

Caractérisation des matériaux à changement de phase pour la simulation thermique des bâtiments.

Jean-Pierre BÉDÉCARRATS¹, Damien DAVID^{2,3}, Didier DEFER⁴, Jean-Pierre DUMAS¹, Erwin FRANQUET^{1*}, Stéphane GIBOUT¹, Didier HAILLOT¹, Kevyn JOHANNES^{2,3}, Annabelle JOULIN⁴, Frédéric KUZNIK^{2,3}, Stéphane LASSUE⁴, William MARÉCHAL¹, Hassane NAJI⁴, Pierre TITTELEIN⁴, Laurent ZALEWSKI⁴

¹Univ. Pau & Pays Adour – EA1932 – LaTEP – ENSGTI - Rue Jules Ferry, BP7511 – PAU, F-64075

²INSA-Lyon, CETHIL, F-69621 Villeurbanne

³Université de Lyon, CNRS, UMR 5008, F-69622 Villeurbanne

⁴Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement LGCgE, – EA4515 – Université d'Artois / FSA Béthune / Université Lille Nord de France Technoparc Futura, F-62400

* (auteur correspondant : erwin.franquet@univ-pau.fr)

Résumé – L'objectif du projet Stock-e MICMCP, pour « Méthodes d'Inversion et de Caractérisation pour les Matériaux à Changement de Phase », est de proposer une méthode fiable d'analyse des MCP afin d'estimer leurs propriétés thermophysiques et notamment la fonction régissant l'évolution de leur enthalpie avec la température. La première étape consiste à mettre en place un protocole basé sur une méthode d'inversion s'appuyant à la fois sur un modèle numérique et sur des mesures expérimentales. On définit ainsi une fonction « objectif », en comparant le flux thermique numérique et expérimental, que l'on minimise en adaptant la valeur des coefficients thermodynamiques. Après une classique analyse de sensibilité à différents paramètres, cette méthode a été appliquée à des mesures de calorimétrie (DSC) faisant intervenir des échantillons microscopiques puis à des mesures réalisées sur des échantillons macroscopiques, plus représentatifs des conditions réelles d'utilisation des MCP. Les résultats correspondants montrent un très bon accord entre les solutions numériques et les mesures ; par ailleurs, la méthode permet de reconstruire une fonction d'état qui respecte les principes de base de la thermodynamique (notamment l'indépendance en fonction de la vitesse de chauffe/refroidissement de l'échantillon) contrairement à l'ensemble des autres méthodes couramment utilisées dans le domaine. Enfin, dans le cas d'échantillons macroscopiques, seule la présente méthode conduit à une estimation de la fonction enthalpie qui soit apte à rendre compte du caractère non symétrique de la fusion et de la cristallisation observé expérimentalement. La seconde étape du projet a consisté à mettre en exergue l'intérêt d'une détermination rigoureuse des paramètres thermophysiques des MCP dans le cadre d'une utilisation pour des simulations thermiques dynamiques de bâtiments. L'idée est donc de comparer des résultats de simulation pour lesquels la modélisation thermodynamique du MCP est basée sur la méthode présentée ci-dessus avec des résultats utilisant les procédures habituellement mises en oeuvre pour caractériser le MCP. Dans un premier temps, cette procédure a été testée sur un mur unique, incluant des MCP puis sur une maison, de type Mozart, dans laquelle on a inclut des MCP. Les résultats montrent clairement que la modélisation du comportement thermodynamique du MCP, c'est-à-dire la forme de la fonction enthalpie, impacte de manière significative les conclusions que l'on peut tirer de leur présence et de l'influence associée sur le comportement thermique d'un bâtiment. Finalement, il apparaît qu'une possible inclusion de MCP dans un bâtiment ne peut être objectivement analysée qu'à la condition de caractériser fidèlement leur comportement thermodynamique ; ce point est certainement l'une des clefs de voute pour l'utilisation future de tels matériaux dans le domaine du bâtiment.

Nomenclature

Symboles latins

c	capacité calorifique massique, $J kg^{-1} K^{-1}$
DTF	erreur d'étalement de la fusion, K
H	hauteur de l'échantillon, m
h	enthalpie massique, $J kg^{-1}$
L	chaleur latente, $J kg^{-1}$
R	rayon de l'échantillon, m
r	coordonnée d'espace, m
T	température, K
t	temps, s
z	coordonnée d'espace, m

Symboles grecs

α	coefficient d'échange, $W K^{-1} m^{-2}$
ϕ	flux de chaleur, W
λ	conductivité thermique, $W K^{-1} m^{-1}$

ρ	masse volumique, $kg m^{-3}$
τ	constante de temps, s

Indices et exposants

app	apparent
b	bas
d	droit
ext	extérieur
F	fusion
f	final
g	gauche
h	haut
i	initial
l	liquide
p	plateau
ref	référence
s	solide

1. Introduction

L'une des solutions bien connue pour limiter l'impact du réchauffement climatique consiste à réduire la consommation énergétique globale, notamment dans le secteur du bâtiment qui représente une part non négligeable de cette dernière (pour rappel, autour de 40% de l'énergie finale consommée, en France) et où il existe donc un potentiel important lié à l'amélioration de l'efficacité énergétique. C'est la raison pour laquelle de nombreuses études se sont intéressées (et s'intéressent encore) aux diverses possibilités techniques permettant d'atteindre cet objectif de diminution des besoins. L'utilisation des matériaux à changement de phase (MCP) a été avancée comme l'une des solutions potentielles pour satisfaire une partie de ces attentes. Cependant, il apparaît que les conclusions quant à leur efficacité réelle sont assez contradictoires... On s'aperçoit dans un premier temps que les conditions d'utilisation sont souvent mal renseignées, par ailleurs, on constate aussi régulièrement que la modélisation des MCP dans les logiciels de simulation thermique dynamique (STD) n'est pas adéquate. Pour ce qui relève de la deuxième difficulté, il paraît donc judicieux de se doter d'une méthode de détermination efficace des propriétés thermophysiques des MCP mais aussi d'estimer l'impact qu'une telle erreur peut induire sur les conclusions de l'utilisation de MCP dans le bâtiment.

Le point de départ de cette étude consiste tout d'abord à mettre en exergue les défauts des méthodes courantes de détermination des caractéristiques énergétiques des MCP, fondées sur l'interprétation (erronée) de thermogrammes issus d'une expérience de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ; ceci afin de montrer clairement l'intérêt évident de la démarche actuelle. Ensuite, nous aborderons alors le protocole qui a été mis en place afin de pallier ces difficultés ; le principe de base consiste à combiner la mesure expérimentale avec une méthode d'inversion, utilisant une modélisation numérique, de manière à obtenir une estimation correcte des paramètres intrinsèques au MCP. Dans un second temps, cette approche est étendue à des échantillons macroscopiques, plus représentatifs des conditions d'utilisation réelles des MCP, et les résultats sont confrontés à ceux obtenus par une détermination expérimentale des propriétés globales de ces matériaux. Finalement, la dernière partie portera sur l'étude de l'impact d'une mauvaise détermination des propriétés du MCP, et bien entendu sur l'avantage de la nouvelle procédure, sur les résultats de simulations thermiques d'une paroi puis d'un bâtiment complet.

2. Caractérisation des MCP

2.1. Échantillon microscopique

Il est d'usage de caractériser les MCP par calorimétrie, l'expérience consiste alors à mesurer le flux de chaleur reçu par un échantillon de petite taille lorsque l'on fait varier la température du plateau supportant la cellule qui le contient. Habituellement, on utilise alors une méthode dite du c_p -équivalent, qui assimile directement le thermogramme avec la dérivée de l'enthalpie. Cette approche pose problème pour deux raisons majeures. La première est liée au fait que lors du changement de phase, il existe un gradient de température dans l'échantillon et celui-ci est donc loin d'avoir une température homogène ; ceci contredit logiquement l'hypothèse de corps mince pour le MCP et par conséquent l'utilisation d'une unique température pour représenter son comportement thermique. Par ailleurs, l'existence de ce gradient de température implique que les transferts thermiques vont alors jouer un rôle crucial dans l'évolution temporelle du MCP, ce qui signifie donc qu'il existe de toute façon une différence notable entre la température du plateau et la température de l'échantillon (y compris la partie ayant déjà changé de phase). La seconde difficulté est liée aux caractéristiques de la méthode, en effet l'obtention de l'enthalpie se fait usuellement en intégrant le thermogramme. Or le résultat obtenu dépend alors de la masse de l'échantillon et de la vitesse de chauffe (ce qui contredit les règles de base de la thermodynamique) et conduit en outre à des comportements physiques incohérents comme on peut le voir sur la figure 1. Ainsi, dans le cas d'un corps pur (l'eau sur cet exemple), l'intégration du thermogramme conduit, pour l'enthalpie, tout d'abord à un étalement en température, non représentatif d'une transition de 1^{er} ordre, mais aussi à l'existence d'une phase solide au-delà de 0°C! La même chose s'obtient pour une solution binaire où la transition est certes plus régulière mais où la phase solide ne peut exister au-delà de la température d'équilibre solide-solution liquide (représentée par un trait vertical en pointillés Fig. 1 – droite –).

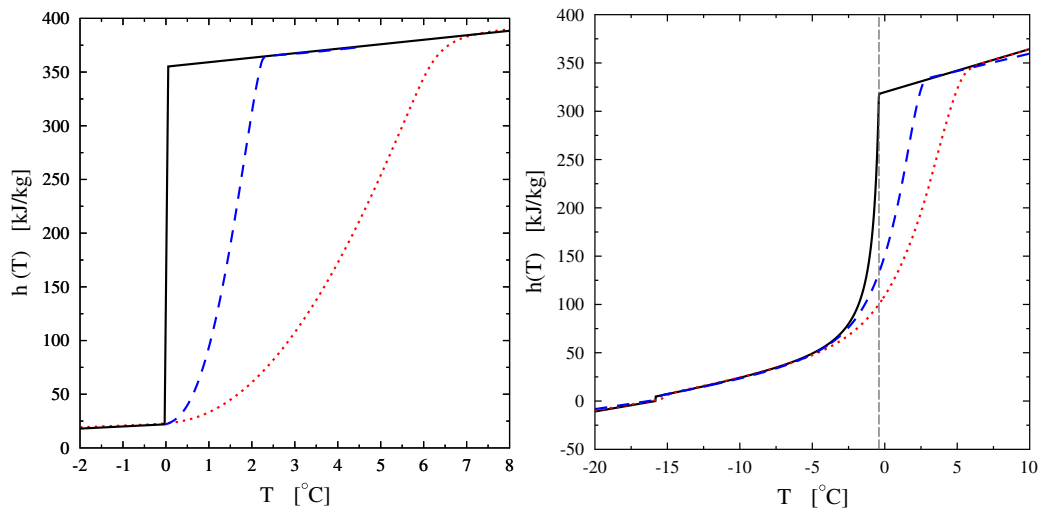


Fig. 1 : Comparaison de l'enthalpie obtenue par la méthode dite du c_p -équivalent avec la solution exacte, pour deux expériences de calorimétrie (2Kmin^{-1} , pointillés, et 5Kmin^{-1} , tirets) effectuées sur un corps pur (gauche) et une solution saline (droite).

Afin d'améliorer la méthode de caractérisation des MCP via des expériences de DSC, nous proposons pour notre part de coupler ces mesures avec une méthode inverse utilisant une modélisation numérique de l'échantillon. Celle-ci est basée sur la résolution en coordonnées axisymétriques de l'équation de conservation de l'énergie en régime purement conductif [2]:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) \quad (1)$$

Les conditions aux limites associées étant :

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (2.a)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha_1 (T - T_p(t)) \quad (2.b)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=H} = \alpha_2 (T - T_p(t)) \quad (2.c)$$

Enfin, la fermeture se fait via l'équation d'état liant l'enthalpie à la température. Dans la limite évidente du respect des principes thermodynamiques, n'importe quel type de modélisation peut être utilisée pour représenter le MCP : corps pur, solution binaire... [2].

En imposant une condition aux limites reproduisant l'évolution temporelle expérimentale de la température du plateau $T_p(t)$ on peut alors simuler le comportement du MCP et de là en déterminer le flux de chaleur échangé entre celui-ci et l'extérieur. Cette valeur peut ainsi être comparée avec la mesure expérimentale, ce qui nous permet de définir une fonction objectif que l'on va chercher à minimiser en modifiant les valeurs des paramètres intervenant dans l'équation d'état, et uniquement leur valeur, et celles des coefficients d'échange. En pratique, on utilise pour cela un simplexe ou des algorithmes génétiques.

Au final, cette méthode est consistante d'un point de vue thermodynamique étant donné que, dès le départ, la modélisation était conforme aux principes ad hoc. De plus, elle conduit à des résultats bien meilleurs que les méthodes classiques, comme on peut le voir sur la Fig. 2 où sont représentées les nouvelles enthalpies identifiées à partir des expériences précédentes. On constate, en effet, que le résultat est indépendant de la vitesse de réchauffement.

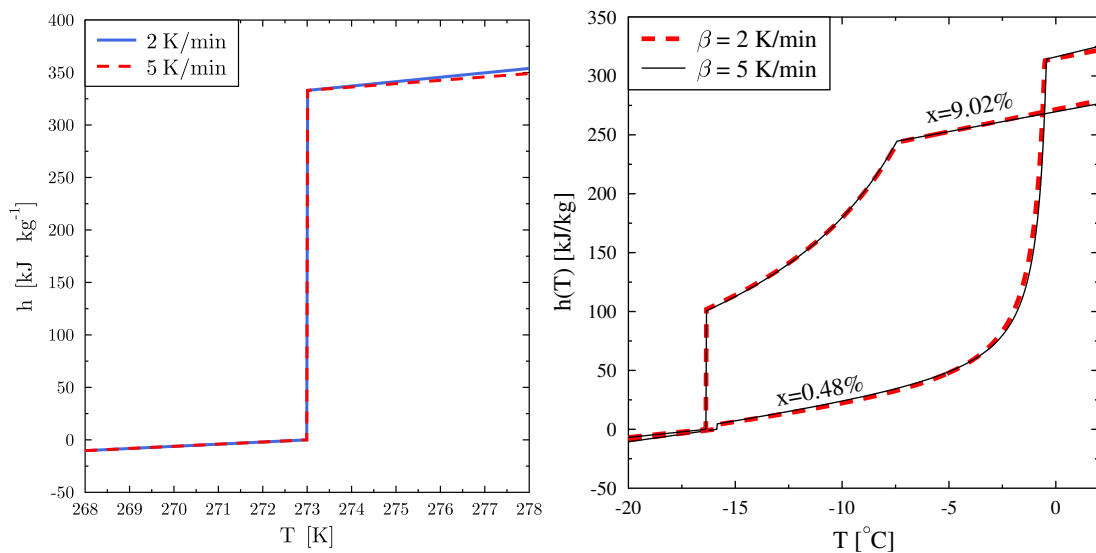


Fig. 2 : Enthalpie obtenue par la méthode actuelle pour deux expériences de calorimétrie (2 Kmin^{-1} et 5 Kmin^{-1}) effectuées sur un corps pur (gauche) et une solution saline (droite).

2.2. Échantillon macroscopique

Maintenant que nous disposons d'une méthode rigoureuse pour caractériser des MCP, l'enjeu va consister à estimer les performances d'un matériau réel dans des conditions proches de celles rencontrées dans le bâtiment car il est évident que le comportement thermique du matériau composite sera différent du MCP seul. Le matériau composite étudié ici est un mortier ciment intégrant 12% de MCP micro-encapsulé.

En outre, afin de disposer d'une comparaison expérimentale pour valider cette nouvelle étape, nous avons aussi développé un dispositif expérimental, présenté schématiquement sur la Fig. 3, capable d'estimer les propriétés énergétiques apparentes d'un matériau [5] dans des conditions proches de son utilisation future réelle. L'échantillon à tester est ainsi placé entre deux plaques isothermes, reliées à des bains thermostatés ; des fluxmètres tangentiels et des thermocouples mesurent le flux de chaleur et la température sur chacune des faces. L'échantillon à tester est entouré d'un isolant assurant l'unidimensionnalité du flux intérieur.

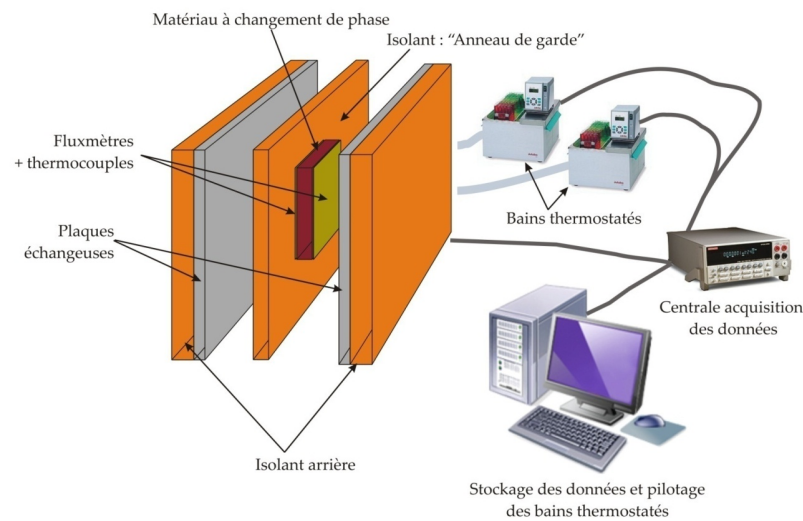


Fig. 3 : Dispositif expérimental développé pour la caractérisation macroscopique d'un échantillon de matériau composite constitué d'un mélange mortier + MCP.

Pour déterminer de manière directe les propriétés thermophysiques de l'échantillon (λ_l , λ_s , c_l , c_s et L_F), celui-ci est sollicité thermiquement de différentes manières. Il peut être différentiellement chauffé (T_g et T_d), soumis à une succession de réchauffements et de refroidissements plus ou moins rapides entre deux niveaux de température bas et haut (T_b et T_h) d'état thermique stable. Pour déterminer la chaleur latente et la température de changement d'état du MCP, les conditions d'essais nécessitent de faire passer le MCP contenu dans le matériau composite de l'état solide à l'état liquide ou vice et versa. Les relations et procédures expérimentales nécessaires à la caractérisation des propriétés thermophysiques du matériau composite sont décrites de manière détaillée dans [5].

Les valeurs obtenues expérimentalement sont présentées dans la première ligne du tableau 1 (Exp.). Comme dans le paragraphe précédent les paramètres sont identifiés avec une méthode inverse [2] ; ici, ce sont les flux de chaleur échangés entre le matériau et les plaques échangeuses, dont deux exemples sont illustrés Fig. 4, qui vont être simulés numériquement. Les valeurs obtenues par ce biais sont présentées dans la seconde ligne du Tableau 1 (Num.). La Fig. 4 montre la très bonne concordance entre les flux mesurés et ceux simulés à partir des paramètres identifiés. Le modèle numérique est construit à partir d'une courbe enthalpique s'apparentant à un corps binaire [3,6].

	c_s	c_l	T_F	L_F	$\lambda_s \& l$
	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	$^{\circ}C$	$J.kg^{-1}$	$W.K^{-1}.m^{-1}$
Exp.	1120 ± 60	1080 ± 60	$25,5 \pm 0,2$	11590 ± 1160	$0,55 \pm 0,02$
Num.	1130 ± 60	1110 ± 60	$25,5 \pm 0,1$	12000 ± 600	$0,51 \pm 0,02$

Tableau 1 : Comparaison des paramètres identifiés expérimentalement et numériquement

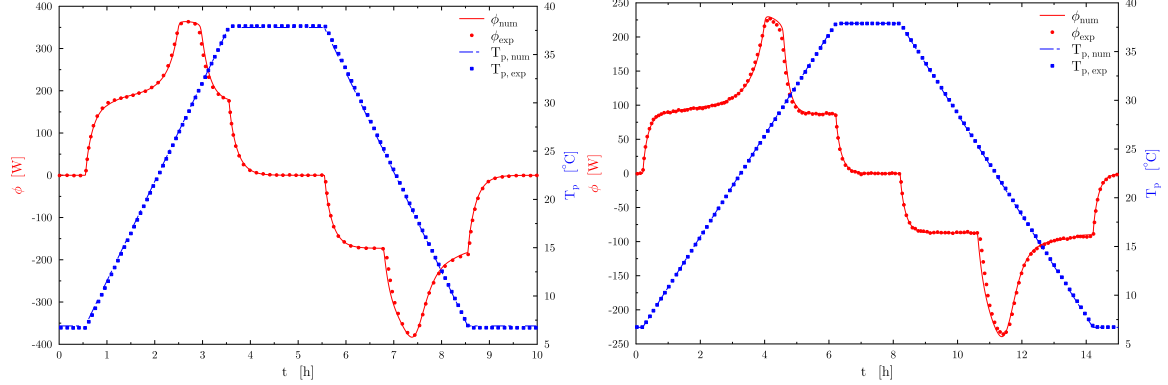


Fig. 4 : Comparaison des flux simulés, après caractérisation du MCP, avec les mesures expérimentales pour l'échantillon macroscopique sur des rampes de 3h (gauche) et 6h (droite).

3. Influence de la caractérisation sur une STD

3.1. Cas d'un mur seul

Afin de bien démontrer les conséquences que peut avoir une mauvaise détermination des propriétés thermophysiques d'un MCP sur une simulation thermique, nous allons considérer dans un premier temps le cas d'un mur composite, de 200 mm d'épaisseur, contenant un MCP dispersé (15 %). L'intérêt ici est de pouvoir mettre en œuvre des calculs mono-dimensionnels, plus rapides et permettant par conséquent de multiplier facilement les cas tests mis en jeu. Ainsi, on pourra considérer une caractérisation correcte (DTF=0) et trois caractérisations erronées pour deux types de sollicitation sur la face externe. Les caractérisations erronées sont obtenues en considérant les capacités équivalentes dues à des expériences de DSC de différentes vitesses donnant des thermogrammes étalés de DTF=2, 5 ou 10 K.

Quant aux sollicitations extérieures, on considérera tout d'abord un chauffage progressif du premier ordre pour passer ensuite au cas d'une fonction sinusoïdale (simulant ainsi un cas comportement de type jour/nuit) :

$$T_{ext}(t) = T_i + (T_h - T_i) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (3.a)$$

$$T_{ext}(t) = T_i + (T_h - T_i) \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right) \quad (3.b)$$

Sur la figure 5, on montre finalement la température à une profondeur de 40 mm dans le mur pour les quatre modèles thermodynamiques décrits plus haut (ici, la courbe notée Lf = 0 correspond au cas de référence, c'est-à-dire sans MCP). Il est clair que d'importantes différences apparaissent, de l'ordre de plusieurs degrés, si la modélisation thermodynamique du MCP n'est pas correcte, et ce d'autant plus que DTF est grand. En outre, l'extrémum de température n'est pas atteint du tout aux mêmes instants puisqu'il existe une différence de plusieurs heures [1].

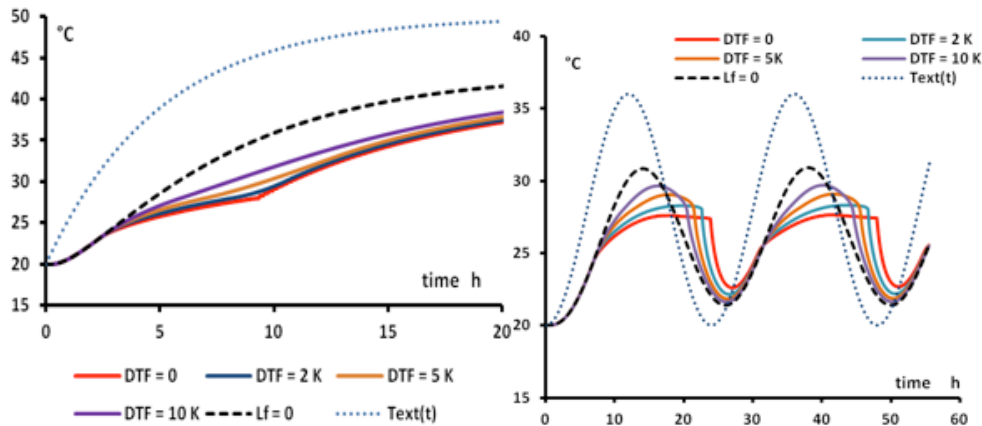


Fig. 5 : Comparaison des températures calculées dans un mur contenant des MCP, selon les modélisations retenues, pour une sollicitation progressive (gauche) et sinusoïdale (droite).

3.2. Cas d'un bâtiment complet

Pour finir, nous étendons l'étude à l'échelle d'un bâtiment complet en envisageant le cas de la maison Mozart [7] intégrant en dalle de plancher 12% d'un MCP micro-encapsulé. Pour la simulation du comportement thermique du bâtiment (STD), les conditions climatiques sont celles de Lyon avec un flux solaire homogène ; les coefficients d'échange sont ceux fixés par la réglementation thermique. Dans ce cadre, deux modèles thermodynamiques sont utilisés et comparés : le premier, correct, est issu d'une méthode inverse basée sur une courbe enthalpique d'une solution binaire (noté Binaire), le second est construit sur une interprétation incorrecte d'un thermogramme (noté DSC). Sur la Fig. 6, les températures de surface pour une première période entre le 21 et 28 avril et une seconde entre le 8 et 14 Août sont fournies [4].

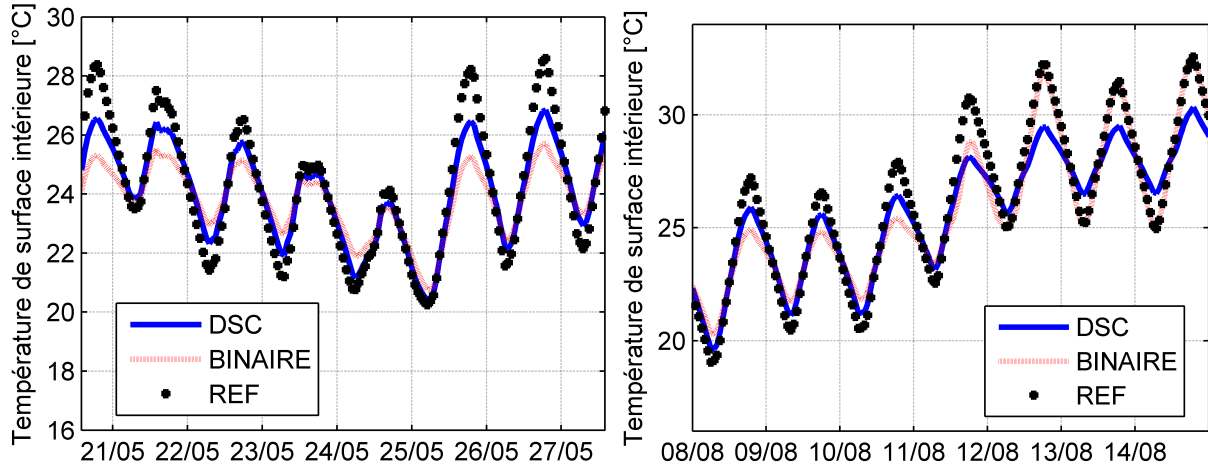


Fig. 6 : Comparaison des températures de surface pour la maison Mozart, selon les modélisations retenues, sur la 1^{ère} (gauche) et la 2^{ème} période (droite).

L'effet de la mauvaise prise en compte du MCP dans la STD du bâtiment en intersaison et en été est clairement visible. Pour la période estivale où la température augmente progressivement de jour en jour par exemple, on voit qu'à partir du cinquième jour, le modèle issu de l'intégration directe du thermogramme considère que le MCP remplit toujours ses fonctions en limitant la hausse des températures alors que le modèle binaire montre que le MCP est complètement fondu. Le changement de phase n'a donc plus lieu, il n'y a plus de limitation de la hausse de température et le bâtiment se comporte comme la référence (sans MCP). L'écart de température entre les deux modèles est alors d'environ 1.5°C. Ces résultats montrent qu'une modélisation incorrecte contribue à un mauvais choix de MCP et que le comportement thermique et son efficacité seront complètement différents de la réalité.

4. Conclusion

À l'issue de ce projet, nous avons donc mis en évidence le défaut rédhibitoire des méthodes actuelles de caractérisation des propriétés thermophysiques des MCP, pour ensuite proposer une nouvelle approche bien plus efficace et réaliste. En s'appuyant sur une modélisation du MCP thermodynamiquement consistante, il est ainsi possible de simuler son comportement pour comparer le thermogramme numérique avec une mesure expérimentale effectuée par DSC. En utilisant alors une méthode inverse, on parvient finalement à une détermination correcte de la fonction enthalpie.

Ce premier succès a ensuite été étendu puisqu'il a été démontré que la démarche pouvait aussi rendre compte du comportement d'échantillons macroscopiques correspondant à un matériau composite (inclusion de MCP dans un mortier par ex). La comparaison avec les résultats expérimentaux, obtenus à l'aide d'un dispositif spécialement développé pour estimer les paramètres apparents de l'échantillon, s'est montrée excellente, de même que la capacité de la méthode à reproduire fidèlement le comportement thermique de l'échantillon.

Enfin, l'importance d'une caractérisation correcte des MCP pour l'estimation de leur intérêt dans le bâtiment a été montrée sur deux exemples : celui d'un mur contenant des MCP et celui d'un bâtiment (maison Mozart) contenant des MCP dans la chape intérieure. Il est apparu sans équivoque aucun qu'une estimation faussée des propriétés du MCP conduisait à des résultats très différents et, par là, à des erreurs éventuelles sur les conclusions potentielles quant à l'influence et l'efficacité du MCP.

Références

- [1] Dumas J.-P., Gibout S., Zalewski L., Johannes K., Franquet E., Lassue S., Bédécarrats, J.-P., Kuznik F., Tittlein P. (2014) Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials, *International Journal of Thermal Sciences* 78, 48–55
- [2] Franquet E., Gibout S., Bédécarrats J.-P., Haillot D., Dumas J.-P. (2012) Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments, *Thermochimica Acta* 546, 61–80
- [3] Franquet, E., Gibout S., Tittlein P., Zalewski L., Dumas J.-P. (2014) Experimental and theoretical analysis of a cement mortar containing microencapsulated PCM. *Applied Thermal Engineering*, 73(1), 32–40.
- [4] Johannes K., David D., Kuznik F., Tittlein P., Masbernat L., Zalewski L., Gibout S., Franquet E., Dumas, J.-P., Bédécarrats J.-P. (2014). Matériaux à changement de phase intégrés dans les parois : impact de la modélisation du changement de phase sur le comportement thermique du bâtiment. In *actes de la conférence IBPSA France 2014*. IBPSA France. Arras.
- [5] Joulin A., Zalewski L., Lassue, S., Naji, H. (2014) Experimental investigation of thermal characteristics of a mortar with or without a micro-encapsulated phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 66(1–2), 171–180
- [6] Tittlein P., Gibout S., Franquet E., Johannes K., Zalewski L., Kuznik F., Dumas J.P., Lassue S., Bedecarrats J.P., David D. (2015). Simulation of the thermal and energy behaviour of a composite material containing encapsulated-PCM: Influence of the thermodynamical modelling. *Applied Energy*, 140, 269–274.
- [7] CSTB. Description d'un type de logement « Maison MOZART », département énergie, environnement intérieur et automatismes, Novembre 1995, 26 pages

Remerciements

Ce projet a été financé par l'ANR, dans le cadre du projet Stock-E MICMCP 2010.