

Détermination des propriétés thermophysiques de mortiers de ciment intégrant des matériaux à changement de phase

Pascal LE BIDEAU^{1*}, Patrick GLOUANNEC¹, Bezeid DEDDY^{1&2}, Thibaut LECOMPTE¹, David NORTERSHAUSER², Stéphane LE MASSON²

¹Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne, Université de Bretagne Sud, CR Christiaan Huygens, B.P. 92116, 56321 Lorient Cedex

²France Telecom R&D, 2 Avenue Pierre Marzin, 22300 Lannion

* (auteur correspondant : pascal.le-bideau@univ-ubs.fr)

Résumé - Cette communication porte sur l'étude expérimentale et numérique du comportement thermique de matériaux de construction intégrant des matériaux à changement de phase (MCP). A partir d'analyses calorimétriques et thermiques, les propriétés thermophysiques d'un mélange mortier - MCP ont été déterminées et intégrées à un modèle numérique représentatif des transferts de chaleur au sein de plaques planes d'épaisseur 2 cm. Les réponses en températures et en flux de chaleur obtenues sont comparées à celles enregistrées au cours d'essais réalisés sur un montage expérimental.

Nomenclature

c_p	chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
e	épaisseur, m	λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
q	densité de flux, $W.m^{-2}$	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
t	temps, s	<i>Indices et exposants</i>	
T	température, $^{\circ}C$	a	apparent
		f	final

1. Introduction

Dans le secteur du bâtiment, les matériaux à changements de phase de type organique ou inorganique sont de plus en plus intégrés aux matériaux classiques de construction (mortier, béton, parpaing...). Ils offrent la capacité de stocker l'énergie sous forme latente et ainsi de limiter les variations de température à l'intérieur des bâtiments lorsque les sollicitations externes offrent de grandes amplitudes [1,2]. De nombreux logiciels commerciaux dédiés à la simulation thermique de bâtiment intègrent petit à petit ces matériaux et plus particulièrement leurs propriétés thermophysiques. Une base de données sur ce type de matériaux est alors nécessaire.

La communication présente une étude en cours, basée sur des approches expérimentales et numériques, destinée à déterminer et valider les propriétés thermophysiques de ces matériaux de construction en particulier la chaleur massique équivalente.

La démarche mise en place est présentée pour des mélanges réalisés à partir d'un mortier classique (ciment-eau-sable) dans lequel sont incorporés, lors de la fabrication, des microcapsules de matériaux à changement de phase. Ces microcapsules de diamètre 20 μm sont composées d'une paraffine n-octadécane ($C_{18}H_{38}$) maintenue dans une coquille en polymère. Des mesures calorimétriques sont alors réalisées sur des échantillons représentatifs. En parallèle, afin d'affiner l'estimation des propriétés thermophysiques, des plaques de matériau sont instrumentées et sont sollicitées thermiquement. La réponse en régime

transitoire d'un modèle numérique monodimensionnel est alors confrontée aux mesures de température et de densité de flux.

2. Présentation de l'étude

2.1. Formulation des mélanges d'étude

Deux mélanges sont étudiés ici. Le premier est un mortier classique comprenant du ciment, de l'eau et du sable. Dans le second est incorporé en plus un matériau à changement de phase qui a été préalablement séché et tamisé. La fraction massique des différents constituants est fournie dans le tableau 1 ainsi que le rapport massique eau sur ciment. Les propriétés du matériau à changement de phase employé sont listées dans le tableau 2 (données Microtek Laboratories).

Formulation	Ciment	Sable	MCP	Eau / Ciment
Mortier	0,20	0.80	0	0.5
Mortier + MCP	0.24	0.61	0.15	0.90

Tableau 1 : Fraction massique initiale des mélanges

Composition (en masse)	Taille des particules	Température de fusion	Chaleur latente de fusion	Densité
≈85% paraffine / ≈15% polymère	17-20 μm	28°C	180-195 J.g ⁻¹	0,9

Tableau 2 : Propriétés du matériau à changement de phase micro encapsulé (Paraffine C₁₈H₃₈)

2.2. Caractérisation du matériau à changement de phase

Des mesures par micro-calorimétrie (μDSC3 SETARAM) ont tout d'abord été réalisées pour déterminer les chaleurs latentes de fusion et de solidification du MCP. Pour ces mesures, une masse de produit d'environ 200 mg est utilisée. Un essai, réalisé avec des thermocouples de type K insérés à l'intérieur de la capsule de mesure et de la capsule de référence, est présenté. Le protocole est le suivant : montée en température de 10°C à 34°C suivi d'un palier de 10 min, puis descente en température de 34°C à 10°C. Les vitesses de montées et de descente en température sont imposées à 0,2 K.min⁻¹.

Les figures 1 et 2 présentent les chaleurs latentes de fusion et de solidification obtenues. En ce qui concerne la fusion (cf. figure 1), nous pouvons constater que celle-ci débute pour une température proche de 20°C et se termine à environ 30°C (température calorimètre). Le pic de fusion se situe aux environs de 27,5°C, ce qui est conforme aux données du fournisseur. La chaleur latente calculée est d'environ 162 J.g⁻¹. Dans le cas de la solidification (cf. figure 2), celle-ci débute à une température de 27°C et se termine à une température en deçà de 12°C. Deux pics de solidification apparaissent à 24,5°C et à 16,8°C. La chaleur latente de solidification déduite est d'environ 172 J.g⁻¹. Il est à noter que des essais menés dans des conditions différentes aboutissent à des résultats similaires.

Les températures mesurées au cœur du produit par les thermocouples sont également reportées sur ces graphes. On observe ainsi que la température indiquée par le calorimètre ne reflète pas exactement la température du matériau et notamment lors du changement de phase. Les vitesses de montée et de descente du produit ne sont pas constantes lors de la fusion et de la solidification du matériau.

2.3. Caractérisation du mortier et du mélange « mortier – MCP »

Des éprouvettes de mortier seul et de mortier-MCP ont également été analysées par micro-calorimétrie afin de déterminer leur chaleur spécifique équivalente. Ces mesures sont réalisées sur des échantillons de masse d'environ 800 mg à différentes vitesses de montée et de descente en température (de 0,1 K.min⁻¹ à 0,5 K.min⁻¹). Pour l'obtention des chaleurs spécifiques équivalentes, un blanc (une mesure sans échantillon) est réalisé suivant ce même protocole.

Nous constatons que la chaleur spécifique du mortier seul, dans la gamme de température 15°C-35°C, ne dépend globalement pas de la température et vaut 830 J.kg⁻¹.K⁻¹ en moyenne (Figure 3). Sur cette même figure sont également reportées les chaleurs spécifiques équivalentes du mélange MCP + mortier obtenues pour trois vitesses : 0,1 K.min⁻¹, 0,4 K.min⁻¹ et 0,5 K.min⁻¹. On observe, pour la montée et la descente, des allures de courbes très similaires mais décalées en température $\approx 4^\circ\text{C}$ (phénomène de surfusion). D'autre part, selon la vitesse de montée ou de descente en température imposée, on aboutit à des chaleurs spécifiques équivalentes légèrement différentes. D'autres auteurs [3,4 et 5] ont constaté ce comportement lors d'analyses calorimétriques sur des matériaux de même type. Les chaleurs spécifiques obtenues varient de façon très importante lors de la fusion et de la solidification du MCP et s'échelonnent de 1 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ à 6 kJ.kg⁻¹.K⁻¹. La chaleur latente de fusion équivalente du mélange est évaluée à environ 20 J.g⁻¹. Un calcul sur la phase de solidification aboutit à un résultat similaire.

2.4. Expérimentation

L'expérimentation mise en place consiste à appliquer, sur chaque face d'une plaque plane, une différence de température par le biais de deux cryothermostats et d'une résistance chauffante plane placée du côté « chaud » (cf. figure 4). Au niveau de chaque face de l'éprouvette est disposé un fluxmètre [6]. Plusieurs capteurs de températures sont implantés dans les plaques chaude et froide ainsi que sur la garde thermique pour s'assurer du caractère monodimensionnel du transfert de chaleur (seuls les capteurs utilisés par la suite sont représentés sur le schéma). Lors d'un essai, une éprouvette parallélépipédique, d'épaisseur environ 2,2 cm et de 13 cm de côté, préalablement instrumentée avec un thermocouple est disposée dans le montage. Une centrale d'acquisition enregistre l'ensemble des températures ainsi que les densités de flux de chaleur mesurées par les fluxmètres. La puissance dissipée au sein de la résistance électrique est également relevée. Lors de l'asservissement des températures des faces « chaude » et « froide », des paliers sont effectués afin d'atteindre un régime permanent. Ces paliers sont exploités pour déterminer la conductivité thermique du matériau.

2.5. Formulation mathématique du problème

En parallèle de l'expérimentation, un modèle de connaissance représentatif des transferts de chaleur est développé.

Les hypothèses retenues sont les suivantes : le transfert de chaleur est considéré monodimensionnel ; le matériau d'étude est supposé homogène et isotrope ; les résistances de contact aux interfaces sont négligées dans l'étude présentée. Dans ces conditions, la formulation mathématique de ce problème écrite suivant un bilan enthalpique est:

$$\rho \frac{\partial H(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\alpha) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right), 0 < e, 0 < t \leq t_f \quad (1)$$

$$T(0,t) = T_{chaud}(t), 0 < t \leq t_f \quad (2)$$

$$T(e,t) = T_{froid}(t), 0 < t \leq t_f \quad (3)$$

Pour résoudre ce problème, nous avons choisi d'introduire une chaleur spécifique apparente. Le terme de gauche de l'équation (1) devient :

$$\rho \frac{\partial H(T)}{\partial t} = \rho \frac{\partial H(T)}{\partial T} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \rho c_{pa}(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad (4)$$

La résolution est effectuée selon une méthode des différences finies. En parallèle, les densités de flux de chaleur aux limites du matériau sont calculées.

3. Résultats et discussions

3.1. Présentation et analyses des essais

Deux essais sont présentés dans cette communication. Le premier concerne le cas du mortier seul (cf. figures 5 et 6) tandis que le second est effectué sur le mélange « mortier – MCP » (cf. figures 7 et 8). Dans les deux cas, le protocole d'asservissement des températures est similaire. Au début de l'essai (cf. figures 5 et 7), l'ensemble du matériau est maintenu à une température uniforme. Un premier palier est ensuite réalisé en abaissant la température de la face froide à 17°C-18°C et en augmentant celle de la face chaude à 23°C. Après stabilisation thermique, un second palier est effectué et les températures imposées sur les faces chaude et froide valent respectivement 30°C et 25°C. Un dernier palier, réalisé dans les mêmes conditions que le premier, finalise l'essai. Sur les figures 5 et 7, sont également tracées les températures mesurées au sein des éprouvettes. Lors des deux phases de stabilisation thermique on aboutit à des densités de flux mesurées similaires pour chaque matériau (cf. figures 7 et 8). Les conductivités thermiques sont alors calculées sur ces deux phases. Les valeurs obtenues qui correspondent à des moyennes issues de trois essais sont listées dans le tableau 3. L'incertitude associée est évaluée à $\pm 10\%$.

	T _{froid} (°C)	T _{chaud} (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Mortier	17	23	1,07
	26	30	1,12
Mortier + MCP	17	23	0,48
	25	30	0,51

Tableau 3 : Conductivités thermiques du mélange

3.2. Confrontation des réponses simulées et expérimentales

Les réponses en température et les densités de flux mesurées sont confrontées à celles issues de la simulation, et cela, pour les deux mélanges. Les résultats présentés sont ceux obtenus en prenant les chaleurs spécifiques mesurées par le calorimètre.

Dans le cas du mortier seul, une bonne adéquation entre le modèle et l'expérimentation est observée (cf. figures 5 et 6). Pour le mélange « mortier – MCP » (cf. figures 7 et 8), lors des phases transitoires, la réponse en température simulée au centre de la plaque est légèrement déphasée par rapport à l'expérimentation. Cette constatation est d'autant plus visible dans la plage de température de fusion de la paraffine. Le même phénomène est observé pour les

densités de flux. Ces écarts laissent penser qu'une amélioration du modèle devra passer par une meilleure estimation calorimétrique de la chaleur latente de fusion.

4. Conclusion

Cette étude qui s'appuie sur des approches expérimentales et numériques montre l'intérêt d'associer des matériaux à changement de phase aux matériaux de construction classiques. Dans le cas du mortier présenté ici, l'incorporation de microcapsules de PCM permet d'augmenter significativement l'inertie thermique du mélange et son caractère isolant. L'étude calorimétrique présentée a mis en avant la difficulté de déterminer une chaleur spécifique équivalente pour ce type de mélange qui présente des phénomènes de surfusion. Cette analyse montre également que les réponses calorimétriques obtenues sont influencées par le choix des vitesses de montée et de descente en température. L'étude numérique et expérimentale menée en parallèle confirme la nécessité d'améliorer la détermination de la chaleur spécifique équivalente. Pour la suite de ce travail et à partir de cette analyse, une estimation par technique inverse de la chaleur spécifique équivalente est envisagée.

Références

- [1] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009), 318-345.
- [2] A.M. Khudhair, M. M. Farid, A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management*, 45 (2004), 263-275.
- [3] B. He, V. Martin, F. Setterwall, Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials, *Energy*, 29 (2004), 1785-1804.
- [4] Z. Liu, D.D.L. Chung, Calorimetric evaluation of phase change materials for use as thermal interface materials, *Thermochimica Acta*, 366 (2001), 135-147.
- [5] Y.F. Fan, X.X. Zhang, X.C. Wang, J. Li, Q.B. Zhu, Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material, *Thermochimica Acta*, 413 (2004), 1-6.
- [6] A. Joulin, Z. Younsi, L. Zalewski, S. Lassue, D. R. Rouse, J-P. Cavrot, Experimental and numerical investigation of a phase change material: Thermal-energy storage and release, *Applied Energy*, 88 (2011), 2454-2462.

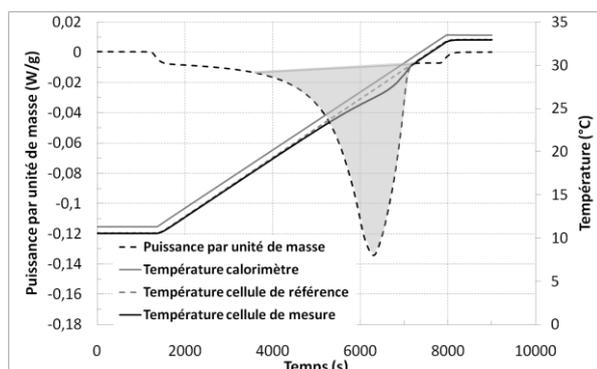


Figure 1 : Chaleur latente de fusion du MCP

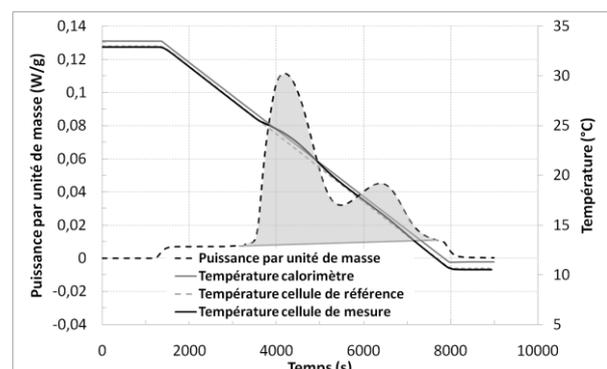


Figure 2 : Chaleur latente de solidification du MCP

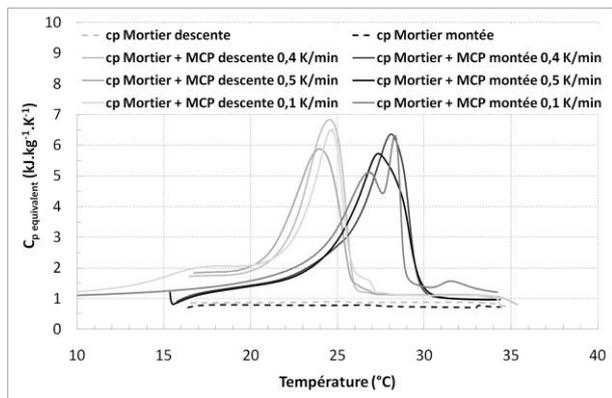


Figure 3 : Chaleurs spécifiques équivalentes du mortier seul et du mélange mortier – MCP

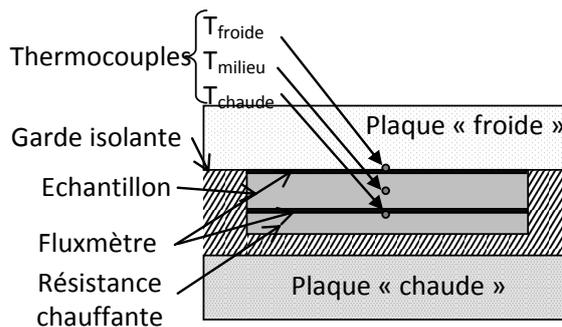


Figure 4 : Montage expérimental

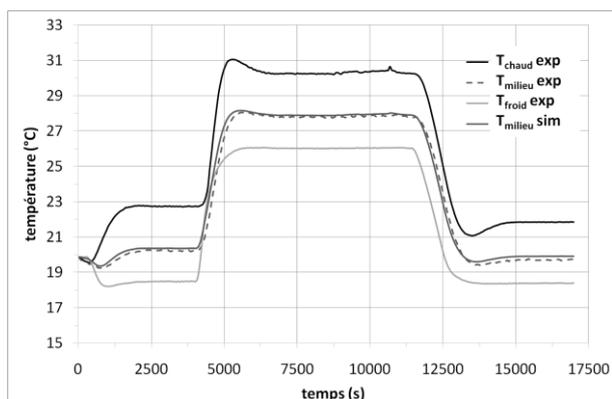


Figure 5 : Réponses en températures du mortier seul

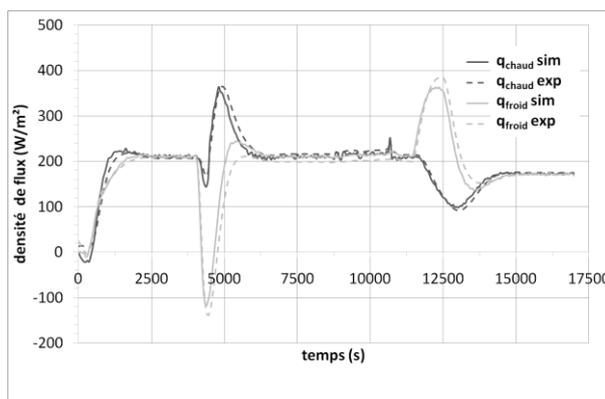


Figure 6 : Réponses en densités de flux de chaleur du mortier seul

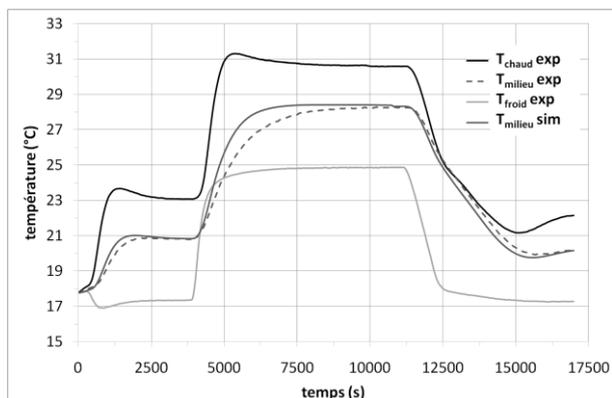


Figure 7 : Réponses en températures du mortier + MCP

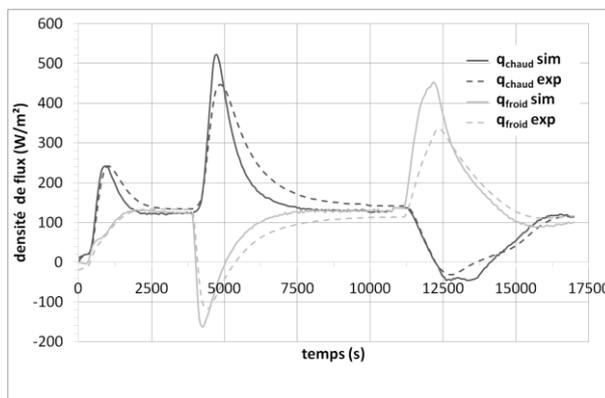


Figure 8 : Réponses en densités de flux de chaleur du mortier + MCP