0(t)$ qui traverse l'interface en fonction du temps. Apparaissent aussi le temps t_0 correspondant à la fin du créneau et le maximum atteint par $J_0(t)$.

Les résultats obtenus à partir de plusieurs mesures sont consignés dans le tableau 2. On obtient une effusivité de l'ordre de 626 $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ et une conductivité de 6,7 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une matrice de GNE de masse volumique apparente de 81,5 kg.m^{-3} , soit 96 % de porosité. Cette valeur est confirmée par les mesures en régime permanent (barre divisée) et le modèle de Olivès & Mauran [3]. Une série de mesures a été effectuée sur une matrice de graphite imprégnée de paraffine. Les premières mesures effectuées sur l'échantillon GNE+RT27 (a) à

| | ρ_e kg.m^{-3} | c_e $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ | b_e $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ | λ_e $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
|--------------|--------------------------------|---|--|--|
| GNE | 81,5 | 720 | 630 | 6,77 |
| GNE | 81,5 | 720 | 635 | 6,87 |
| GNE | 81,5 | 720 | 614 | 6,42 |
| GNE | 81,5 | 720 | 619 | 6,53 |
| GNE (moy.) | 81,5 | 720 | 626 | 6,67 |
| GNE+RT27 (a) | 793 | 855 | 2142 | 6,8 |
| GNE+RT27 (b) | 793 | 855 | 1885 | 5,24 |

Tableau 2 : *Propriétés effectives des matrices de GNE seul et GNE imprégné de paraffine*

des températures inférieures à 24 °C ont abouti à des valeurs moyennes d'effusivité de 2142 $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ et de conductivité de 6,8 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (voir tableau 2). Ces valeurs confirment bien le fait que le transfert est assuré par le GNE et que la capacité thermique est plutôt liée à la paraffine.

Une mesure a consisté ensuite à passer la température de fusion et analyser les résultats obtenus. La figure 4 montre l'évolution de la température et de l'entropie à la surface de l'échantillon de GNE+RT27 (b). Au delà de 24,5 °C (297,5 K), on constate l'apparition d'une phase liquide qui a nécessité un apport de chaleur supplémentaire correspondant à la chaleur latente de fusion. À partir de la valeur $J_0(t_0)$ atteinte à la fin du créneau et correspondant à la température maxi-

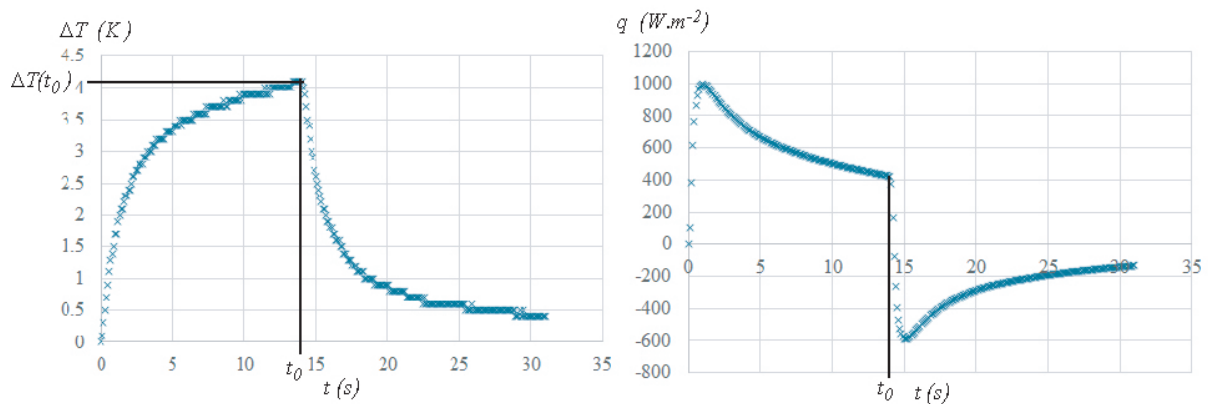


Figure 2 : *Évolution de la température et du flux mesurés lors d'une expérimentation sur une matrice de GNE avant imprégnation.*

male, on obtient une valeur de l'effusivité de 1885 $\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ et donc une conductivité de 5,2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, légèrement inférieure à celle obtenue précédemment. Ceci s'explique par l'exsudation de la paraffine, c'est-à-dire l'apparition d'une fine couche de paraffine à la surface de l'échantillon que nous avons effectivement observée. Lors de la montée en température, la paraffine passée à l'état liquide a migré par capillarité jusqu'à l'interface échantillon/fluxmètre. Ainsi, la mesure du fluxmètre est influencée par cette résistance thermique supplémentaire abaissant la conductivité effective estimée. Une mesure a ensuite été effectuée avec un créneau relativement rapide et en dessous de la température de fusion. On a pu constater des valeurs de l'effusivité et de la conductivité inférieures à celles de l'échantillon de GNE+RT27 montrant l'influence de la couche de paraffine à sa surface.

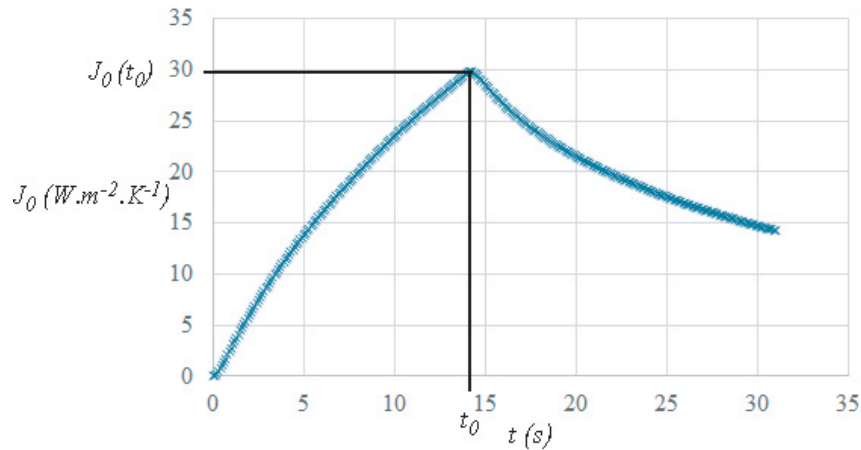


Figure 3 : Évolution de l'entropie à la surface d'une matrice de GNE.

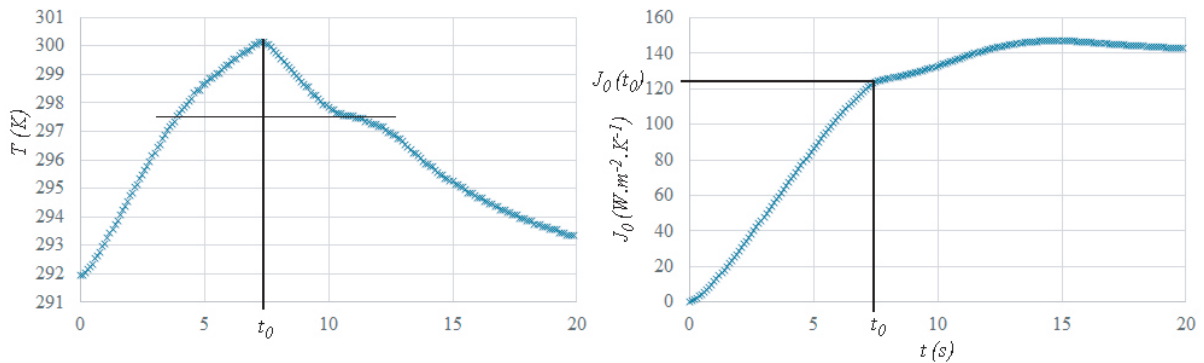


Figure 4 : Évolution de la température (à gauche) et de l'entropie (à droite) à la surface d'un échantillon GNE+RT27.

5. Conclusion

La mesure non-intrusive de température de surface et de flux à la paroi et le traitement des données associé permet l'estimation de l'effusivité d'un matériau. Ce traitement consiste à l'évaluation de l'entropie entrante dans le matériau à partir de l'intégration sur le temps du flux d'entropie, de la température initiale et de l'écart de température à la fin du créneau appliqué. Pour un matériau qui subit une variation de température avec changement d'état, la relation reste *a priori* exploitable. Néanmoins, dans le cas considéré ici, il a pu être mis en évidence le phénomène d'exsudation qui perturbe la mesure par l'apparition à la surface sollicitée d'une couche de paraffine. Pour conforter l'analyse, il s'agirait de pouvoir éviter cette exsudation.

Références

- [1] R. Olivès, J.-M. Mancaux, Caractérisation de matériaux de stockage thermique par bilan entropique : analyse des irréversibilités et mesure des propriétés, *Congrès Français de Thermique SFT*, Strasbourg, 4 - 7 juin 2024.
- [2] C. Bartoli, Analysis of thermal irreversibilities in a homogeneous and isotropic solid, *International Journal of Thermal Sciences* 44 (2005).
- [3] R. Olivès, S. Mauran, A Highly Conductive Porous Medium for Solid-Gas Reactions : Effect of the Dispersed Phase on the Thermal Tortuosity, *Transport in porous media* 43(2) (2001).