

INVESTIGATION EXPÉIMENTALE ET MODÉLISATION MULTI-ÉCHELLE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES BÉTONS INCORPORANT DES MATERIAUX À CHANGEMENT DE PHASE (MCP)

Sarra DRISSI^{1,2,3}, Anissa EDDHAHAK¹, Sabine CARÉ², Jamel NÉJI³, Johan COLIN¹

¹ Université Paris-Est - Institut de recherche en constructibilité, ESTP, 28 Avenue du Président Wilson 94234 Cachan cedex, France. sarahdrissi@hotmail.fr, aeddahak@adm.estp.fr, jcolin@adm.estp.fr

² Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205), CNRS, ENPC, IFSTTAR / 6-8 Av. Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée, France. sabine.care@ifsttar.fr

³ Université Tunis El Manar- Laboratoire de Matériaux, d'Optimisation et d'Energie pour la Durabilité, LAMOED - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, BP 37, Le belvédère, 1002, Tunis. jamel.neji@enit.rnu.tn

1. INTRODUCTION

Les matériaux à changement de phase qui ont fait leur apparition sur le marché de construction depuis de nombreuses années continuent à attirer de plus en plus les professionnels dans le secteur des bâtiments. Par leur contribution à la réduction de la consommation d'énergie et au confort thermique [CAB 07], [KUZ 11], ces matériaux intelligents constituent une piste prometteuse pour la concrétisation opérationnelle des objectifs de la réglementation thermique et du programme du développement durable d'une manière générale.

Beaucoup d'études se sont intéressées à l'étude de ces matériaux et de leurs effets quand ils sont incorporés dans les matériaux de construction (plâtre, béton). La stabilité

des inclusions des MCP dans la matrice du béton a par exemple été analysée par [HAW 92]. Les travaux de [AGG 99] ont mis l'accent sur la faisabilité de l'utilisation des MCP dans le béton et en particulier sur l'effet de l'incorporation de la paraffine sur les propriétés mécaniques du béton. Plus récemment, les recherches de [EDD 13], [HUN 09], [MES 07] ont investigué l'effet des MCP sur les propriétés thermiques et mécaniques du béton. Il a été constaté par ces différentes recherches une chute de la résistance mécanique et une amélioration de la capacité à stocker la chaleur avec l'ajout des MCP.

Malgré les nombreuses études menées dans ce domaine, les performances de ces matériaux ne sont pas complètement maîtrisées. Par ailleurs, une grande dispersion des résultats de la caractérisation thermophysique liée notam-

ment aux différentes formulations considérés (teneurs en MCP, les méthodes d'incorporation par addition ou substitution) et aux méthodes de caractérisation, a été constatée. Dans ce contexte, le travail ici proposé est une contribution ayant pour objectif de bien comprendre comment ces matériaux intelligents peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés thermiques du béton. Ce dernier est un matériau largement utilisé dans le génie civil, néanmoins ses performances thermiques intrinsèques sont limitées et ne peuvent répondre aux défis des nouvelles exigences de la réglementation thermique. Par ailleurs, le recours aux constructions massives en béton dans le but d'augmenter son inertie thermique ne constitue pas une solution pertinente en raison de la diminution de la surface habitable d'une part et le surcoût imputé par cette technique d'autre part. L'incorporation des MCP dans le béton permet de réduire l'épaisseur des parois de béton en lui conférant une chaleur latente autre sa chaleur sensible propre afin de renforcer sa capacité de stockage de chaleur et permettre de ce fait d'intégrer l'énergie dans la structure des bâtiments. Pour ces raisons, le béton a été choisi dans cette étude comme matrice pour les inclusions MCP. Une panoplie d'approches expérimentales est présentée pour la caractérisation des MCP et des bétons-MCP. Une approche par homogénéisation a été développée pour la prédiction des propriétés thermiques des bétons modifiés.

2. MATERIAUX ÉTUDIÉS ET PROTOCOLE D'ESSAIS

2.1. Les Matériaux à Changement de Phase

Les MCP considérés dans cette étude sont des MCP organiques de type Micronal® DS 5008 X commercialisé par BASF sous forme de poudre. Ces MCP contiennent une cire de paraffine encapsulée dans une microbille en polymère. La paraffine a une température de fusion voisine de 26°C et une enthalpie de transformation d'environ

110 kJ/kg. Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (Figure 1) ont montré que ces matériaux ont une taille variable autour de 200 µm et se présentent sous forme d'agglomérats de milliers de micro-capsules de 5 µm de diamètres environ. Les observations microscopiques ont été réalisées après avoir conditionné les MCP à différentes températures avant, pendant et après le changement de phase. Les observations n'ont pas révélé de différences significatives entre les différentes conditions d'essais.

2.2. Formulations des bétons-MCP

Le béton de référence a été formulée en considérant les proportions suivantes : 350 kg/m³ de ciment CEM II 32.5 R, 630 kg/m³ de sable 0/4 mm, 1100 kg/m³ de gravier 4/12 mm roulés avec un rapport E/C égal à 0.5. Trois fractions volumiques de MCP ont été considérées : $f_v = 1\%, 3\%$ et 5% par rapport au volume total du béton. Ils sont référencés respectivement B_1, B_3 et B_5. Pour des raisons de simplicité et de facilité de mise en œuvre, les MCP ont été rajoutés dans les bétons par simple addition. D'autre part, les MCP ont été incorporés à la fin de l'opération de malaxage afin d'éviter l'endommagement des capsules et la fuite de la paraffine dans le béton. Les échantillons destinés aux essais de mesure de la conductivité thermique sont de forme prismatique 7 x 7 x 28 cm³. Des échantillons cylindriques de dimensions 3 x 3 cm² ont été fabriqués pour l'analyse thermique par DSC. Après 24 h, les corps d'épreuve ont été démoulés puis conservés en condition endogène à 20°C pendant 28 jours.

2.3. Protocole d'essais

2.3.1. Chaleur spécifique

La mesure de la chaleur spécifique a été effectuée par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en utilisant un appareil 204 F1 Phoenix Netzsch. Ces tests ont été effectués sous gaz inerte et à une vitesse de balayages de 1 K/min. Pour s'y faire trois mesures ont été

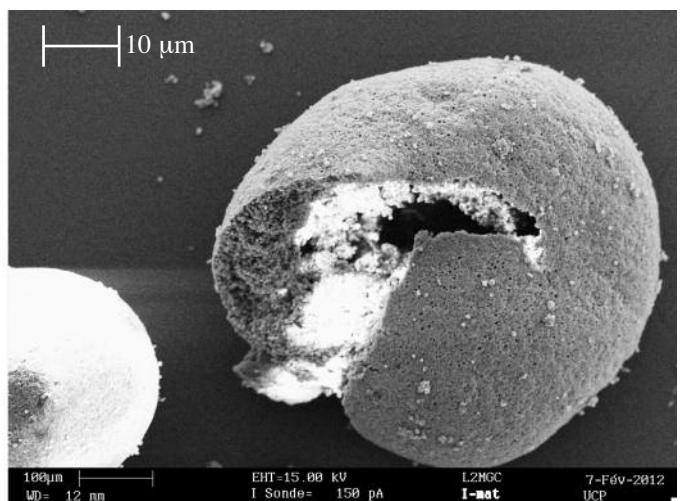
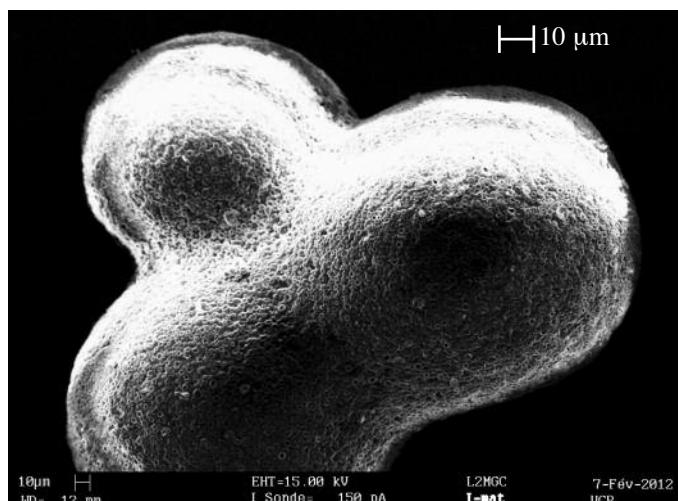


Figure 1. Observations microscopiques des MCP étudiés.

effectuées : une mesure de la ligne de base, une mesure de standard (saphir) et une mesure de l'échantillon de masse M_{ech} .

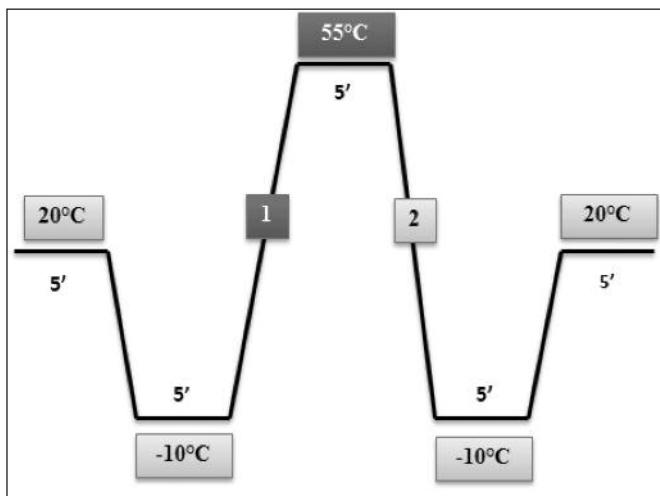
Les deux premières mesures (ligne de base + standard) permettent la détermination de la sensibilité calorimétrique de la DSC donnée par :

$$C = \frac{DSC_{saphir} - DSC_{ligne\ base}}{M_{saphir} \cdot Cp_{saphir} \cdot dT/dt} \quad (1)$$

Cela permet ensuite de déduire par une méthode dite de ratio la chaleur spécifique de l'échantillon question comme suit :

$$Cp = \frac{DSC_{ech} - DSC_{ligne\ base}}{M_{ech} \cdot C \cdot dT/dt} \quad (2)$$

Par analogie, les essais de mesure de chaleur spécifique sur les bétons-MCP ont été réalisés par DSC sur des petits fragments prélevés des échantillons cylindriques confectionnés ($3 \times 3 \text{ cm}^2$). Les essais ont été répétés au minimum trois fois afin de s'assurer que le spécimen testé soit représentatif des hétérogénéités du matériau.



**Figure 2. Programme d'essai DSC
(1 : segment endothermique, 2 : segment exothermique).**

Le programme d'essai de DSC considéré pour la mesure de la chaleur spécifique aussi bien des MCP que les bétons-MCP est donné dans la figure 2.

2.3.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique des MCP a été mesurée par la technique du Laser Flash en utilisant un appareil de mesure de diffusivité thermique MicroFlash™, modèle 457 de Netzsch. Les mesures ont été effectuées en mode dynamique sous une atmosphère inerte (Argon) à un débit de 100 ml/min et dans l'intervalle de température : -10°C – 55°C. Les MCP ont été placés dans un porte échantillon de 12.7 mm de diamètre et ont été couverts de graphite sur les faces avant et arrière afin d'augmenter l'absorption et l'émissivité du laser. La conductivité thermique est obtenue par :

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot Cp(T) \cdot \alpha(T) \quad (3)$$

Avec : λ : la conductivité thermique de l'échantillon (W/m K)
 Cp : la chaleur spécifique massique de l'échantillon (J/kg K)
 α : la diffusivité thermique mesurée directement (m²/s)

ρ : la masse volumique de l'échantillon (kg/m³)

Les mesures de la conductivité thermique sur les bétons-MCP ont été effectuées à des températures contrôlées par la technique « Hot Disk » en utilisant un appareil Hot disk™ TPS 2500 S de Thermal Constants Analyser selon la norme (ISO/DIS 22007-2.2). Cette technique repose sur la théorie de la source plane transitoire et fait l'hypothèse que le disque chaud est une source de chaleur se propageant d'une façon radiale et symétrique dans le matériau considéré comme un milieu semi infini [BOH 00].

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1. Cas des MCP

Les résultats de la figure 3 présentent l'évolution de la capacité calorifique massique des MCP mesurée par DSC dans la plage de température -10°C - 55°C. Les segments endothermique (de chauffe) et exothermique (de refroidissement) sont présentés.

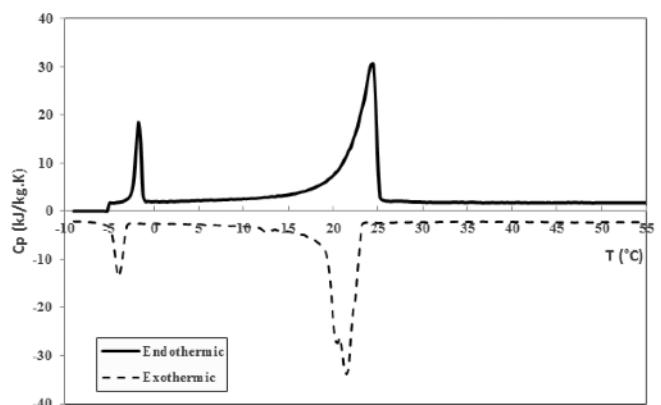


Figure 3. Evolution de la chaleur spécifique des MCP en fonction de la température par DSC.

Nous pouvons distinguer 2 pics : un premier petit pic situé à basse température probablement lié à la phase polymère des capsules MCP et un deuxième pic plus important qui traduit le changement de phase de la cire de paraffine. On note une chaleur spécifique sensible de l'ordre de 2.2 kJ/kg K et une capacité totale de stockage de chaleur de l'ordre de 140 kJ/kg. Cette dernière correspond à la somme de la chaleur latente de transformation et la chaleur sensible intégrée dans la plage de température 10°C - 30°C. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats de la littérature [HUN 09]. L'histogramme de la figure 4 présente les résultats de la conductivité thermique des MCP à différentes températures par la technique du Laser Flash. On peut constater que les MCP présente une faible conductivité thermique. Les résultats obtenus sont proches des données fournies par le constructeur représentées par la

ligne horizontale en pointillée et supposées indépendante de la température.

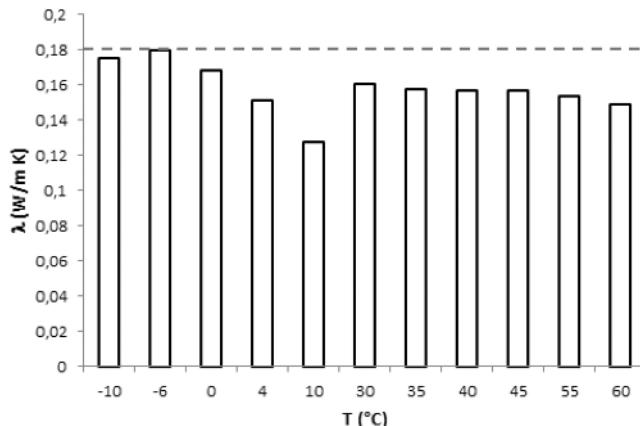


Figure 4. Conductivités thermiques des MCP obtenues par la méthode de Laser Flash.

3.2. Cas des bétons-MCP

Les résultats de la figure 5 illustre l'accroissement de la chaleur spécifique des bétons-MCP avec l'addition des MCP. Le pic relatif au changement de phase est d'autant plus important que la teneur en MCP est importante. Par ailleurs, la variation de la chaleur sensible entre B_5 et B_3 est plus faible que celle observée entre B_1 et B_3 laissant présager une tendance de stabilisation.

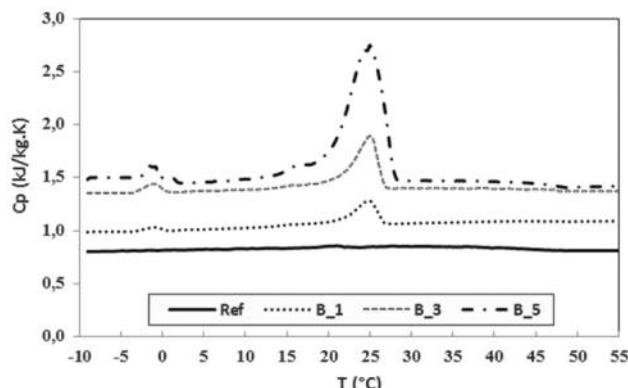


Figure 5. Evolution de la chaleur spécifique des bétons-MCP en fonction de la température par DSC.

La figure 6 présente l'évolution de la conductivité thermique des bétons-MCP mesurée à 30°C. On peut constater une légère diminution de la conductivité des bétons modifiés par rapport à la référence estimée à 6% en raison de la faible teneur en MCP.

Par ailleurs, des résultats moyennés très proches sont constatés au niveau des bétons B_1, B_3 et B_5 avec néanmoins une dispersion expérimentale non négligeable. Dans la prochaine section, les résultats expérimentaux de la phase béton et de la phase MCP seront utilisés dans un contexte d'homogénéisation pour la prédiction de la conductivité thermique équivalente du matériau hétérogène « Béton-MCP ». Les résultats expérimentaux issus de

la mesure par Hot Disk seront confrontés aux résultats de la simulation.

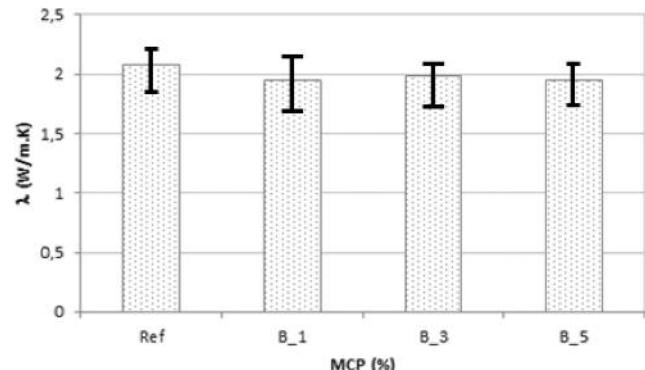


Figure 6. Conductivités thermiques des bétons-MCP obtenues par la méthode de « hot disk » ($T = 30^\circ\text{C}$)

4. MODÉLISATION MULTI-ÉCHELLE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

Les bétons-MCP modifiés peuvent être considérés comme des matériaux biphasés constitués du béton de référence et des particules MCP. Dans ce cas, la conductivité thermique peut être prédictive à partir de schémas d'homogénéisation en fonction des conductivités thermiques des deux phases $\lambda_{\text{béton}}$ et λ_{MCP} et de leurs fractions volumiques. Quelques exemples de modèles analytiques sont ici proposés (bornes et estimations) [Nai 05], [Do 08]. Dans la suite, nous considérons les conductivités thermiques relatives au béton de référence et aux MCP mesurées à 30°C respectivement égales à 2.08 et 0.16 W/mK

4.1. Bornes de Voigt et Reuss

En supposant que les inclusions des MCP sont réparties d'une façon homogène dans la matrice du béton, une estimation rapide des propriétés apparentes équivalentes du béton-MCP peut être donnée par les schémas d'homogénéisation simplifiés de Voigt et Reuss :

$$\lambda_{\text{hom}}^{\text{Voigt}} = \frac{\lambda_{\text{béton}} \cdot \lambda_{\text{MCP}}}{f_v \cdot \lambda_{\text{béton}} + (1 - f_v) \cdot \lambda_{\text{MCP}}} \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{hom}}^{\text{Reuss}} = f_v \cdot \lambda_{\text{MCP}} + (1 - f_v) \cdot \lambda_{\text{béton}} \quad (5)$$

Ces modèles sont classiquement connus par les lois des mélanges, ils permettent de donner un encadrement des propriétés homogénéisées du matériau hétérogène.

4.2. Les modèles inclusionnaires

La conductivité homogénéisée d'un matériau hétérogène à N phases peut s'écrire comme une somme des conductivités thermiques des différentes phases λ_i pondérées par la fraction volumique de chaque phase f_i :

$$\lambda_{\text{hom}}^{\text{inclusion}} = \sum_{i=1}^N f_i \cdot \lambda_i \cdot A_i \quad (6)$$

Avec \mathbf{A}_i le tenseur de concentration de la phase i dont l'expression peut être obtenue en utilisant la solution d'Eshelby qui permet de construire différents schémas d'estimation de la conductivité thermique homogénéisée dont 2 exemples sont donnés ci-dessous.

Dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale noyée dans un milieu isotrope, le tenseur de concentration de l'inclusion (ici MCP) s'écrit sous la forme [DO 08] :

$$\mathbf{A}_{MCP} = [\mathbf{I} + (\lambda_{MCP} - \lambda_{béton}) \cdot \mathbf{P}_{MCP}]^{-1} \quad (7)$$

Avec : \mathbf{P}_{MCP} est le tenseur de Hill qui dépend du facteur de forme (noté s) de l'inclusion et de la conductivité thermique de la matrice.

Dans le cas particulier d'un milieu isotrope, les seules composantes non nulles du tenseur de Hill sont :

$$\begin{cases} P_{11} = \int_0^1 \frac{x^2}{\lambda_{béton}[s^2 - (s^2 - 1)x^2]} dx \\ P_{22} = P_{33} = \int_0^1 \frac{s^2(1-x^2)}{2\lambda_{béton}[s^2 - (s^2 - 1)x^2]} dx \end{cases} \quad (8)$$

Dans notre cas, les MCP sont de forme sphérique. En conséquence s est égal à 1 et $P_{11} = P_{22} = P_{33}$.

4.2.1. Le modèle de Mori Tanaka

Ce modèle suppose que l'inclusion de forme ellipsoïdale immergée dans une matrice solide est soumise à un gradient de température fictif. Ainsi, la solution de ce problème permet l'estimation du tenseur de concentration relatif aux inclusions des MCP par :

$$\mathbf{A}_{MCP}^{MT} = \mathbf{A}_{MCP} [(1 - f_v) \mathbf{I} + f_v \mathbf{A}_{MCP}]^{-1} \quad (9)$$

Avec : \mathbf{A}_{MCP} : le tenseur de concentration relative aux MCP et \mathbf{I} : la matrice identité.

Le tenseur de la conductivité thermique homogénéisée du béton-MCP est estimé selon l'approche de Mori-Tanaka par :

$$\lambda_{hom}^{MT} = \lambda_{béton} + f_v(\lambda_{MCP} - \lambda_{béton}) \cdot \mathbf{A}_{MCP}^{MT} \quad (10)$$

En faisant l'hypothèse que le matériau est isotrope, les équations précédentes amènent à :

$$(\lambda_{hom}^{MT})_{11} = (\lambda_{hom}^{MT})_{22} = (\lambda_{hom}^{MT})_{33} = \lambda_{béton} + \frac{f_v(\lambda_{MCP} - \lambda_{béton})(\mathbf{A}_{MCP})_{11}}{(1-f_v)+f_v(\mathbf{A}_{MCP})_{11}} \quad (11)$$

Avec:

$$(\mathbf{A}_{MCP})_{11} = (\mathbf{A}_{MCP})_{22} = (\mathbf{A}_{MCP})_{33} = [1 + (\lambda_{MCP} - \lambda_{béton})P_{11}]^{-1} \quad (12)$$

4.2.2. Schéma dilué

Dans le cas du schéma dilué (fractions volumiques faibles, interactions entre inhomogénéités négligées), l'Equation (6) s'écrit :

$$\lambda_{hom}^{dilué} = f_v \cdot \lambda_{MCP} \cdot \mathbf{A}_{MCP} + (1 - f_v) \cdot \lambda_{béton} \cdot \mathbf{A}_{béton} \quad (13)$$

Le tenseur de concentration de la matrice est donné par:

$$\mathbf{A}_{béton} = \frac{1}{(1-f_v)} \{ \mathbf{I} - f_v [\mathbf{I} + (\lambda_{MCP} - \lambda_{béton}) \mathbf{P}_{MCP}]^{-1} \} \quad (14)$$

Ainsi, l'Equation (13) peut s'écrire:

$$\lambda_{hom}^{dilué} = \lambda_{béton} + f_v(\lambda_{MCP} - \lambda_{béton}) \mathbf{A}_{MCP} \quad (15)$$

La figure 7 présente les résultats de la conductivité thermique équivalente des bétons-MCP estimée selon les différents modèles d'homogénéisation. Nous pouvons constater que les résultats expérimentaux ainsi que les résultats issus de la modélisation multi-échelle sont compris entre les bornes de Voigt et Reuss. De plus, on peut constater le bon accord entre l'expérimentation et le schéma dilué et le modèle de Mori-Tanaka pour les teneurs en MCP supérieures à 1%. Ces résultats montrent que le choix d'une approche multi-échelle s'avère suffisante pour la prédiction de la conductivité thermique des bétons-MCP connaissant les propriétés de ses constituants (MCP et béton).

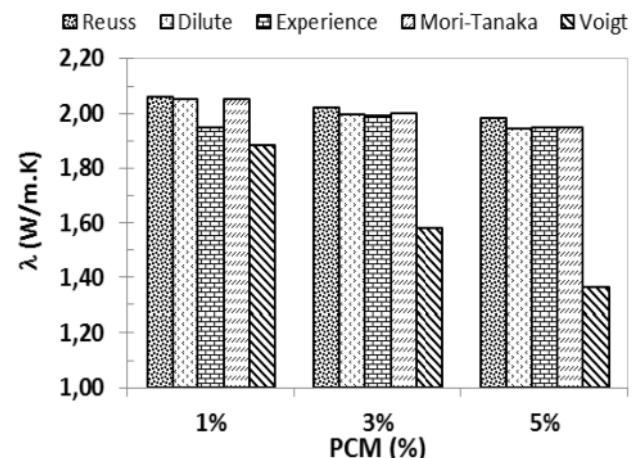


Figure 7. Conductivités thermiques équivalentes homogénéisées des bétons-MCP, comparaison avec les résultats expérimentaux.

5. CONCLUSIONS

Cette étude a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des MCP et des bétons-MCP à l'échelle des matériaux. Un gain de la capacité à stocker de la chaleur des bétons-MCP a été constaté avec l'addition des MCP. L'estimation de la conductivité thermique par l'analyse multi-échelle par homogénéisation corrèle d'une manière satisfaisante avec les résultats issus de l'expérience par Hot Disk.

Des travaux sont en cours actuellement afin de prendre en compte les incertitudes expérimentales des mesures thermiques dans le cadre d'une étude probabiliste paramétrique des incertitudes afin d'évaluer l'entropie relative aux propriétés thermiques mesurées.

6. REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en partenariat avec l'équipe du laboratoire LMSGC de l'université de Cergy Pontoise. Les auteurs leur adressent leurs chaleureux remerciements et en particulier au professeur Fekri Meftah pour l'assistance expérimentale et les échanges scientifiques. Les auteurs remercient également Laurence Lestum de Basf pour la fourniture des MCP.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [AGG 99] AGGOUN S., BEJI H., BENNACER R., DUVAL R., « Compromis entre le stockage d'énergie et la résistance mécanique des matériaux de construction : incorporation de paraffine », 4^e Journées Maghrébines d'Etudes de Génie-Mécanique, 28-30 Nov. 1999, Constantine.
- [BOH 00] BOHAC V., GUTAVSSON M.K., KUBICAR L., GUSTAFSSON S.E., Review of Scientific Instruments, vol. 71, 2000, 2452.
- [CAB 07] CABEZA L.F., CASTELLON C., NOGUES M., MEDRANO M., LEPPERS R., ZUBILLAGA O., “Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings”, Energy and Buildings, vol. 39, 2007, p.113-119.
- [DO 08] DO D.P., Application des approches d'homogénéisation à l'étude des propriétés thermo-hydro-mécaniques des roches. Application aux argilites, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, 2008.
- [EDD 13] EDDAHAK A., DRISSI S., COLIN J., NEJI J., “Analysis by Differential Scanning Calorimetry of concrete modified with microencapsulated phase change materials”, International Renewable and Sustainable Energy Congress IRSEC, 7-9 March 2013, Ouarzazate.
- [HAW 92] HAWES D.W., BANU D., FELDMAN D., “The stability of phase change materials in concrete”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 27, 1992, p.103-118.
- [HUN 09] HUNGER M., ENTROP A.G., MANDILARAS I., BROUWERS H.J.H., FOUNTI M., “The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials”, Cement and Concrete Composites, vol. 31, 2009, p.731-743.
- [KUZ 11] KUZNICK F., DAVID D., JOHANNES K., ROUS J.J., “A review on phase change materials integrated in building walls”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, 2011, p.379-391.
- [MES 12] MESHGIN P., XI Y., “Effect of Phase-Change Materials on Properties of Concrete”, ACI Materials Journal, vol.109, 2012, p.71-80.
- [NAI 05] NAITAILI B., Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005.