



HAL
open science

Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase.

Jérôme Lopez

► **To cite this version:**

Jérôme Lopez. Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase.. Energie électrique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00276277v1

HAL Id: tel-00276277

<https://theses.hal.science/tel-00276277v1>

Submitted on 29 Apr 2008 (v1), last revised 30 Apr 2008 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Jérôme LOPEZ**
INGENIEUR ENSGTI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : MÉCANIQUE & ÉNERGÉTIQUE

**NOUVEAUX MATERIAUX GRAPHITE/SEL POUR LE STOCKAGE
D'ÉNERGIE A HAUTE TEMPÉRATURE. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
DE CHANGEMENT DE PHASE.**

Soutenu le 18 Juillet 2007

Après avis de :

MMme.	D. CLAUSSE , Professeur, Université de Technologie de Compiègne	Rapporteurs
MM.	G. FLAMANT , Directeur de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J-P. DUMAS , Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Président Rapporteur
	W. JOMAA , Professeur, Université Bordeaux 1	
Mme.	D. CLAUSSE , Professeur, Université de Technologie de Compiègne	Examineurs
	E. PALOMO DEL BARRIO , Professeur, Université Bordeaux 1	
MM.	G. FLAMANT , Directeur de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo	

*"La plus grande récompense qu'un Homme obtienne
pour son labeur n'est pas ce qu'il en a retiré,
mais en quoi cela l'a transformé."*
John Ruskin

*à ma Mère,
à mon Père,
à Fabien & Karine*

à Sandrine.

REMERCIEMENTS

Ces quelques lignes sont les premières du présent manuscrit, mais elles viennent paradoxalement clore ce travail entamé en 2003 et réalisé au sein de deux laboratoires : le laboratoire Transferts Écoulements Fluides Énergétique (TREFLE UMR 8508) de Talence et le Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (LaTEP) de Pau. Elles vont me permettre de remercier les personnes qui ont pu m'enrichir tant sur le plan scientifique que relationnel. Vous qui m'avez donné un peu (ou beaucoup) de votre temps, qui m'avez aidé, qui m'avez supporté (ça n'a pas dû être facile tous les jours !!!), qui m'avez conseillé ou qui m'avez tout simplement réconforté (dans les moments de doute) durant ces dernières années.

Merci pour tout.

Commençons par les encadrants et les membres du jury,

Tout naturellement, mes premiers remerciements vont à Elena Palomo, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, encadrante, formatrice et animatrice de ce sujet. Merci pour tout le dynamisme que tu m'as donné, pour tout le savoir que tu as partagé et pour toutes les heures que tu as sacrifiées. J'ai appris beaucoup pendant cette thèse à tes côtés, aussi bien d'un point de vue scientifique, que sur le plan humain et sur moi-même. Merci aussi de m'avoir appuyé pour l'après thèse.

A Jean-Pierre Dumas, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, directeur du LaTEP et co-encadrant de ce travail, pour vos conseils toujours avisés en Calorimétrie et en Thermodynamique. Merci aussi à l'accueil que votre laboratoire a pu me donner lors des quelques séjours effectués dans le Béarn.

Un grand merci à Danièle Clause, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, et Gilles Flamant, DR CNRS et directeur du PROMES, qui m'avez fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, et avec lesquels l'échange a été constructif durant la soutenance. A Wahbi Jomaa, Professeur à l'Université Bordeaux 1, pour tes éclairages en Mécanique et pour tes recommandations sur le manuscrit.

Poursuivons par le personnel du laboratoire TREFLE,

Je vais commencer par remercier les deux directeurs qui m'ont accueilli au laboratoire TREFLE : Jean-Rodolphe Puiggali, Professeur à l'Université Bordeaux 1, et Eric Arquies, Professeur à l'ENSCPB.

Un grand merci à tous les autres enseignants/chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu partagé quelques moments, je pense notamment à Yannick Anguy, CR CNRS, capable de vous mettre en forme un lundi matin pluvieux grâce à ces histoires plus rocambolesques les unes que les autres. Tu passes des moments difficiles, accroches-toi Mr A. !!!; à Yves Janot, ingénieur CNRS, qui a toujours été là pour donner un coup de main ; à Jean-François Bonnet, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux 1, pour ses éclairages et ses contrepéties ; et bien d'autres...

Merci à David Mourand et Frédéric Noel de Thermicar, pour leur aide technique précieuse. A Philippe Lagièrre, Maître de Conférence à l'IUT GC et responsable d'Ecocampus, pour m'avoir proposé un poste à Ecocampus, ce qui m'a permis de préparer sereinement ma soutenance.

Merci à mes deux secrétaires préférées, Sylviane Boya et Muriel Boré, pour votre disponibilité et vos compétences. A Marian Antos et Frédéric Lapègue, nos responsables informatiques, sans qui tout ceci ne serait pas possible. Merci aussi à nos techniciens, Alain Ochsenhofer, Dimitri Jaupart et Paul Laporte, pour la qualité du travail que vous avez effectué.

Continuons par les amis d'ici et d'ailleurs,

Je vais continuer par mon compagnon de fortune, embarqué sur le même bateau (nommé thèse) avec qui j'ai pu échangé sur le plan humain des moments que je n'oublierai jamais. Je pense à toi Zoubir, car tu sais d'où l'on vient sans savoir où l'on va. Ne t'inquiètes pas l'OM sera champion et change d'équipe à PES...

A Gustavo "boom" Caceres "boom" Salazar, pour ton immense implication dans le chapitre de fusion en milieu confiné, pour les soirées souvent trop arrosées et Rock'n Roll...

Vincenzo "déchirure" Morisson et Christophe Vallet, compagnons de bureau qui ont pu apprécier ma douce compagnie pendant de longs mois...

A tous les autres thésards, M. Dauvergne, Mr Bamford, Sam, Béber, Nath, Docteur Kusiak, Stefan, Vlad, pour leur gentillesse au quotidien et les quelques hectolitres de bière et de Ricard engloutis au bleu, à la victoire, chez vous et au 102 rue de Bègles.

Aux deux farouilles, Cyril "epil" Caubit et Fabrice "totti" Payroys, avec qui j'ai découvert les nuits Bordelaises... A tous les Palois, Barba, Baja, Chabri, Moon, los bomberos, pour toutes les expériences réalisées à Higuères et Molliets... A Aurélie, Rem's, Pti Djé, Ginger, Nico, Béba, Lycos, Vodkaman, Monlezub, promo 2003 de l'ENSGTI, qui m'avez toujours soutenu. A Olythe-Sim, qui me suit et m'encourage depuis le Lycée Pasquet d'Arles. Une dernière pensée à Romain, partie trop vite, trop jeune, je suis sûr que tu serais fier.

Enfin à mes proches,

Merci à toi, Sandrine, qui va devenir ma femme dans quelques mois, car sans toi, cette expérience ne se serait sûrement pas passée aussi bien. Tu as su me redonner espoir quand j'en avais plus. Je ne te remercierais jamais assez...

A Colette et François, qui m'avez toujours remis en forme grâce à votre joie de vivre et vos petits plats du sud-ouest.

Je tiens à remercier mon Père, Fabien (mon frère) et Karine (ma sœur), pour votre appui inconditionnel durant ces 3½ années.

Finalement, Maman, merci pour ton soutien et ton affection, mais surtout pour tous les sacrifices que tu as pu faire pour que j'en arrive là aujourd'hui.

Ab Imo Pectore

SOMMAIRE

PREFACE	5
----------------------	----------

INTRODUCTION

CHAPITRE 1: L'INTERET DU STOCKAGE DE L'ENERGIE THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE ET LE BESOIN DE NOUVEAUX MATERIAUX	11
1.1. CONTEXTE ENERGETIQUE	12
1.2. LE STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE DANS LES SECTEURS INDUSTRIELS ET DE PRODUCTION D'ELECTRICITE	17
<i>1.2.1. Le potentiel d'économie d'énergie offert par le stockage dans le secteur industriel</i>	17
<i>1.2.2. Le potentiel d'amélioration d'énergie offert par le stockage dans les secteurs de production d'électricité</i>	20
1.3. DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LE STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE	23
<i>1.3.1. Principes de stockage de l'énergie thermique</i>	24
<i>1.3.2. Les matériaux à changement de phase</i>	25
<i>1.3.3. Les nouveaux matériaux composites graphite/sel</i>	27
1.4. L'INTERET DES NOUVEAUX MATERIAUX GRAPHITE/SEL.....	30
<i>1.4.1. Méthode de calcul et données du problème</i>	31
<i>1.4.2. Impact des nouveaux matériaux graphite/sel sur les coûts d'investissement</i>	34
BIBLIOGRAPHIE	37

Partie 1: Présentation et analyse des Composites graphite/sel

CHAPITRE 2: PRESENTATION GENERALE DES NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES GRAPHITE/SEL ETUDIES	43
2.1. LES SELS	44
2.2. LES GRAPHITES	47

2.3. LES METHODES D'ELABORATION DES COMPOSITES	49
2.4. ANALYSE QUALITATIVE DE LA STRUCTURE DES COMPOSITES	51
2.4.1. Composites issus de la dispersion de particules de graphite SFG dans du sel fondu.	52
2.4.2. Composites obtenus par compression uniaxiale à froid d'un mélange de sel en poudre et de particules de GNE.	53
2.4.3. Composites élaborés par compression isostatique à froid d'un mélange de sel et du graphite naturel rebroyé.	55
BIBLIOGRAPHIE	57
CHAPITRE 3: ANALYSE CALORIMETRIQUE DES COMPOSITES GRAPHITE/SEL :	
TEMPERATURES ET ENTHALPIES DE CHANGEMENT DE PHASE.....	61
3.1. L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE	62
3.2. ETUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR DISPERSION	66
3.2.1. Cas des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$	66
3.2.2. Cas des composites à base de $LiNO_3$	73
3.2.3. Cas des composites à base de Li_2CO_3/Na_2CO_3	81
3.2.4. Cas de $NaNO_3/NaCl$, KNO_3 et $LiBr$	85
3.3. ETUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR COMPRESSION UNIAXIALE	88
3.3.1. Cas des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$	88
3.3.2. Cas des composites à base de $LiNO_3$	90
3.3.3. Cas des composites à base de Li_2CO_3/Na_2CO_3	93
3.4. ETUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR COMPRESSION ISOSTATIQUE DE GNE REBROYE ET DE $KNO_3/NaNO_3$	95
3.5. LES SELS ET LES COMPOSITES GRAPHITE/SEL AYANT DONNE DES RESULTATS INSATISFAISANTS	98
3.5.1. Cas du $ZnCl_2$	99
3.5.2. Cas du $NaCl/MgCl_2$	101
3.5.3. Cas du $NaOH$, KOH , KCl , $CaCl_2$	107
BIBLIOGRAPHIE	108
CHAPITRE 4: BILAN SUR L'ANALYSE DES COMPOSITES	111

**Partie 2: Compréhension de phénomènes particuliers rencontrés
lors de l'étude calorimétrique**

CHAPITRE 5: CHANGEMENT DE PHASE DES SELS EN MILIEU CONFINE.....	119
5.1. RAPPEL SUR LES EXPERIENCES EFFECTUEES	120
5.2. MODELES SIMPLES POUR LA COMPREHENSION DE LA FUSION DU SEL DANS UN MILIEU POREUX	125
5.2.1. Géométrie du problème	125
5.2.2. Effet de la pression sur les équilibres thermodynamiques	128

5.2.3. Modélisation du changement de phase dans un pore fermé.....	131
5.2.4. Modélisation du changement de phase dans un pore ouvert.....	136
5.2.5. Modélisation du changement de phase d'une série de pores fermés remplis de sel dans une matrice continue de graphite.....	140
5.3. VALIDATION QUALITATIVE DES MODELES ET ANALYSES PARAMETRIQUES.....	145
5.3.1. Première validation qualitative sur le modèle de pore fermé.....	145
5.3.2. Analyse détaillé du modèle de pore fermé.....	149
5.3.3. Analyse détaillée du modèle de pore ouvert.....	162
5.3.4. Analyse de la fusion d'une série de pores fermés.....	170
5.4. CONCLUSION.....	180
BIBLIOGRAPHIE.....	182
CHAPITRE 6: TENTATIVE D'EXPLICATION DES PHENOMENES D'AVANCEMENT DE LA TEMPERATURE DE FUSION OBSERVES (CAS DU LINO₃).....	185
6.1. EFFET DES PROPRIETES DES SURFACES ET EFFETS DE TAILLE SUR LA TEMPERATURE DE FUSION.....	186
6.1.1. Description thermodynamique d'une surface.....	186
6.1.2. Energie libre d'un système multi phases.....	188
6.1.3. Phénomène de fusion de surface ou de pré fusion.....	189
6.1.4. Effets de taille et de courbure.....	191
6.2. EFFET DES IMPURETES DISSOUTES ET DU DESORDRE CRISTALLIN INTERNE SUR LA TEMPERATURE DE FUSION.....	193
6.2.1. Effets des impuretés.....	193
6.2.2. Effets du désordre cristallin interne.....	195
6.3. ETUDE DU POIDS RELATIF DE CHACUN DES PHENOMENES INDUISANT L'AVANCEMENT DE FUSION.....	198
6.4. INTERPRETATION DES EXPERIENCES OBTENUES.....	203
CONCLUSION.....	212
BIBLIOGRAPHIE.....	212
CONCLUSION GENERALE.....	217
ANNEXE 1 : MODELES DE TRANSFERTS DECRIVANT LA CHARGE/DECHARGE D'UN SYSTEME DE STOCKAGE DE TYPE ECHANGEUR A TUBES.....	227
NOMENCLATURE.....	233

Préface

Que se soit dans le secteur industriel (récupération de rejets thermiques, cogénération), ou dans celui de la production d'électricité (filières classiques ou renouvelables), le stockage d'énergie à haute température ($>120^{\circ}\text{C}$) offre un potentiel d'économie d'énergie significatif. Malgré les enjeux, rares sont cependant les exemples d'applications industrielles existantes. L'obstacle principal à l'utilisation massive du stockage d'énergie à haute température est de nature économique. En effet, les coûts d'investissement liés à ces technologies restent élevés et entraînent des systèmes de faible rentabilité. La recherche de matériaux à bas prix et de longue durée avec des propriétés thermophysiques améliorées constitue un des thèmes de recherche essentiel pour réduire ces coûts.

Des différents types de stockage existants, celui par chaleur latente semble être le mieux adapté aux fortes contraintes de compacité, de puissance et de température de travail qu'imposent les applications des secteurs ciblés. Parmi les matériaux à changement de phase potentiellement utilisables, les sels paraissent être des candidats intéressants pour des raisons de coût et de densités énergétiques. Cependant, ces derniers souffrent d'une faible conductivité thermique qui pourrait être rédhibitoire pour des applications nécessitant de fortes puissances de stockage/destockage. C'est dans ce cadre que deux projets ont vu le jour : le projet français HTPSTOCK et le projet européen DISTOR ; où l'amélioration de la conductivité thermique du sel est réussie par l'addition de graphite. Le projet HTP-STOCK a pour objectif de concevoir, d'élaborer et d'étudier de nouveaux matériaux à changement de phase, alliant les capacités de stockage d'énergie des sels avec les propriétés conductrices du graphite en proposant des solutions sur la gamme de température comprise entre 200°C et 600°C . Le projet DISTOR vise à concevoir des systèmes de stockage d'énergie pour des applications de conversion d'énergie solaire en électricité s'appuyant sur des capteurs cylindro-paraboliques utilisant la technologie de génération directe de vapeur. Un des systèmes envisagés repose sur utilisation de matériaux à changement de phase dans la gamme de température comprise entre 200°C et 300°C .

Trois sujets de thèse ont été financés par ces deux projets au laboratoire TREFLE. Le premier, réalisé par Zoubir ACEM, traite de l'élaboration et de la caractérisation thermique des composites graphite/sel. Le deuxième sujet, réalisé par Vincent MORISSON, traite de la compréhension et de la modélisation/simulation des transferts thermiques. Comme nous le verrons tout au long de ce manuscrit, des résultats issus de ces thèses sont cités. Le troisième et dernier sujet est proposé dans ce document, il a pour sujet l'étude et la caractérisation des propriétés de transition de phase du sel au sein des composites. Le présent travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire LaTEP.

Dans ce document, une première partie, montre l'intérêt de développer des nouveaux matériaux graphite/sel. Le contexte énergétique mondial et français y est décrit, en mettant en exergue les problèmes de réchauffement planétaire et de l'épuisement des ressources fossiles. L'intérêt de stocker à haute température est montré en listant un certains nombres de domaines et d'applications nécessitant un système de stockage à ce niveau de température. Une description des besoins en nouveaux matériaux est donnée afin de diminuer les volumes de stockage ainsi que le coût

d'investissement. On justifie le choix d'utiliser des systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente plutôt que des systèmes par chaleur sensible ou thermochimique. On légitime ensuite le développement de nouveaux matériaux composites sel/graphite comme matériau support pour le stockage, où le sel joue le rôle de matériau à changement de phase (MCP) et le graphite apporte ses propriétés de transferts thermiques. Enfin la dernière section montre, à travers la simulation de la charge/décharge d'un système de stockage à échangeur à tubes, que l'utilisation de ces matériaux entraîne des réductions significatives des dimensions des échangeurs du système de stockage et par conséquent des coûts d'investissement.

Une deuxième partie composée de trois chapitres présente les matériaux développés et les analyses calorimétriques effectuées sur ces matériaux.

Le chapitre 2 décrit les matières premières servant à élaborer les composites : les sels et les différents types de graphite. A partir de ces derniers, trois méthodes d'élaboration ont été développées : la dispersion de graphite synthétique dans le sel fondu, la compression à froid d'un mélange de GNE et de sel et la compression isostatique à froid de GNE rebroyé et de sel. Une analyse qualitative de la microstructure de ces différents composites est proposée, on montre que cette microstructure diffère fortement d'une méthode d'élaboration à une autre.

Le chapitre 3 traite de la mesure par analyse calorimétrique différentielle des propriétés de changement de phase (température de fusion et enthalpie de fusion) des composites sel/graphite. L'objectif principal de ce chapitre est donc d'étudier l'influence du graphite sur les propriétés de changement de phase des sels et de leurs performances en tant que milieu support pour le stockage. L'analyse calorimétrique systématique des composites obtenus par dispersion, par compression uniaxiale et par compression isostatique y est détaillée pour les sels ayant montrés une bonne affinité avec le graphite et une stabilité au cours des cycles. Une dernière section est dédiée aux sels présentant des comportements incompatibles avec le graphite, peu stables au cours des cycles, hygroscopiques et/ou corrosifs.

Le chapitre 4 est un bilan des deux derniers ; on y résume les sels et les composites testés. On récapitule l'ensemble des observations faites lors de l'analyse calorimétrique sur chacun des sels. Puis on synthétise l'ensemble des résultats observés pour chaque méthode d'élaboration.

Une troisième partie divisée en deux chapitres est dédiée à la compréhension de deux phénomènes particuliers rencontrés lors de l'étude calorimétrique des composites.

L'analyse calorimétrique des matériaux composites obtenus par compression (uniaxiale ou isostatique) a montré des comportements singuliers (perte de densité énergétique, fusion sur une large gamme de température), ceci étant la conséquence d'un confinement excessif du sel. Le chapitre 5 propose une étude thermomécanique du changement de phase des sels quand ils se retrouvent confinés dans une matrice de graphite. Des modèles physiques de compréhension, couplant l'aspect mécanique à l'aspect thermique et tenant compte de la modification des

équilibres thermodynamiques engendrés par la surpression dans les pores, sont proposés et validés avec les résultats expérimentaux disponibles. Ils sont ensuite exploités pour identifier des voies d'amélioration possibles de ces composites.

Le sixième et dernier chapitre tente d'expliquer les phénomènes d'avancement de fusion observés lors des tests calorimétriques sur les composites LiNO_3/SFG . On décrit dans un premier temps les trois phénomènes qui peuvent engendrer des abaissements de la température de fusion : les effets de surfaces/interfaces et de taille finie, les effets liés à la présence d'impuretés et les effets dus à la présence de défauts ponctuels dans le réseau cristallin. Un modèle thermodynamique simple permettant d'analyser le poids de chacun de ces phénomènes sur l'abaissement du point de fusion est analysé dans trois géométries simples. Une dernière partie est dédiée à l'interprétation des résultats expérimentaux du chapitre 3 et de manipulations supplémentaires spécialement effectuées pour confirmer ou infirmer certaines hypothèses.

INTRODUCTION

Chapitre 1: L'intérêt du stockage de l'énergie thermique à haute température et le besoin de nouveaux matériaux

Le but de ce premier chapitre est de cerner l'intérêt potentiel des nouveaux matériaux à changement de phase que nous étudierons tout au long de ce document. La première section introduit succinctement le contexte énergétique mondial et français. Une attention particulière est donnée aux problèmes d'épuisement des ressources fossiles et de réchauffement climatique. La deuxième section montre le potentiel d'économie d'énergie que pourrait apporter le stockage d'énergie à haute température (>120°C) dans les secteurs industriels et de production d'électricité. La troisième section montre que parmi les différents principes de stockage d'énergie thermique connus de nos jours, le stockage par chaleur latente semble être le mieux placé pour répondre à court et moyen terme aux exigences de performances et de coûts imposés par les applications visées. On introduit ensuite les matériaux composites graphite-sel que nous allons étudier, tout en discutant leur intérêt vis-à-vis d'autres matériaux à changement de phase. Enfin la dernière section montre, à travers quelques exemples de simulation, que l'utilisation des matériaux graphite/sel entraîne des réductions significatives des dimensions des échangeurs des systèmes de stockage et par conséquent des coûts d'investissement.

1.1. CONTEXTE ENERGETIQUE

La consommation d'énergie primaire dans le monde s'établit aujourd'hui autour de 11 milliards de tep (tonne équivalent pétrole) par an. Cette consommation a augmenté d'environ 40% en 20 ans (figure 1.1 points verts). Elle se caractérise par une répartition inégale : par exemple, les membres du G8 représentent environ 46% de la consommation mondiale contre seulement 13% de la population mondiale. La Figure 1.1 montre que la consommation d'énergie primaire par habitant et par an dans les pays industrialisés est trois fois supérieure à la moyenne mondiale, alors que leur population (figure 1.2) ne représente qu'un quart de la population mondiale. Par contre, la consommation annuelle par habitant des pays en voie de développement est deux fois inférieure à la moyenne avec trois quarts de la population mondiale.

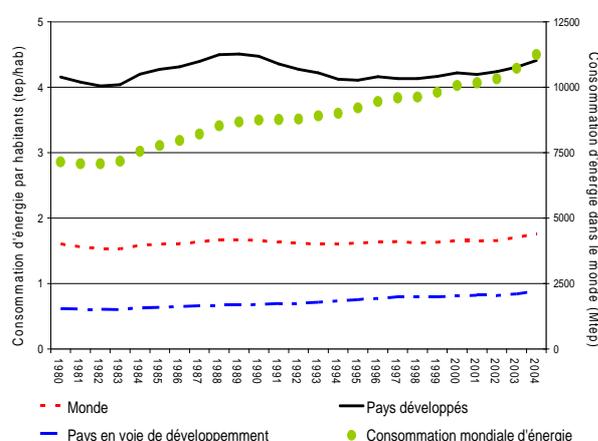


Figure 1.1 : Consommation d'énergie primaire par habitants dans le monde (source EIA¹).

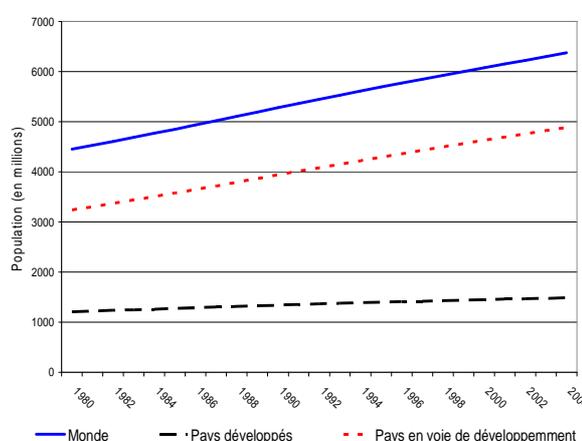


Figure 1.2 : Evolution démographique dans le monde (source EIA).

On constate également (voir figure 1.1) que, depuis une trentaine d'années, la consommation d'énergie primaire dans le monde, par habitant et par an, reste sensiblement constante et égale à 1.5 tep/hab/an. Cette observation, qui peut surprendre, est due à la conjonction de deux effets contraires [1] : les gros consommateurs (USA, Canada. . .) ne réduisent pas leur consommation, les moins développés consomment plus d'énergie, mais le poids en terme de population des « nantis », nord-américains en particulier, diminue. Les ampleurs relatives de ces deux effets sont telles qu'apparaît un effet de compensation.

Aux rythmes actuels de croissance de la population mondiale (200000 habitants supplémentaires par jour) et de consommation d'énergie (1.5 tep/hab/an), la consommation d'énergie primaire à l'échelle mondiale serait d'environ 17 Gtep/an en 2050. Cependant, l'émergence de pays comme la Chine, l'Inde ou le Brésil, où la croissance démographique est forte et où le développement économique et industriel tend à se rapprocher de celui des pays développés, bouleversera cette tendance. En 2020,

¹ EIA: Energy Information Administration (<http://www.eia.doe.gov/emeu/international/contents.html>)

ces trois pays pourraient consommer autant d'énergie que l'Amérique du Nord et l'Europe d'aujourd'hui. Dans un tel scénario, la consommation mondiale sera 50% plus élevée d'ici quinze ans et doublera en 2050 pour atteindre 20Gtep/an.

La figure 1.3 montre que les ressources fossiles carbonées représentent 75% des apports énergétiques globaux dans le monde. Moins de 20% est d'origine renouvelable et le nucléaire ne représente que 6.5% du total. Quatre grands secteurs d'activité (le transport, l'industrie, le résidentiel-tertiaire et la production d'électricité) font appel à ces ressources avec des parts sensiblement équivalentes au niveau mondial (figure 1.4).

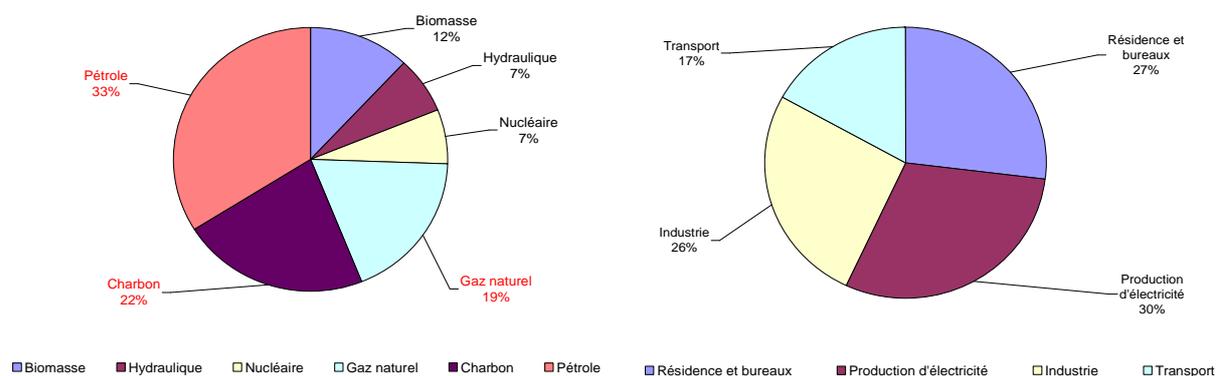


Figure 1.3 : Répartition par vecteur énergétique de la consommation d'énergie primaire dans le monde en 2004 (source EIA).

Figure 1.4 : Répartition de la consommation des énergies primaires dans le monde en 2004 par secteur d'activité (source EIA).

La France, pour sa part consomme environ 250 Mtep par an (4.7 tep/hab/an) avec une tendance à la hausse. En s'engageant dans la production d'électricité nucléaire, au lendemain du premier choc pétrolier, la France possède un paysage énergétique particulier : la part du nucléaire représente 17% de l'énergie totale consommée. La figure 1.5 montre la répartition de la consommation d'énergie primaire par secteur. Notons qu'un tiers des consommations est lié aux industries traditionnelles et à la sidérurgie. Par ailleurs, les taux de croissance de la consommation sont 2.5%/an pour le secteur résidentiel et 4.5%/an pour les transports. Par contre la consommation de l'industrie demeure stable. Le transport et le secteur résidentiel utilisent la majeure partie des combustibles fossiles qui assurent 75% des besoins en chauffage et la quasi-totalité des carburants pour le transport.

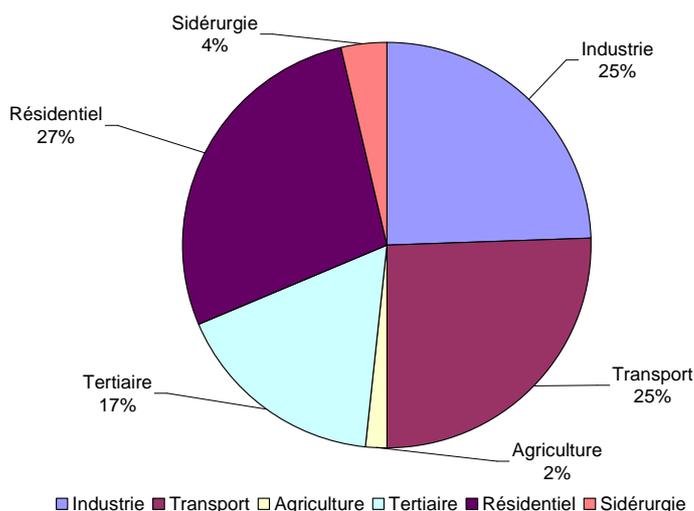


Figure 1.5 : Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2004 par secteurs d'activités (source MEF²).

Le caractère non renouvelable et la nature carbonatée des vecteurs énergétiques auxquels le monde fait appel de façon intensive pose deux problèmes de développement majeurs : l'épuisement des ressources et le réchauffement climatique.

L'épuisement des ressources fossiles

Au rythme actuel de consommation, la durée de vie des réserves mondiales prouvées et récupérables de pétrole, estimées à 250 Gtep, est une quarantaine d'années environ. Il est à noter que l'évolution des techniques de récupération de pétrole joue un rôle important dans l'estimation des quantités qui sont effectivement récupérables, réévaluées pratiquement chaque année à la hausse. La rareté de la ressource s'accompagnera de hausses vertigineuses des prix et fera que son utilisation principale soit de plus en plus dévolue aux transports. Par ailleurs, des problèmes géopolitiques majeurs pourraient apparaître du fait que les réserves actuellement connues se trouvent à plus de 65% dans une région à forte instabilité politique, au Moyen Orient.

Le gaz connaît depuis des années un développement régulier, favorisé, entre autre, par sa souplesse d'utilisation. On détecte une hausse annuelle de 2% dans la consommation de gaz à l'échelle mondiale. Les réserves mondiales sont estimées à 150 Gtep (170 MMm³ environ), soit plus d'un demi-siècle de la consommation des années 2000 (les réserves ultimes seraient trois à quatre fois plus importantes). Les grands producteurs de gaz sont aujourd'hui la ex-URSS et le Moyen Orient, qui possèdent respectivement 38.4% et 30.7% des réserves.

² MEFI : Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie

De ces trois combustibles, le charbon est celui dont les réserves sont les plus importantes. Elles sont considérées, en effet, en y incluant la lignite, comme équivalant à environ 800 Gtep, soit plusieurs siècles de consommation au rythme actuel.

	Réserves prouvées	Durée de vie
Pétrole	1300 10 ⁹ barils	43 ans
Gaz Naturel	6100 10 ⁹ m ³	61 ans
Charbon	1000 10 ⁹ t	164 ans

Tableau 1.1 : Consommation, réserves prouvées et durée de vie des différentes énergies fossiles (source EIA).

Enfin, ne sont pas indiquées, dans les chiffres ci-dessus, les perspectives offertes par deux autres sources fossiles [1], d'une part les sables bitumineux (environ 54 Gtep dans le monde en réserves prouvées et 308 Gtep en réserves connues) et les schistes bitumineux (environ 76 Gtep en réserves prouvées et 286 en réserves additionnelles) et, d'autre part, éventuellement, les hydrates de gaz (675 Gtep dans le permafrost et 18 000 Gtep dans les sédiments océaniques).

Le réchauffement planétaire

L'effet de serre est un phénomène naturel et indispensable à la vie sur Terre puisqu'il permet de maintenir une température moyenne en surface de +15°C au lieu de -18°C. Les données indicatrices des changements de la composition de l'atmosphère au cours du dernier millénaire mettent en évidence une augmentation rapide de la concentration en CO₂ depuis le début de l'ère industrielle. La figure 1.6 illustre la corrélation existante entre la concentration en CO₂ de l'atmosphère et l'élévation de la température moyenne de la surface terrestre. De même, on remarque une forte corrélation entre l'augmentation de la concentration en CO₂, la croissance démographique mondiale et les émissions anthropiques de CO₂. Des scénarios évalués par des climatologues indiquent que des augmentations comprises entre 1.5 et 6°C de la température moyenne de la terre d'ici la fin du siècle seraient possibles.

Durant les 20 dernières années les émissions de CO₂ ont augmenté de 30% pour atteindre aujourd'hui 25000 Gt/an. On observe dans la figure 1.7 une forte inégalité en ce qui concerne les pays émetteurs de CO₂, les habitants des pays industrialisés émettent 5 fois plus que ceux des pays en voie de développement et 2 fois plus que la moyenne mondiale qui est égale à 4 t/hab.

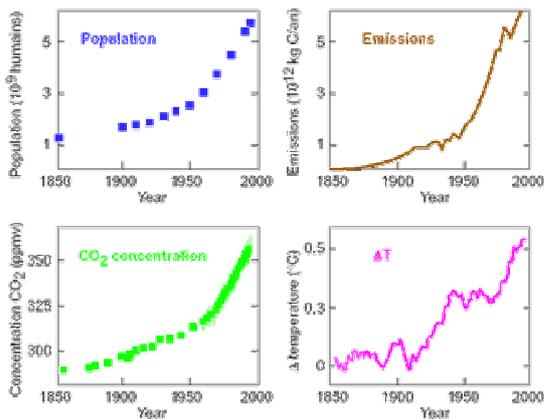


Figure 1.6 : Corrélation entre la concentration en CO₂ de l'atmosphère et la température, effets de la population et des émissions de CO₂ liées aux activités humaines (source [2]).

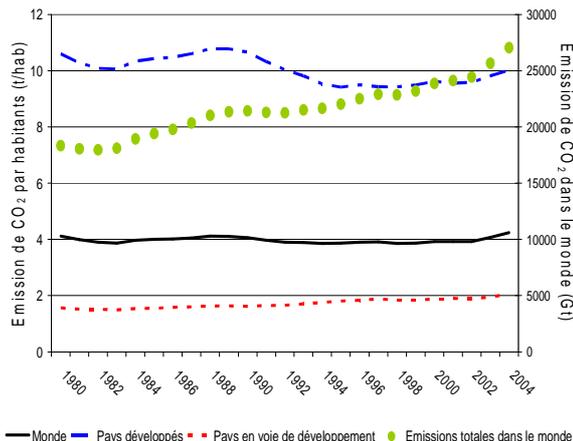


Figure 1.7 : Emission de CO₂ par habitant dans le monde en 2004 (source EIA).

En France les émissions de CO₂ atteignent 145 Mt de carbone par an. La figure 1.8 montre les émissions de CO₂ par secteur d'activité en 2005. Les transports routiers (24%) et le tertiaire/résidentiel (24%) représente quasiment 50% des émissions, 20% est lié à l'industrie, 16% à l'agriculture et 13% aux transformations d'énergie. Les émissions ont globalement diminué de près de 15% depuis 1980. L'industrie et la transformation d'énergie sont les deux secteurs qui ont fait des efforts depuis 25 ans. En 1980, la transformation d'énergie produisait 41 Mt de carbone contre 19.1 aujourd'hui ; quant à l'industrie, ses émissions sont passées de 41 Mt à 28.1 Mt en 25 ans.

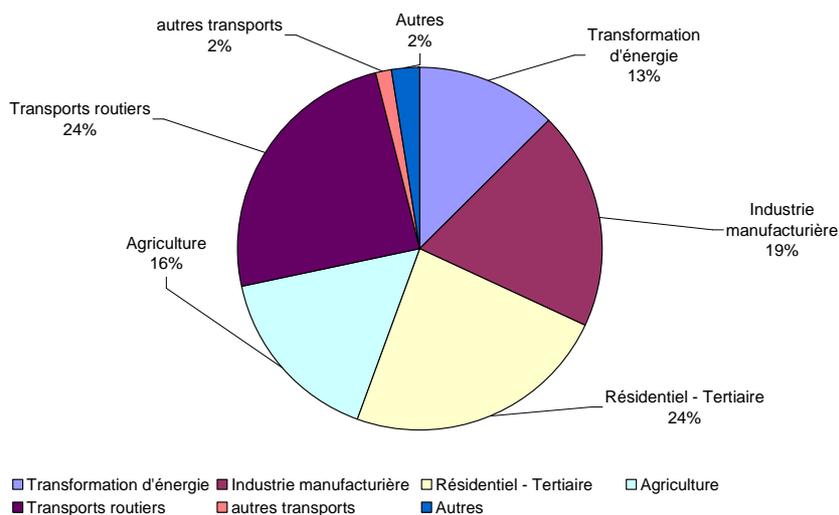


Figure 1.8 : Emission de CO₂ par en France en fonction du secteur d'activité. (source gouvernement français).

Les pays signataires du protocole de Kyoto se sont engagés à réduire leurs émissions des gaz à effet de serre, principalement le CO₂, de 5.2% en moyenne entre 2008 et 2012. Les pays en voie de

développement sont eux exempts de tout engagement chiffré pour ne pas brider leur développement. La France quant à elle s'est doté d'un programme national de lutte contre le changement climatique en 2000. Le programme vise à sauvegarder la compétitivité économique tout en préservant les équilibres écologiques avec un objectif de division par quatre des gaz à effet de serre à l'horizon 2050. Le bilan de ce programme montre une légère réduction (-2.7%) des gaz à effet de serre entre 1990 et 2001, même si une grande disparité en fonction des secteurs d'activité doit être remarquée : le secteur tertiaire/résidentiel (+14%) et les transports (+22%) enregistrent des hausses préoccupantes, l'industrie (-18%), la production d'énergie (-28%), l'agriculture (-4%) et le traitement des déchets (-14%) ont eux enregistré des baisses importantes au cours des 15 dernières années.

1.2. LE STOCKAGE D'ÉNERGIE THERMIQUE DANS LES SECTEURS INDUSTRIELS ET DE PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ

Le décalage en temps entre la production d'énergie et la demande, ainsi que la nature souvent intermittente des deux, est à la base de l'intérêt qu'a toujours suscité le stockage de l'énergie. Comme nous essaierons de le montrer dans cette section, que se soit dans le secteur industriel ou dans celui de la production d'électricité (filiales classiques ou renouvelables), le stockage d'énergie thermique à haute température (> 120°C) peut devenir un élément clé pour des objectifs de réduction de la consommation d'énergie primaire, d'efficacité énergétique accrue ou encore de rentabilité économique.

1.2.1. Le potentiel d'économie d'énergie offert par le stockage dans le secteur industriel

Le livre vert [3] souligne que le marché de l'énergie thermique est le plus important concernant la consommation d'énergie finale, soit près du tiers de l'énergie consommée en France en 2003. Il concerne tant le secteur résidentiel - tertiaire (chauffage et eau chaude sanitaire) que le secteur industriel.

En France, l'industrie représente 24% de la consommation finale de chaleur. On distingue cinq domaines d'utilisation industrielle de l'énergie thermique : la production de vapeur (40% de la consommation finale), le chauffage aux fins de traitement, les moteurs d'installations industrielles, la climatisation et l'éclairage. Parmi les différentes branches industrielles, les plus énergétivores sont celles du fer et de l'acier, les industries chimiques, les raffineries de pétrole, les industries de la pâte à papier et celles du ciment.

En général, que ce soit en France ou ailleurs, le secteur industriel peut être présenté comme étant à la fois un gros consommateur d'énergie thermique et un gros producteur de rejets thermiques. Dans le contexte énergétique décrit ci haut, la question de récupération de l'énergie rejetée sous la forme de chaleur et de sa réutilisation en cascade se pose donc en toute légitimité.

Quantifier l'importance des rejets thermiques du secteur industriel n'est pas aujourd'hui aisé car les données disponibles sont encore insuffisantes et éparpillées. Néanmoins, quelques études sectorielles ou territoriales réalisées au sein de l'Union Européenne montrent l'intérêt de s'attaquer au problème. La figure 1.9 représente la distribution par plages de température et de puissance des rejets dans l'industrie chimique européenne. On observe que la haute température (> 120°C) représente une part importante des rejets. La figure 1.10, correspondant à une étude réalisée en Allemagne [4], donne un aperçu des besoins en chaleur par branche industrielle et niveau de température. On constate que les besoins à des températures supérieures à 400°C prédominent dans les industries lourdes (métallurgie, céramique, verre...), tandis que dans les industries agroalimentaire, du textile, du papier, des matériaux de construction... les besoins dépassent rarement le 400°C, avec néanmoins une part importante dans la plage de 100 à 400°C. Toute branche industrielle confondue, les besoins de chaleur à haute température représentent une part significative du total.

Bien qu'intéressantes, les données ci-dessus sont insuffisantes pour parler du potentiel d'économie d'énergie envisageable à travers la valorisation des rejets thermiques dans l'industrie ; encore moins, pour estimer le rôle que le stockage pourrait venir jouer. Chiffrer en termes de quantité d'énergie, de puissances, de fréquences d'apparition, de fluides impliqués ... autant les rejets thermiques que les besoins en chaleur, s'avèrent nécessaires. Il existe cependant deux études récentes qui permettent d'estimer les enjeux économiques associés à des opérations massives de récupération et valorisation de rejets dans l'industrie et qui mettent en relief le rôle des technologies de stockage.

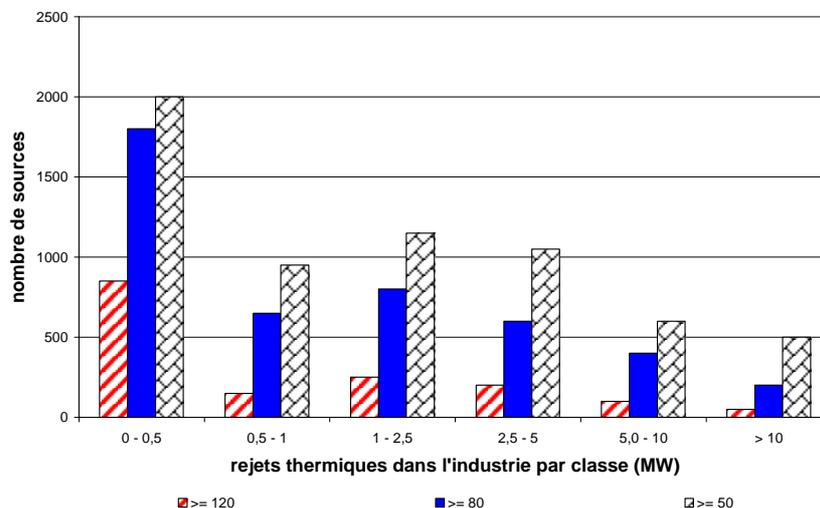


Figure 1.9 Distribution par plages de température et de puissance des rejets thermiques dans l'industrie chimique européenne [5].

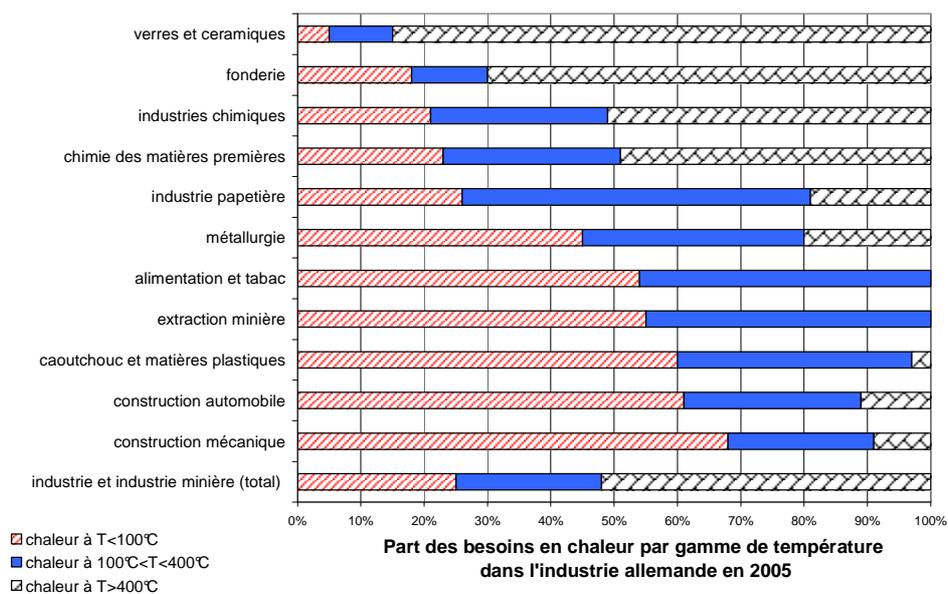


Figure 1.10 : Part des besoins en chaleur dans les industries allemandes en 2005 en fonction du niveau de température [4].

Une première étude réalisée aux USA (2000) sur l'utilisation du stockage d'énergie comme moyen de récupérer des rejets thermiques dans l'industrie montrait un potentiel d'économie d'énergie de 10^8 GJ/an dans les cinq principales branches industrielles du pays. Plus récemment, dans le cadre du 6^{ème} PCRD européen, une étude similaire a été réalisée au Royaume-Uni [6]. Seules les technologies de stockage suffisamment éprouvées ont été considérées et, en cas de technologies concurrentes, les plus économiques ont été privilégiées. Les conclusions les plus importantes de cette étude sont :

- Le potentiel d'économie d'énergie apporté par le stockage d'énergie thermique dans l'industrie du Royaume-Uni est de 3.9×10^7 GJ/an, soit 1% de la demande totale des industries liées à la manufacture.
- L'intervalle de 100 à 250°C, puis au-delà de 1000°C, sont les plages de températures qui se prêtent le mieux à des réutilisations de l'énergie thermique en cascade. 85% des économies d'énergie signalées ci-dessus correspondent au premier de ces deux intervalles, elles sont pour la plupart liées au stockage de la vapeur d'eau. Les rejets et le stockage à des températures supérieures à 1000°C représentent 15% de ces économies.
- Les économies les plus significatives sont systématiquement obtenues quand l'énergie stockée est réutilisée dans des procédés intermittents.
- Pour des températures entre 250 et 500°C, les systèmes de stockage classiques ne sont pas adaptés. Un effort de recherche est nécessaire car des économies d'énergie supplémentaires pourraient se rattacher à la récupération de rejets dans cette plage de température.
- Le frein le plus important à la dissémination de l'utilisation du stockage d'énergie comme moyen de récupérer des rejets thermiques dans l'industrie est de nature économique, les coûts d'investissement restant élevés.

Par ailleurs, selon l'OCDE³ et l'AIE⁴, pour réduire la consommation globale d'énergie dans l'industrie, il convient d'orienter l'action sur l'intégration des procédés, au lieu de s'intéresser uniquement aux besoins énergétiques de chaque procédé. Les deux organismes signalent également que les stratégies d'amélioration doivent reposer sur trois notions clés :

- la suppression de toute perte de chaleur ou d'électricité, grâce notamment à des technologies de récupération de la chaleur et d'utilisation en cascade de l'énergie ;
- l'emploi de procédés de substitution ;
- et la suppression des matières premières à faible intensité énergétique.

Ces considérations générales, sont suivies de quelques recommandations (six) dont nous transcrivons le contenu de celles qui pourraient faire appel à des technologies de stockage thermique de l'énergie :

- mieux exploiter l'énergie produite par la combustion des combustibles fossiles, en utilisant des turbines à gaz pour produire simultanément de l'électricité et de la chaleur à très haute température pour les applications de traitement, séchage ou distillation dans la pétrochimie, la chimie, la pâte à papier, le textile et l'agroalimentaire, et en utilisant des moteurs à combustion ou des piles à combustible pour produire de l'électricité et de la chaleur plus modérée pour la fourniture d'eau chaude, le séchage et le chauffage des locaux ;
- éviter les pertes de chaleur, en utilisant des échangeurs de chaleur et des compresseurs de vapeur, pour récupérer la chaleur dégagée par les procédés industriels et l'exploiter à d'autres fins (récupérer et revaloriser les rejets thermiques).

La cogénération, la récupération des rejets thermiques et les cascades énergétiques apparaissent donc comme étant des mots clés dans une stratégie d'amélioration de l'efficacité énergétique du secteur industriel. Le stockage d'énergie à haute température peut jouer un rôle déterminant dans la dissémination de ces pratiques à court et moyen terme.

1.2.2. Le potentiel d'amélioration d'énergie offert par le stockage dans les secteurs de production d'électricité

Dans le secteur de production d'électricité, le stockage d'énergie thermique à haute température pourrait être un moyen de stabiliser l'opération des centrales classiques et d'améliorer, par conséquent, leur rentabilité. Concernant les nouvelles filières, notamment le solaire thermodynamique, le stockage à haute température apparaît comme étant un élément clé pouvant rendre ces filières compétitives dans les 10 ans à venir. Il permettrait de stabiliser la production solaire d'électricité des systèmes connectés au réseau et d'augmenter la disponibilité et le facteur de capacité des systèmes isolés.

³ OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques

⁴ AIE: Agence Internationale de l'Energie (<http://www.iea.org/>)

Les filières classiques

A l'échelle d'un pays, les filières classiques (nucléaire, fossiles, hydroélectricité) sont gérées de façon à satisfaire une demande variable au cours du temps : la demande dite de base est satisfaite généralement par les centrales nucléaires et les centrales à charbon ; entrent ensuite en fonctionnement les centrales à gaz et à pétrole ; l'hydroélectricité n'est dédiée qu'à satisfaire les pointes de la demande. Ce schéma d'opération, nécessaire à satisfaire la courbe de charge nationale (voir figure 1.11), comporte donc un fonctionnement intermittent d'une partie des centrales et entraîne une zone d'opération instable de faible rentabilité (nombre réduit d'heures d'opération à plein régime). Le stockage d'énergie permettrait d'augmenter cette rentabilité en rendant les centrales aveugles aux fluctuations de la demande. Les besoins de stockage se situent à des températures autour de 400°C avec des gaz ou de la vapeur d'eau comme fluides caloporteurs. La figure ci-dessous (jour d'été au Japon) illustre les enjeux d'une stabilisation de l'opération du parc national des centrales classiques.

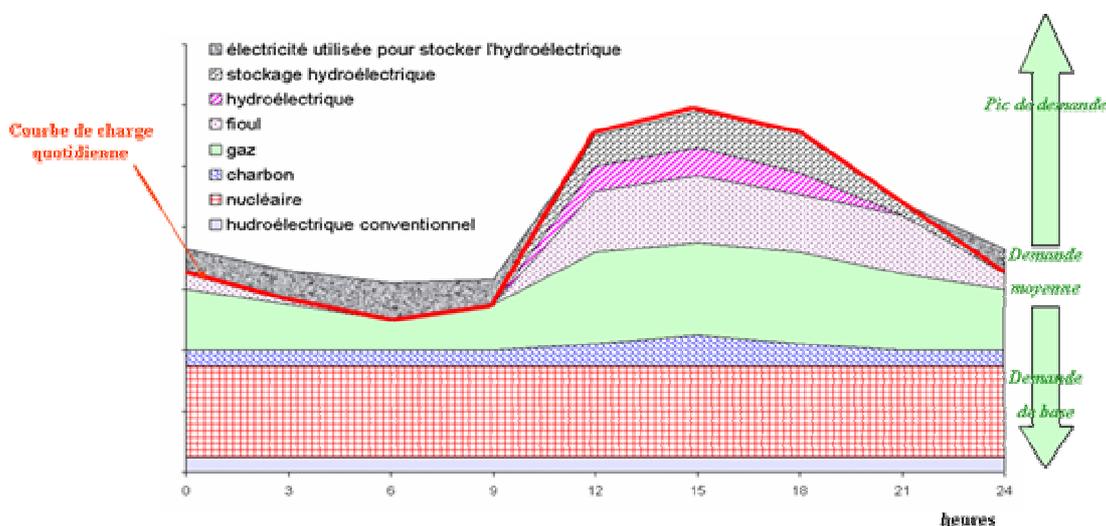


Figure 1.11 : Sources d'énergies utilisées en fonction de la demande sur une journée type au Japon (source TEPCO⁵).

Les nouvelles filières

La conversion de l'énergie solaire en électricité par voie thermodynamique s'appuie typiquement sur trois familles de technologies à concentration : les capteurs cylindro-paraboliques à foyer linéaire, les systèmes à tour avec récepteur central et les paraboles à foyer mobile. Elles se distinguent par leurs puissances, leurs rendements optiques et thermiques et leurs coûts d'investissement et de production. On constate dans tous les cas d'excellents rendements thermiques (rendement du capteur plus récepteur), supérieurs à 70%. La conversion en électricité au moyen de cycles thermodynamiques conventionnels conduit à des rendements en puissance compris entre 20 et 30% selon la taille du groupe et le cycle utilisé. En moyenne annuelle, le rendement net de production d'électricité se situe

⁵ TEPCO: Tokyo Electric Power Company

<http://www.tepco.co.jp/en/corpinfo/overview/pdf-4/35-36-e.pdf>

entre 10 et 20% selon la technologie mise en œuvre. Quand au coût de production d'électricité, il se trouve aujourd'hui dans la fourchette de 0.16 à 0.28 €/kWh. Quelques innovations et le développement du marché doivent rendre ces technologies compétitives dans un avenir proche [7] :

- *L'innovation.* Les efforts d'innovation prévus au niveau des concentrateurs, des récepteurs et des systèmes de stockage offrent de forts potentiels de réduction des coûts de production d'électricité (0.11 à 0.15 €/kWh à l'horizon 2015). En particulier, les dispositifs de stockage d'énergie thermique vont permettre de stabiliser la production (stockage tampon voisin de ½ heure), de la décaler en temps (stockage de quelques heures) ou encore d'élargir la période de production l'électricité avec de meilleurs rendements de conversion solaire/électrique. La durée de fonctionnement des centrales par rapport aux heures d'ensoleillement disponible est typiquement de 20% sans stockage et de 30-50% avec stockage. Selon la technologie mise en œuvre, les températures de stockage se situent dans la fourchette de 200 à 400°C (cylindro-paraboles) ou au dessus de 600°C (centrales à tour).
- *Le développement du marché.* Les politiques incitatives en faveur des centrales solaires thermodynamiques adoptées en Espagne et dans quelques états des USA (Californie, Arizona, Nevada) ouvrent des perspectives pour des centrales industrielles de pénétrer le marché de l'électricité. Une vingtaine de projets de centrales 100% solaire ou hybrides sont actuellement à l'étude dans le monde ; elles représentent une capacité solaire de production de 2000 MWe dont les trois-quarts seront produits en Espagne et aux USA. Ces projets font largement appel à des investissements privés et sont portés par des groupements industriels investisseurs, constructeurs, assembleurs et exploitants. Les projets de centrales dans les pays en développement (Inde, Algérie, Maroc) bénéficient de fonds d'aide au développement de la Banque Mondiale. Si le développement du marché se confirme (5000 MWe en 2015), le coût de l'électricité solaire thermodynamique se situera alors entre 0.06 et 0.073 €/kWh et rendra ces filières tout à fait compétitives

La cogénération

L'OCDE estime que la cogénération est l'une des technologies les plus efficaces pour un usage rationnel de l'énergie. En effet, les centrales de cogénération peuvent atteindre un rendement de 80-85%, à condition qu'elles soient situées à proximité des lieux d'utilisation et que la chaleur «résiduelle» soit récupérée et valorisée. La cogénération n'est pas une nouveauté, on la trouve dans les entreprises industrielles de tous les pays de l'OCDE. Par ailleurs, une étude américano-européenne aboutit à la conclusion que la cogénération est la forme la moins chère de génération d'énergie électrique. Cependant, elle satisfait seulement 7% environ de la demande totale d'électricité de l'UE. Selon la COGEN⁶ Europe, ce désintéressement européen est lié à la structure centralisée du secteur énergétique en Europe. Un regain d'intérêt est néanmoins apparu à travers les piles à combustible, qui représentent aujourd'hui une solution d'avenir en matière d'énergie. Depuis 2003 la CE a lancé plusieurs programmes R&D qui visent au développement de l'hydrogène et des piles à

⁶ COGEN : The European Association for the Promotion of Cogeneration (<http://www.cogen.org/>)

combustible. En France, les pouvoirs publics sont devenus sensibles au développement de cette technologie. Là encore, quelques innovations sont nécessaires pour rendre cette technologie plus compétitive. Dans le cadre de l'Annexe 19 de l'AIE, il est mentionné que l'insertion d'un système de stockage dans un procédé de cogénération pourrait notamment optimiser les unités existantes en découplant la production d'électricité et de chaleur. Cette production de chaleur pourrait alors être produite à différents niveaux de température et de puissance ainsi qu'à différents moments.

1.3. DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LE STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE

Malgré les enjeux énergétiques du stockage d'énergie thermique à haute température (SETHT), rares sont les exemples d'applications industrielles existants. L'obstacle principal à l'utilisation massive des SETHT est de nature économique. Les coûts d'investissement des technologies SETHT existantes restent élevés et entraînent des systèmes de faible rentabilité. Les besoins de recherche identifiés pour réduire ces coûts sont, par ordre de priorité :

- la recherche de matériaux à bas prix et longue durée, avec des propriétés thermophysiques améliorées;
- le développement d'échangeurs et d'architectures de stockage efficaces; et
- le développement de stratégies d'intégration et d'opération performantes par type d'application.

Il faut noter que, de part les applications visées, le stockage d'énergie à haute température (>120°C) impose des contraintes différentes et plus restrictives que le stockage à basse température. En effet, outre les plages de températures, les procédés en aval sont souvent exigeants en termes de conditions d'opération (température et pression) et de puissance. Ainsi, les efforts de développement dans le domaine des matériaux s'orientent vers la recherche de :

1. matériaux (voire réactions) à haute densité énergétique, permettant la conception de systèmes de stockage compacts ;
2. matériaux permettant le stockage de énergie avec des variations faibles de température autour de la température d'opération des procédés visés ;
3. matériaux à conductivité thermique élevée, fournissant des puissances de charge et de décharge significatives ;
4. matériaux induisant des faibles coûts d'investissement.

Nous présentons ci-dessous les grands principes de stockage d'énergie thermique en faisant ressortir les avantages des uns et des autres et en décrivant brièvement les idées émergentes liées à ses principes. Nous parlerons ensuite de matériaux à changement de phase, car nous allons privilégier le principe de stockage par chaleur latente face à la voie thermochimique, encore peu développée, et face au stockage par chaleur sensible, qui s'adapte mal aux contraintes de densité énergétique et de température souvent imposées par les applications industrielles. Enfin, nous présentons brièvement

les matériaux composites graphite/sel qui ont été développés dans le cadre des projets de recherche DISTOR et HTP-STOCK (voir introduction) et qui constituent l'objet d'étude de cette thèse.

1.3.1. Principes de stockage de l'énergie thermique

Les principes de stockage d'énergie thermique connus des nos jours sont au nombre de trois (voir figure 1.12) : le stockage par chaleur sensible, le stockage par chaleur latente et le stockage thermochimique.

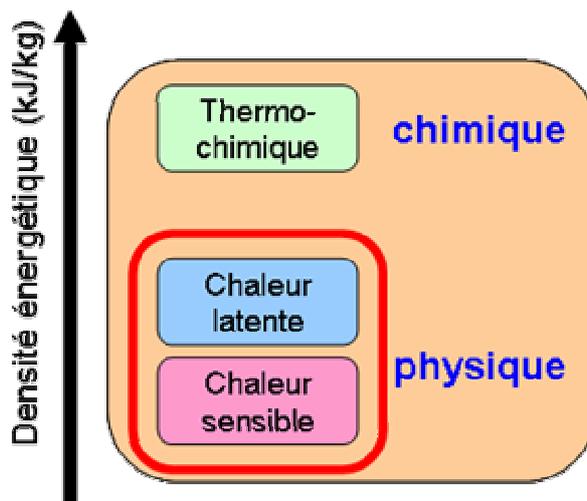


Figure 1.12 : Densité énergétique en fonction du principe de stockage.

Le stockage par chaleur sensible consiste à mettre en contact un corps à haute température (ex. : fluide caloporteur) avec le milieu, fluide ou solide, support du stockage et qui se trouve à température plus basse. Le résultat de cette opération est l'augmentation de la température du milieu stockant. Huiles synthétiques, vapeur d'eau sous pression, sels fondus sans changement de phase, céramiques et béton sont les milieux généralement utilisés pour stocker de l'énergie thermique à haute température.

Le stockage par chaleur latente est lié au changement d'état des corps : solide-liquide, solide-gaz, liquide-gaz ou encore solide-solide (polymorphisme). Ces transformations se produisent généralement à température et pression constantes (pour les corps purs) et mettent en jeu des quantités d'énergie thermique considérables (> 100 kJ/kg). Par rapport au stockage par chaleur sensible, le stockage par chaleur latente permet de stocker de plus grandes quantités d'énergie avec des masses et des variations de température bien plus faibles. On peut s'attendre toutefois à ce qu'il demande une technologie plus élaborée. A haute température, les matériaux à changement de phase le plus couramment utilisés sont les métaux et les sels (transformations liquide-solide).

Le stockage thermochimique repose sur l'utilisation d'une réaction chimique endothermique. En fournissant de l'énergie, on déplace l'équilibre de la réaction vers la droite et par contact avec une

source à température plus basse, on le déplace vers la gauche en libérant l'énergie de réaction. Les enthalpies de réaction sont relativement importantes ($> 100 \text{ KJ/mol}$), mais le déplacement d'équilibre est généralement insuffisant. C'est pourquoi ce type de stockage est resté pendant longtemps au stade du laboratoire. Il faut néanmoins signaler que cet état de faits pourrait changer dans les années à venir grâce aux travaux relatifs aux réactions chimiques de sorption solide-gaz en cours [8, 9].

Comme nous l'avons déjà signalé, nous allons privilégier le principe de stockage par chaleur latente face à la voie thermochimique, encore peu développée, et face au stockage par chaleur sensible, qui s'adaptent mal aux contraintes de densité énergétique et de température souvent imposées par les applications industrielles.

1.3.2. Les matériaux à changement de phase

Le principe de stockage d'énergie thermique par chaleur latente a été largement étudié et exploité pour des applications à basse température ($< 120^\circ\text{C}$) dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'électronique. Les Annexes 10 et 17 du programme ECES⁷ de l'AIE en donnent la preuve et montrent l'Europe et le Japon comme étant les leaders R&D dans le domaine. Les premiers matériaux à changement de phase (MCP) utilisés ont été les sels hydratés, vite éliminés de la course compte tenu des problèmes de corrosion, de surfusion et de ségrégation. Se sont développés ensuite des matériaux organiques à changement de phase solide-liquide, tels que les paraffines et les acides gras. La recherche est aujourd'hui centrée sur des matériaux à changement de phase solide-solide (cf. [10, 11]), qui auraient l'avantage d'éliminer les problèmes d'encapsulation propres aux MCP solide-liquide.

L'intérêt pour le stockage d'énergie à haute température est plus tardif. Ce n'est que très récemment que l'on voit apparaître des projets de recherche dans le cadre des PCRD européens (DISTOR) et dans le programme ECES de l'AIE (Annexe 19), ainsi qu'au niveau national (HTP-STOCK). On y voit émerger des idées et des développements intéressants concernant des matériaux et des réactions adaptés aux contraintes imposées par le stockage à haute température.

Trois catégories de matériaux peuvent être envisagés pour le stockage par chaleur latente à haute température :

- Les composés organiques ayant une température de fusion entre 200°C et 400°C sont relativement peu nombreux (ex. : l'antracène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) fond à 217°C avec une enthalpie de fusion de 162 J/g , l'acide p-nitrobenzoïque ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$) fond à 239°C avec une enthalpie de fusion de 221 J/g , ...). D'une manière générale, ces produits sont des corps inflammables, avec des pressions de vapeur importantes, des points d'éclair relativement bas, des conductivités thermiques faibles ($\sim 0.1 \text{ W/m/K}$) et ils sont chimiquement instables. Malgré leurs

⁷ ECES : Energy Conversion through Energy Storage (<http://www.iea-eces.org/annexes/completed-annexes.html>)

chaleurs latentes élevées, tous les inconvénients énumérés précédemment en font de mauvais candidats pour le stockage d'énergie à haute température.

- Les métaux et leurs alliages possèdent de faibles enthalpies de fusion par unité de masse (~50 J/g), mais des fortes chaleurs de fusion par unité de volume puisque les masses volumiques des métaux sont très élevées (~10000 kg/m³). Ils se caractérisent également par des conductivités thermiques élevées, des faibles chaleurs spécifiques, des pressions de vapeur négligeables et une grande stabilité thermique (sauf si corrosion). Malgré ces caractéristiques intéressantes, le prix élevé des métaux peut rendre rédhibitoire leur utilisation comme milieu support de stockage.
- La variété de sels et des mélanges de sels potentiellement utilisables pour le SETHT est extrême. La figure 1.13 donne un aperçu des familles de sels disponibles selon la plage de température de stockage envisagée. Elle montre également qu'il existe une bonne corrélation entre la température de fusion et la densité énergétique correspondante (kJ/kg ou MJ/m³), qui augmente significativement avec la température de fusion. Les densités énergétiques sont pour la plupart supérieures à 200 MJ/m³, pouvant prendre des valeurs d'environ 2000 MJ/m³ pour des températures proches de 1000°C. Par ailleurs (voir figure 1.21 et [12]), les prix des sels commerciaux se situent souvent sous la barre de 0.015 €/kJ. Par contre, la conductivité thermique des sels est en général assez faible (~0.4 à 2 W/m/K selon les familles de sels [12]).

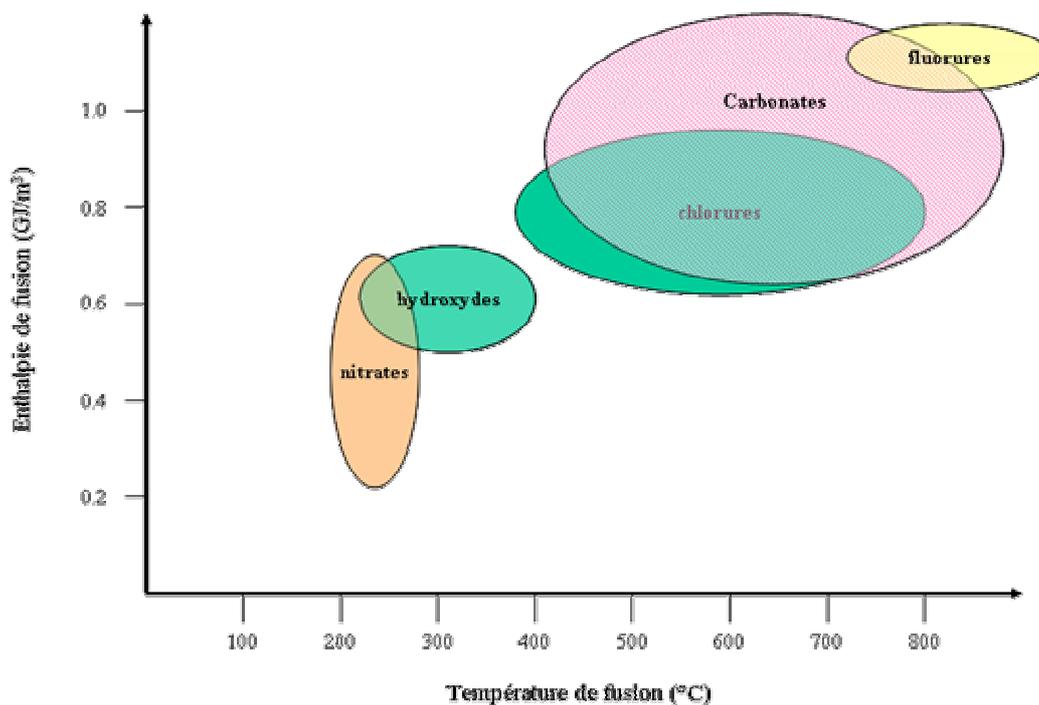


Figure 1.13 : Famille de sels en fonction de leurs températures de fusion et leurs capacités (source [13]).

Parmi les catégories de matériaux à changement de phase ci-dessus, aussi bien les métaux que les sels offrent des possibilités intéressantes vis-à-vis du stockage à haute température, avec des densités énergétiques par unité de volume de même ordre de grandeur. Face aux sels, les métaux

ont l'avantage de leur forte conductivité thermique ; par contre, ils sont beaucoup plus chers. Sachant que l'abaissement du coût d'investissement est une contrainte forte pour le développement des technologies de stockage à haute température, le développement de matériaux à base de sels avec des propriétés de transfert améliorées pourrait prendre le devant de la scène à court et moyen terme.

1.3.3. Les nouveaux matériaux composites graphite/sel

A basse température, plusieurs possibilités d'amélioration des propriétés thermiques des matériaux à changement de phase (MCP) ont été proposées et testées par le passé. En utilisant des supports métalliques comme des additifs en aluminium ou en cuivre [14, 15, 16], des mousses métalliques [17, 18] ou des systèmes d'ailettes [14, 18, 19, 20, 21], il a été démontré que le temps de charge ou de décharge du système de stockage utilisant ce type de matériaux était significativement réduit. Cependant l'utilisation de matériaux métalliques augmente la masse et le coût du système de stockage. De plus des problèmes de corrosion peuvent apparaître avec l'utilisation de sels comme MCP. Les cires de paraffine incorporées dans des structures poreuses, comme les catalyseurs siliceux [22] ou le charbon actif [23], sont des alternatives intéressantes car elles possèdent de faibles densités. Toutefois, une attention particulière doit être apportée à la taille moyenne des pores du support : si elle est trop petite alors la capacité de stockage sera réduite significativement, si elle est trop large alors les forces capillaires seront trop faibles pour retenir la cire liquide. D'autres auteurs ont proposé des techniques d'amélioration de conductivité basées sur l'ajout de graphite [24, 25] et des mousses de graphite saturé en MCP [26, 27, 28]. Le graphite ayant une bonne compatibilité avec les MCP car il résiste à la corrosion et aux attaques chimiques. De plus la conductivité thermique des particules de graphite est extrêmement élevée et leur densité est faible par rapport à celle des métaux. Plus récemment, les fibres de carbone [29, 30] et nanofibres [31, 32, 33] ont prouvé leurs efficacités pour augmenter les propriétés de transfert des MPC à basse température.

A haute température, l'amélioration des propriétés de transferts des sels (augmentation de la conductivité thermique) par l'ajout de graphite est l'objet des projets DISTOR et HTP-STOCK. Plusieurs sources de graphite ont été considérées (graphite naturel, graphite synthétique, graphite naturel expansé, graphite naturel expansé re-broyé) et plusieurs voies d'élaboration des composites graphite/sel ont été mises au point (figure 1.14): a) dispersion du graphite dans du sel fondu ; b) fusion d'un mélange à froid de particules de graphite et du sel en poudre ; c) compression uniaxiale à froid d'un mélange de graphite naturel expansé et de sel; et d) compression isostatique à froid d'un mélange de particules de graphite et de sel. Une description plus détaillée de ces techniques est fournie dans le chapitre 2.

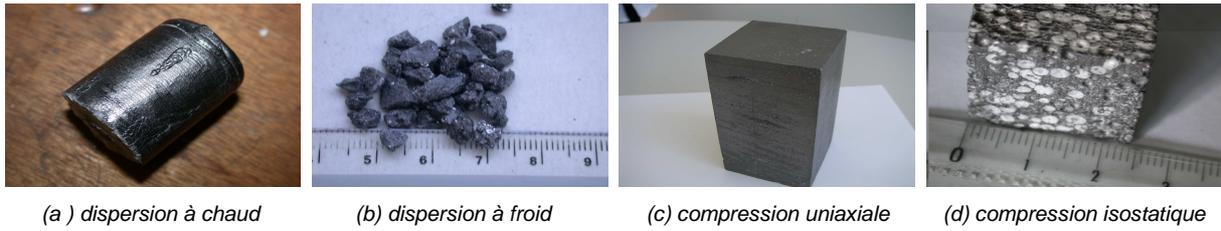


Figure 1.14 : Exemples de matériaux composites graphite/sel élaborés dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK.

Les travaux d'Acem [34] et de Pincemin [35] ont montré le gain en termes de conductivité thermique apporté par le graphite. La figure 1.15 présente l'évolution de la conductivité des matériaux préparés par dispersion en fonction de la quantité de graphite ajouté et de la taille des particules. Dans la figure 1.16 sont représentées les valeurs de conductivité thermique axiale et radiale des matériaux obtenus par compression uniaxiale avec des pourcentages en masse de graphite allant de 0 à 30%, ce qui correspond à des densités apparentes de la matrice de GNE comprises entre 0 et 600 kg/m³. Enfin, dans la figure 1.17 on peut constater l'effet de la température sur la conductivité thermique des matériaux graphite/sel.

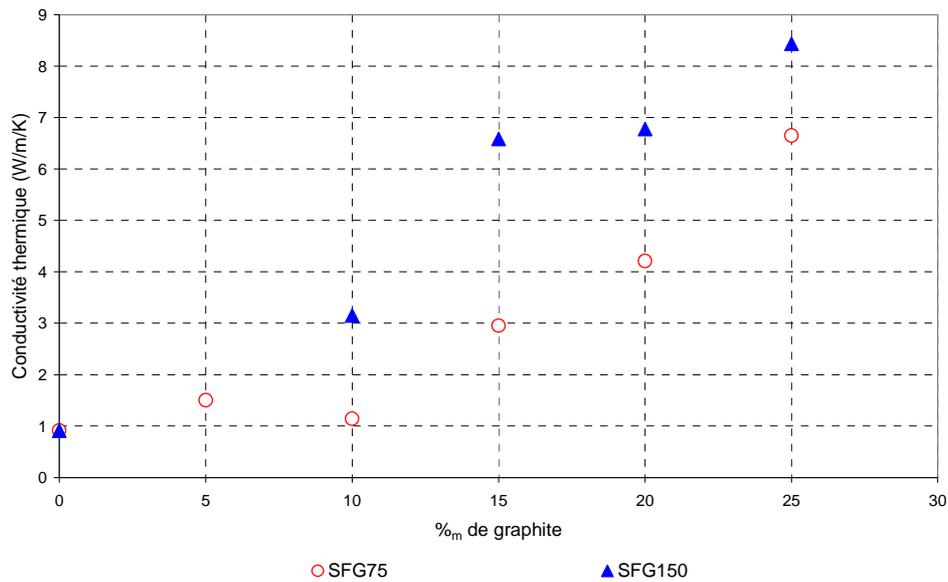


Figure 1.15 . Matériaux obtenus par dispersion : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité et de la taille des particules de graphite ajouté [34].

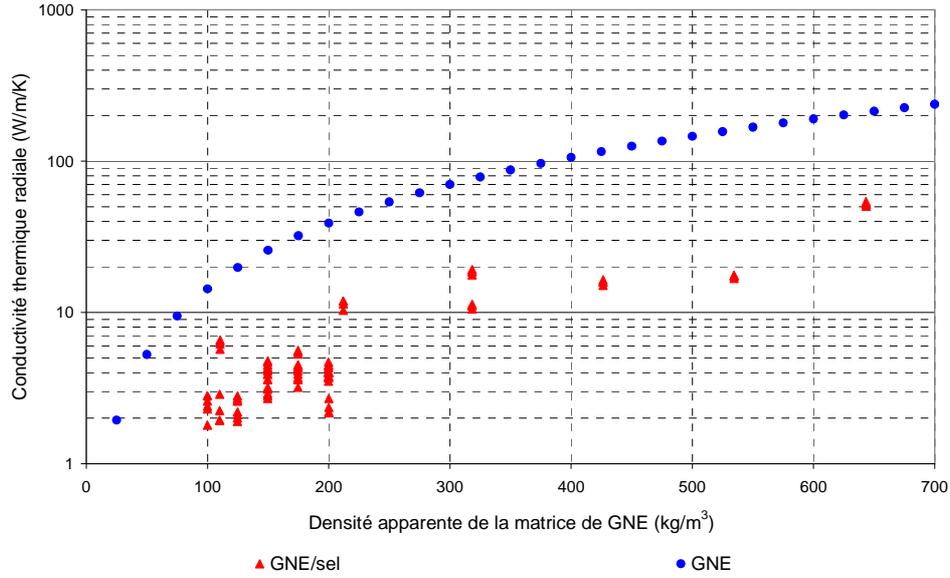


Figure 1.16 : Matériaux obtenus par compression uniaxiale : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la densité apparente de la matrice de GNE [34].

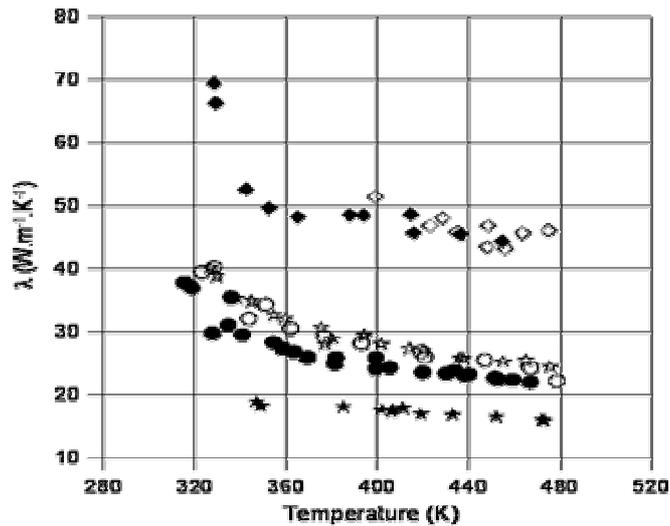


Figure 1.17. Effet de la température sur la conductivité thermique des composites obtenus par compression uniaxiale (points en bas) et isostatique (points en haut) avec 20%*m* de graphite [35].

On notera que l'élaboration par compression à froid (uniaxiale ou isostatique) est plus efficace que la dispersion comme méthode d'amélioration des transferts thermiques. Pour 20% en masse de graphite, on obtient des valeurs de conductivité thermique d'environ 7, 25 et 50 W/m/K selon que le composite est issu des méthodes de dispersion, de compression uniaxiale ou de compression isostatique, respectivement.

1.4. L'INTERET DES NOUVEAUX MATERIAUX GRAPHITE/SEL

Nous allons montrer dans cette section les avantages des matériaux composites graphite/sel en simulant la charge/décharge d'un système de stockage de type échangeur à tubes avec de la vapeur d'eau saturée comme fluide caloporteur. On notera que le choix de la vapeur saturée comme fluide de travail constitue un cadre particulièrement favorable à l'exploitation du principe de stockage par chaleur latente. En effet, la charge/décharge du système de stockage se fait par condensation/évaporation de l'eau à température constante. Il suffit alors de choisir un MCP dont la température de fusion soit proche de celle de condensation/évaporation à la pression de travail pour profiter au maximum de la densité énergétique élevée des transitions de phase.

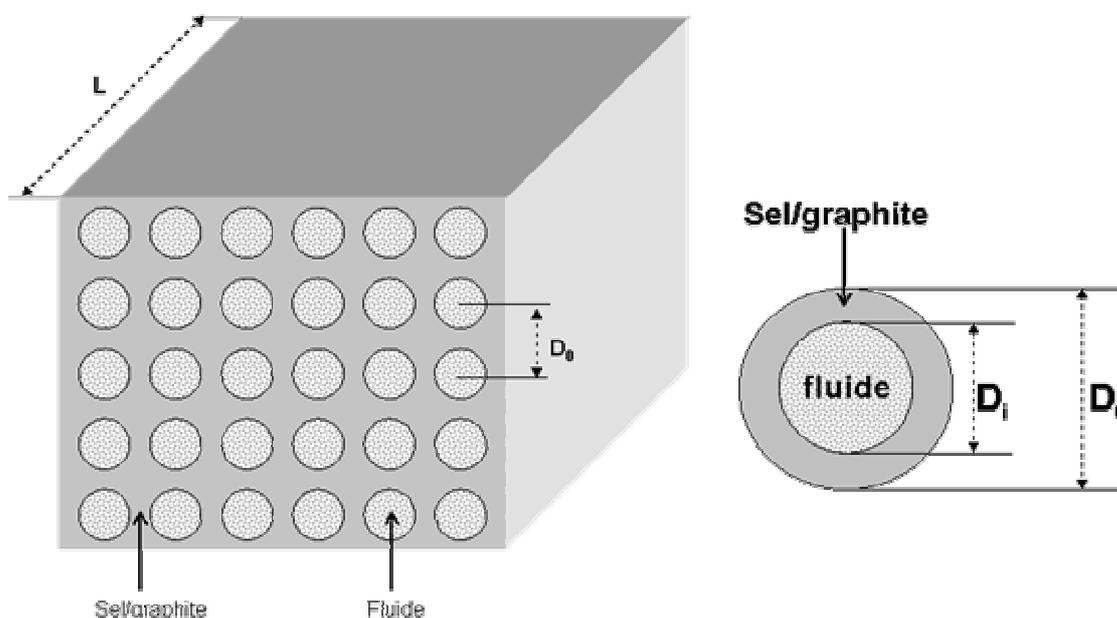


Figure 1.18 : Schéma du système de stockage.

Le mode de stockage envisagé repose donc sur le transfert d'énergie par changement de phase entre un fluide caloporteur (ex : eau/vapeur) et un matériau support de stockage (solide/liquide). Ainsi en mode de charge, la vapeur saturée produite par le procédé en aval est envoyée au système de stockage où elle condense, l'énergie de condensation étant transférée vers le MCP qui passe à son tour de l'état solide à l'état liquide. Une configuration du système de stockage en blocs parallèles permet de décider, en fonction de la quantité de vapeur produite, du nombre de blocs à utiliser. Le débit massique par bloc peut alors être optimisé et rendu indépendant des fluctuations de la production/demande. En mode de décharge, l'eau liquide en provenance de l'application (ex : block de puissance) est transformée en vapeur lors de son passage par le système de stockage. L'énergie requise pour ce faire est apportée par le MCP qui subit cette fois-ci une transformation de l'état liquide à l'état solide.

Le modèle de transfert permettant de simuler la charge/décharge d'un tel système de stockage , proposé par Morisson & al. [36], est présenté dans l'annexe 1. La section suivante introduit la méthode de dimensionnement employée par la suite et explicite les conditions opératoires du système et les propriétés des matériaux graphite/sel utilisés. Dans la dernière section, les résultats des simulations effectuées sont montrés et discutés en mettant l'accent sur les réductions des coûts d'investissement qui découlent de l'utilisation de MCP à propriétés thermiques améliorés.

1.4.1. Méthode de calcul et données du problème

On définit la capacité de stockage d'énergie et la puissance moyenne du système de stockage par :

$$Q_{max} = \pi(r_o^2 - r_i^2)NL_{tubes} \rho \Delta h_f \quad (1.1)$$

$$P_{moyenne} = \frac{Q_{max}}{t_{charge}} \quad (1.2)$$

où L_{tubes} représente la longueur des tubes, N est le nombre de tubes et t_{charge} le temps de charge. Pour un MCP et une pression de travail donnés, le problème de conception consiste à déterminer les paramètres géométriques (D_o , D_i , L , N) et de fonctionnement (\dot{m}) qui permettent de charger complètement le système en un temps t_{charge} préfixé. Autrement dit on cherche (D_o , D_i , L , N) permettant de satisfaire la contrainte suivante :

$$Q(t_{charge}) = Q_{max} = \pi(r_m^2(t_{charge}) - r_i^2)L_{tubes} \rho \Delta h_f \quad (1.3)$$

- Choix du diamètre interne r_i . Les analyses effectuées par RADY et al. [37] ont montré que pour des valeurs de diamètre supérieur ou égal à 2 cm les pertes de charge ne diminuaient plus significativement.
- La distance entre les tubes r_e est calculée à partir de l'équation 1.9 (cf. annexe 1) : $D_o = 2r_m(t_{charge})$.
- On estime, à partir de l'équation 1.1, la longueur totale des tubes L_{tubes} .
- La masse de sel requise est alors : $M_{sel} = Q_{max} / \Delta h_f$.
- La masse de graphite est donnée par : $M_{graphite} = \frac{xM_{sel}}{1-x}$, où x est le pourcentage massique de graphite contenu dans le matériau composite considéré.
- Le coût d'investissement relatif au sel, au graphite et aux tubes est donné par : $C = M_{sel}P_{sel} + M_{graphite}P_{graphite} + L_{tubes}P_{tubes}$, où P représente les prix des différents matériaux.

Concernant les propriétés physiques du MCP et les prix, nous allons tenir compte des données et des observations suivantes :

- ✓ Les valeurs de masse volumique et de chaleur massique des sels et du graphite qui seront utilisées sont données dans le Tableau 1.2.
- ✓ Les mesures de conductivité thermique des composites obtenues dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK, montrent qu'il est possible de multiplier par 20-40 la conductivité thermique du sel (~ 0.9 W/m/K) avec des proportions de graphite de l'ordre de 20% en masse (cf. section 1.3.3). La figure 1.23 propose deux approximations polynomiales pour représenter l'évolution de la conductivité thermique des matériaux graphite/sel avec la quantité de graphite ajoutée. La ligne en continue correspondrait au cas le plus favorable (matériaux obtenus par compression) tandis que la ligne en pointillé décrirait le cas le moins favorable (matériaux obtenus par dispersion). La quantité de graphite étant fixée, nous calculerons la conductivité thermique du composite à l'aide de ces approximations.
- ✓ Comme le montrent les figures 1.19 et 1.20, il existe une bonne corrélation entre la température de fusion des MCP (température de stockage) et la densité énergétique (chaleur latente) correspondante L_{sel} (kJ/kg ou MJ/m³). Celle-ci sera alors calculée à partir des polynômes de corrélation « Température de fusion – Densité énergétique » qui sont donnés dans ces figures.
- ✓ L'ajout de graphite entraîne inévitablement une légère diminution de la densité énergétique par rapport à celle du sel seul. L'enthalpie de changement de phase du composite est calculée par : $\Delta h_f = (1 - w) \Delta h_{f, sel}$ (kJ/kg), où w représente le pourcentage en masse de graphite dans le composite et $\Delta h_{f, sel}$ l'enthalpie de changement de phase du sel. La figure 1.20 montre l'évolution de Δh_f en fonction de la température pour trois valeurs de w .
- ✓ Les prix des sels se situent pour la plus part sous la barre de 0.015 €/kJ. Les corrélations « prix des sels – densité énergétique » (figure 1.22) ou « prix des sels – température de fusion » (figure 1.21) sont relativement faibles. On remarque que les prix des sels les plus élevés sont ceux dont la température de fusion est basse (<200°C) et/ou la densité énergétique est faible (<500 MJ/m³). Nous retenons deux cas de figure par la suite : un cas favorable, avec un prix des sels de 0.01 €/kJ, et un cas défavorable avec un prix de 0.1 €/kJ.

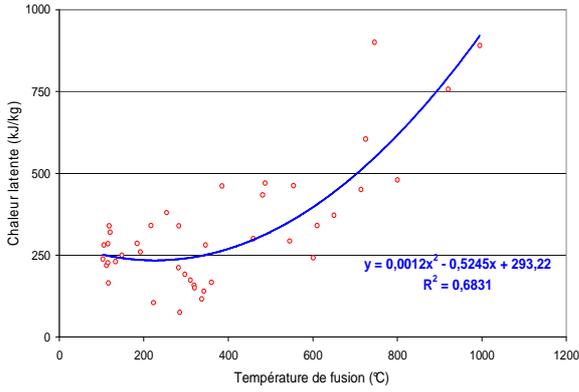


Figure 1.19 : Densité énergétique des sels (kJ/kg) en fonction de leurs températures de fusion.

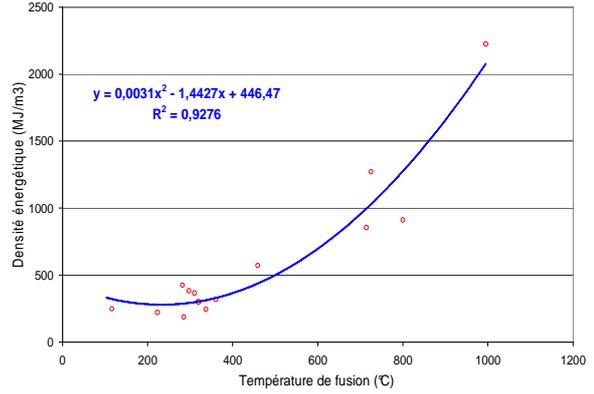


Figure 1.20 : Densité énergétique des sels (MJ/m³) en fonction de leurs températures de fusion.

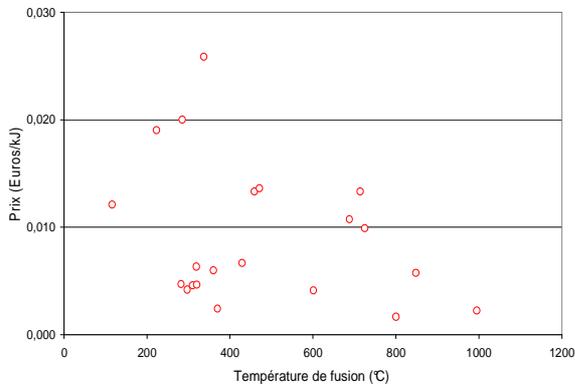


Figure 1.21 : Prix des sels en fonction de leurs températures de fusion.

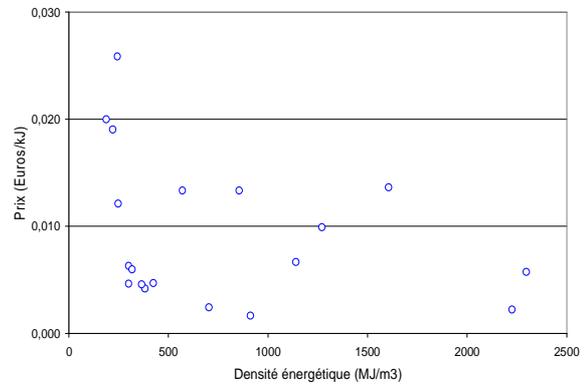


Figure 1.22 : Prix des sels en fonction de leurs densités énergétiques.

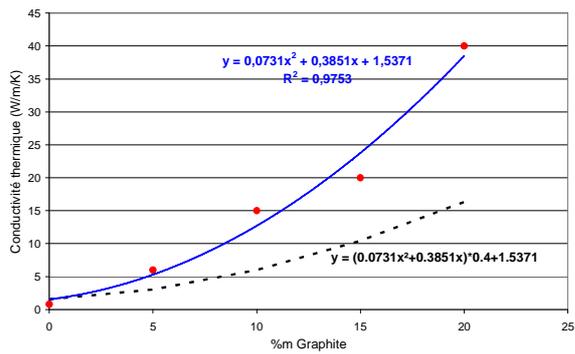


Figure 1.23 : Conductivité thermique des composites sel/graphite.

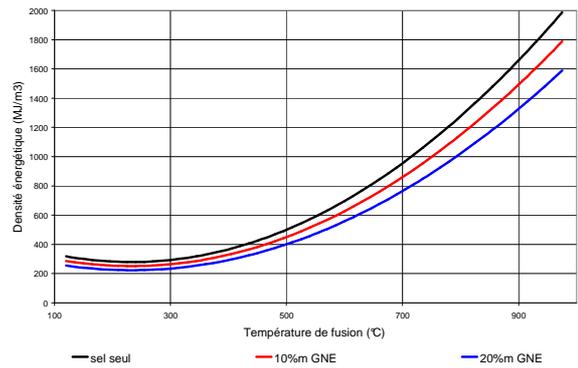


Figure 1.24 : Evolution de la densité énergétique des composites en fonction de la température de fusion.

	Propriétés du sel	Propriétés du graphite
Masse volumique (kg/m ³)	1822	712
Chaleur spécifique (J/kg/K)	2220	2220

Tableau 1.2 : Masse volumique et chaleur massique du sel et du graphite.

Le fluide caloporteur considéré est un mélange liquide/vapeur. Nous allons considérer 3 valeurs de capacité de stockage différentes : 20, 100 et 500 kWh, ainsi que deux temps de charge/décharge : 2 et 8 heures. Nous allons balayer également la plage de température de stockage allant de 200 à 800 °C par tranches de 200°C, avec deux scénarii de conductivité thermique : faible et forte, comme indiqué précédemment. Pour les prix du sel nous allons étudier les deux cas déjà mentionnés : 0.01 €/kJ et 0.1 €/kJ, le prix du graphite est de 6 €/kg et celui des tubes en acier inoxydable 316L est de 25€/m. On suppose le système fonctionnant à ±10°C autour des températures de fusion considérées.

1.4.2. Impact des nouveaux matériaux graphite/sel sur les coûts d'investissement

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des combinaisons « capacité de stockage / temps de charge / température de travail » qui ont été analysées.

Capacité de stockage Q (kWh)	Temps de charge t_{charge} (h)	Température de changement de phase (°C)
20	2	200 - 800
	8	200 - 800
100	2	200 - 800
	8	200 - 800
500	2	200 - 800
	8	200 - 800

La figure 1.25 présente l'évolution du rapport entre la longueur des tubes de l'échangeur et la capacité de stockage en fonction du pourcentage massique de graphite et de la température de fonctionnement pour deux temps de charge différents (2h à gauche et 8h à droite). On constate une diminution significative des dimensions de l'échangeur quand on augmente la quantité de graphite dans le matériau composite. Cet effet est d'autant plus important que la température de travail est basse et que le temps de stockage est court.

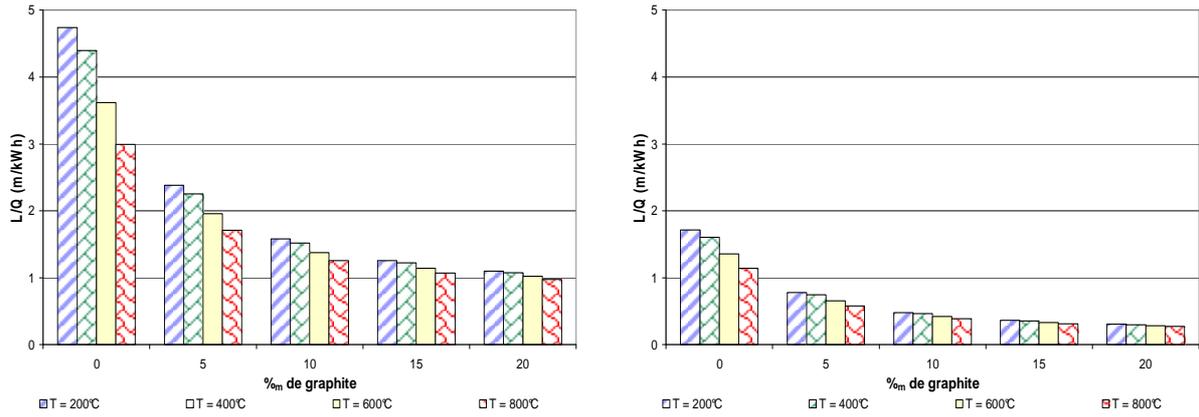


Figure 1.25 : Dimensions de l'échangeur dans le cas le plus favorable (prix de sel faible et conductivité thermique élevée) en fonction de la température de travail et de la quantité de graphite dans le cas d'une unité 100 kWh et un temps de charge de deux heures (à droite) et de huit heures (à gauche).

La figure 1.26 présente l'influence de la quantité de graphite sur le volume du système de stockage (MCP et tubes) en fonction de la température de fonctionnement et du temps de charge. On observe une augmentation légère et progressive du volume total du système de stockage quand la proportion de graphite augmente. On notera néanmoins que la diminution de la densité énergétique induite par l'ajout de graphite est compensée par la diminution du volume de l'échangeur.

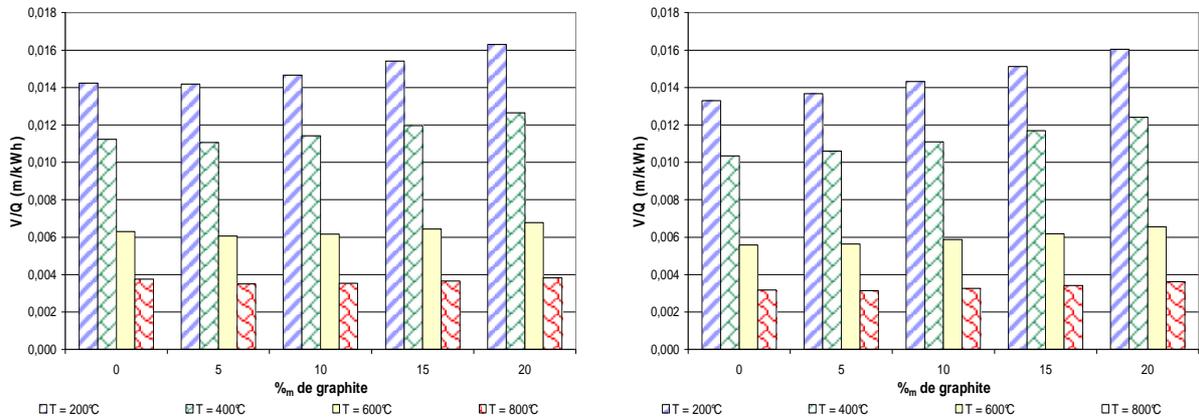


Figure 1.26 : Dimensions du système de stockage dans le cas le plus favorable (prix bas et conductivité thermique élevée) en fonction de la température de travail et de la quantité de graphite dans le cas d'une unité 100 kWh et un temps de charge de deux heures (à droite) et de huit heures (à gauche).

La figure 1.27 donne l'évolution de la longueur de l'échangeur (à gauche) et du volume du système de stockage (à droite) en fonction du pourcentage massique et du niveau de conductivité du graphite. La valeur de la conductivité thermique a un impact significatif sur la longueur des tubes de l'échangeur (figure 1.27 à gauche) : on remarque une réduction de l'ordre de 20% quand on se place dans un scénario de conductivité thermique élevée (matériaux obtenus par compression) par rapport à celui de

conductivité faible (matériaux obtenus par dispersion). En termes de volume, aucune différence n'est à remarquer (figure 1.27 à droite).

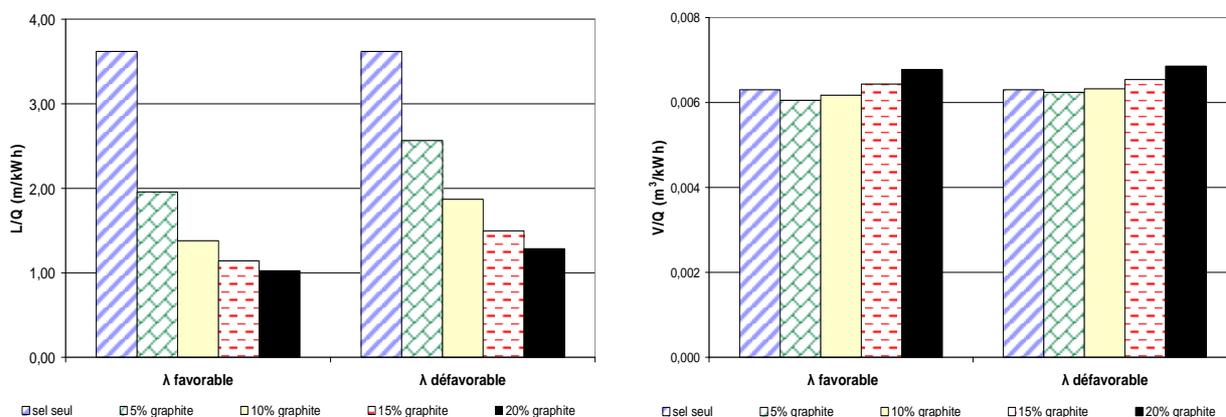


Figure 1.27 : Dimensions de l'échangeur (gauche) et du système de stockage (droite) en fonction de la conductivité thermique des composites et du pourcentage de graphite pour une capacité de 100kWh, un temps de charge de deux heures et une température de travail de 600°C.

La figure 1.28 montre l'évolution de la réduction de coût d'investissement en fonction de la quantité de graphite, de la température de fonctionnement d'une unité de 100 kWh pour deux temps de charge/décharge différents (2h à gauche et 8h à droite). Cette figure montre que :

- pour le cas le plus favorable (conductivité thermique élevé et prix des sels bas), la réduction de coût d'investissement peut atteindre 40%.
- Pour le cas le moins favorable (conductivité thermique basse et prix des sels élevés), la réduction atteint 12% dans le meilleur des cas.
- Notons, que l'ajout d'une trop grande quantité de graphite peut aboutir à une augmentation du prix d'investissement (cas des basses températures avec une forte concentration en graphite).

Pour des temps de charge/décharge de deux heures (forte puissance), on observe l'existence d'un optimum de réduction des coûts qui coïncide avec une quantité de graphite de 8% en masse (ce qui correspond à une conductivité thermique de l'ordre de 7 à 10 W/m/K) pour des températures de fonctionnement inférieures à 400°C et 15%_m ($\lambda \approx 15$ à 20 W/m/K) pour des températures de fonctionnement comprises entre 400 et 800°C. Pour des temps de charge/décharge longs (huit heures), l'optimum de réduction de coût correspond à une quantité de graphite de 5%_m ($\lambda \approx 5$ W/m/K) pour des températures de fonctionnement inférieures à 400°C et 8%_m ($\lambda \approx 7$ à 10 W/m/K) pour des températures de fonctionnement comprises entre 400 et 800°C. Ces conclusions sont valables quelle que soit la capacité du système de stockage.

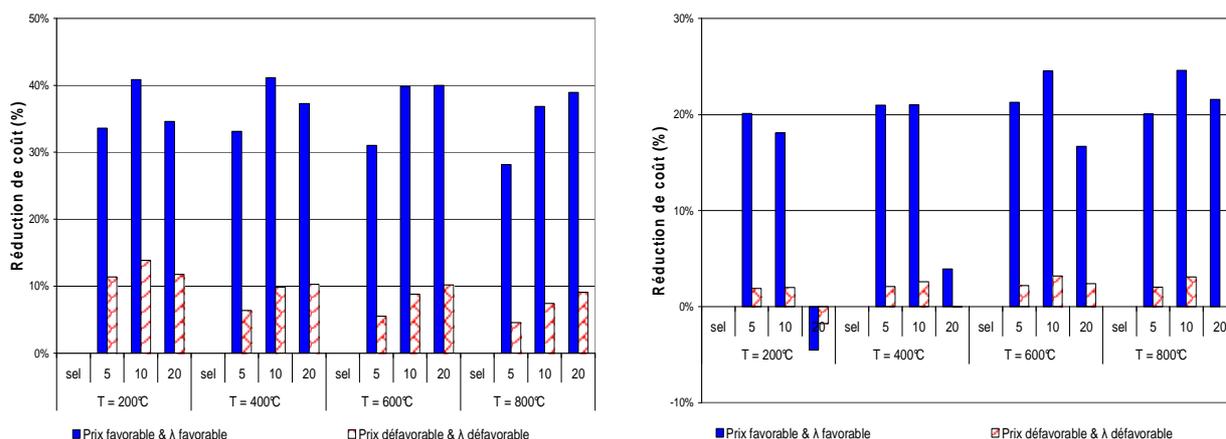


Figure 1.28 : Réduction de coût de l'unité de stockage en fonction de la quantité de graphite, de la température de fonctionnement pour une unité de 100 kWh et pour un temps de charge de deux heures (à gauche) et de huit heures (à droite).

Des pourcentages en masse de graphite faibles (~10 à 15%) permettent une diminution significative de la longueur totale de tubes du systèmes de stockage, aboutissant à un optimum en termes de coûts d'investissement quelles que soient la capacité du système et la nature des sels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. COMBARNOUS, A PRIEUR, Les consommations d'énergie dans le monde : une méthode robuste de prévision de leur évolution à moyen terme ; premières conséquences, C. R. Geoscience 335, 943–950, (2003).
- [2] JP.REVOL, Regard d'un physicien sur le problème de l'énergie, Présentation lors de l'inauguration de l'Institut Energie et Systèmes Electriques, (2002).
- [3] Livre vert, vers une stratégie Européenne de sécurité d'approvisionnement énergétique, Commission Européenne, (2000).
- [4] R. TAMME, Optimised industrial process heat and power generation with thermal energy storage, 2nd ECES Meeting, Annex 19 of IAE, Stockholm, (2006).
- [5] P. W. BACH, Improving heat process economy: heat transport, Annex 18, Agence Internationale de l'Energie, (2005).
- [6] Energy cascading combined with thermal energy storage in industry. 6th framework programme for research, European Commission.
- [7] IEA, The concentrating solar power global market initiative, SolarPaces, Rapport annuel (2004).

- [8] F. SETTERWALL, V. MARTIN, Chemical reactions for transportation of thermal energy, 2nd Workshop of Annex 18 of IEA, Bordeaux, (2007).
- [9] Y. KATO, possibility of chemical heat storage in thermal energy transportation market, first Workshop of Annex 18 of IEA, Tokyo, (2006).
- [10] WEI-DONG LI AND EN-YONG DING, Preparation and characterization of cross-linking PEG/MDI/PE copolymer as solid–solid phase change heat storage material, Solar Energy Materials and Solar Cells, In Press, (2007).
- [11] JING-CANG SU AND PENG-SHENG LIU, A novel solid–solid phase change heat storage material with polyurethane block copolymer structure, Energy Conversion and Management, Volume 47, Issues 18-19, 3185-3191, (2006).
- [12] A. HOSHI, D. R. MILLS, A. BITTAR, T. S. SAITOH, Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR, Solar Energy 79, 332-339, (2005).
- [13] H. MEHLING & L. F. CABEZA, Phase change materials and their basic properties, Thermal energy storage for sustainable energy consumption, NATO Science Series, Volume 234, 257-277, (2007).
- [14] M.I. BUGAJE, Enhancing the thermal response of latent heat storage systems, Int J Energy Res, Volume 21: 759-66, (1997).
- [15] N. DOUSS, F. MEUNIER, Effect of operating temperature on the coefficient of performance of active-carbon methanol systems. Heat Recovery Systems; 8(5), 383-92, (1988).
- [16] J.J. GUILLEMINOT, F. MEUNIER, Thermodynamic and economic optimization of solar powered solid adsorbent refrigerating units, Int J Solar Energy; Volume 7, 11-25, (1989).
- [17] S. HIMRAN, A. SUWONO, Characterization of alkanes and paraffin waxes for application of phase change energy storage medium, Energy Sources; Volume 16, 117-28, (1994).
- [18] S.M. HASNAIN, Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. Energy Covers Mgmt; Volume 11, 1127-38, (1988).
- [19] K.S. SHAKHABOV, AV TKACHEV, OAM KHASHIEV, Use of paraffin compositions as thermal-storage substances in solar heat treatment of reinforced-concrete items, Geliotekhnica, 26, 69-72, (1990).

- [20] LC CHOW, JK ZHONG, JE BEAM, Thermal conductivity enhancement for phase change storage media, *Int Comm Heat Mass Transfer*, Volume 23(1), 91-100, (1996).
- [21] R. VELRAJ, RV SEENIRAJ, B HAFNER, C. FABER, K. SCHWARZER. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 65(3): 171-80, (1999).
- [22] HF ERK, MP DUDUKOVI, Phase-change heat regenerators: modeling and experimental studies. *AIChE J*; 42: 791-808, (1996).
- [23] C CHAPOTARD, D TONDEUR, Dynamics of latent heat storage in fixed beds, a non-linear equilibrium model, the analogy with chromatography. *Chem Eng Commun*; 24: 183-204, (1983).
- [24] XIAO M, FENG B, GONG K. Thermal performance of a high conductive shape-stabilized thermal storage material. *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 69: 293-96, (2001).
- [25] M. XIAO, B FENG, K GONG. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high conductivity. *Energy Covers Mgmt*; 43: 103-108, (2002).
- [26] X. PY, R. OLIVES and S. MAURAN, Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2727 - 2737, (2001).
- [27] O MESALHY, K LAFDI, A ELGAFY. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes. *Carbon*; 44(10): 2080-88, (2006).
- [28] A MILLS, M FARID, J.R SELMAN, AI-HALLAJ S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. *Appl. Therm. Eng*; 26: 1652-1661, (2006).
- [29] J FUKAI, Y HAMADA, Y MOROZUMI, O MIYATAKE. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *Int J Heat Mass Transfer* 2002; 45: 4781-92, (2002).
- [30] K FUJIOKA, K HATANAKA, Y HIRATA. Composite reactants of calcium chloride combined with functional carbon materials for chemical heat pumps. *Appl. Therm. Eng*; article in press, (2006).
- [31] A. ELGAFY, K. LAFDI. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behaviour of phase change materials. *Carbon*; 43: 3067-74, (2005).
- [32] J FUKAI, M KANOU, Y KODAMA, O MIYATAKE. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers. *Energy Covers Mgmt*; 41: 1543-56, (2000).

- [33] F FRUSTERI, V LEONARDI, S VASTA, G RESTUCCIA. Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers. *Appl. Therm. Eng.*; 25: 1623-1633, (2005).
- [34] Z. ACEM, J. LOPEZ, E. PALOMO DEL BARRIO, $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ – graphite composites designed for high temperature energy storage: I thermal properties, *Applied Thermal Engineering*, en cours de soumission.
- [35] S. PINCEMIN, R. OLIVES, X. PY, Mesure des propriétés thermiques des composites graphite/sel dans le cadre du projet DISTOR, Rapport intermédiaire, PROMES, (2006).
- [36] V. MORISSON, M. RADY, E. PALOMO, E. ARQUIS, Thermal energy storage systems for electricity production using solar energy direct steam generation technology, *Chemical Engineering and Processing*, Article in Press, (2007).
- [37] M. RADY, V. MORISSON, E. PALOMO, E. ARQUIS, Modélisation et simulation d'une unité de stockage de MCP (DISTOR), Rapport interne, TREFLE UMR 8508, (2004).

PARTIE 1:
PRESENTATION ET ANALYSE DES COMPOSITES
GRAPHITE/SEL

Chapitre 2: Présentation générale des nouveaux matériaux composites graphite/sel étudiés

Dans le chapitre précédent, il a été montré que le stockage d'énergie thermique à haute température (>120°C) pourrait jouer un rôle significatif dans un but d'économie d'énergie, d'efficacité énergétique et de rentabilité économique dans les secteurs industriels et de production d'électricité. Parmi les principes de stockage connus de nos jours, le stockage par chaleur latente semble être le mieux adapté aux fortes contraintes de compacité, puissance, température de travail... imposés par les applications dans ces secteurs. De part leurs densités énergétiques et leurs coûts, les sels ont été identifiés comme des candidats intéressants vis-à-vis du stockage à haute température. Cependant, leur faible conductivité thermique serait un facteur limitant la puissance des systèmes de stockage. Dans le cadre des projets DISTOR et HTP-STOCK, l'amélioration de la conductivité thermique des sels est réussie par l'addition de graphite. L'intérêt potentiel des matériaux graphite/sel comme milieu support pour le stockage de l'énergie thermique à haute température a été montré au chapitre 1.

Ce chapitre contient une description plus détaillée de ces matériaux. Nous présentons les choix des matières premières effectués (sels et types de graphite) dans la première et la deuxième section. L'ensemble des méthodes d'élaboration adoptées est décrit dans la troisième section. Enfin, dans la dernière section, nous décrivons les traits structuraux caractéristiques des trois types de composites qui ont l'objet d'étude tout au long de cette thèse.

2.1. LES SELS

La variété de sels et des mélanges de sels potentiellement utilisables pour le stockage d'énergie thermique à haute température est extrême. Une étude bibliographique non exhaustive [38-45] a permis d'identifier une cinquantaine de sels avec des températures de transition de phase dans la gamme de 200°C à 600°C et des enthalpies de changement de phase supérieures à 100 kJ/kg. Les sels purs répertoriés (tableau 2.1) sont pour l'essentiel des nitrates, des chlorates, des hydroxydes et des chlorures alcalins. Dans la plage de 200 à 400°C, la plupart des systèmes binaires (occasionnellement ternaires) identifiés sont composés de nitrates alcalins et de mélanges de nitrates alcalins avec des chlorures alcalins (cf. tableau 2.2). Dans la gamme supérieure de température (400 à 600°C), prédominent les mélanges de chlorures. En général, quand le composé alcalin du sel est le lithium, la chaleur latente massique (le lithium a une masse molaire très faible est alors très élevée : 203 kJ/kg pour le bromure de lithium, 371 kJ/kg pour le nitrate de lithium, et même 4650 kJ/kg pour l'hydruure de lithium ! (Masse moléculaire de LiH de 8 g seulement).

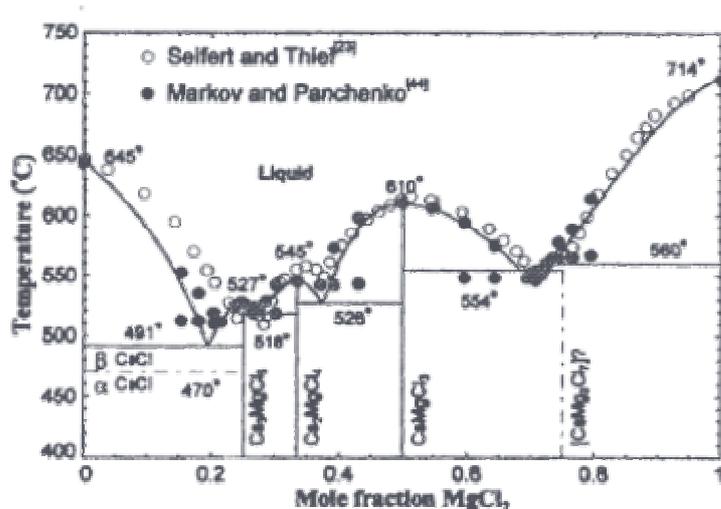
Famille	Sel	T_f (°C)	Δh_f (J/g)
Nitrates	LiNO ₃	252	370,7
	NaNO ₃	307	172,1
	RbNO ₃	308	31,2
	KNO ₃	338	115,9
	NH ₄ NO ₃	170	-
	CsNO ₃	406	-
Chlorates	LiClO ₄	247	189,6
	NaClO ₃	255	205,2
	KClO ₃	369,5	165,9
	KClO ₄	610	144,2
Hydroxydes	LiOH	471,3	870,8
	NaOH	319,3	158,8
	KOH	400	167,2
Chlorures	LiCl	607	469,3
	NH ₄ Cl	520	-
	CsCl	645	120,2
	ZnCl ₂	318	75,2
	FeCl ₂	677	339,4
Hydruure	LiH	686	4650,3
Bromures	SrBr ₂	657	42,2
	LiBr	550	203,0
	CsBr	636	110,8
	NH ₄ Br	542	213,5
Iodures	SrI ₂	538	57,5
	LiI	469	109,2
	NaI	660	157,2
	RbI	647	103,7
	NH ₄ I	551	144,1

Tableau 2.1 : Liste des sels purs proposant des températures de fusion comprises entre 200°C et 650°C (T_f = température de fusion ; Δh_f = enthalpie de fusion).

Binaires/ternaires	T _f (°C)	Δh _f (J/g)	Binaires/ternaires	T _f (°C)	Δh _f (J/g)
KNO ₃ /KNO ₃	222	105.5	LiCl/CaCl ₂	475	-
NaNO ₃ /NaCl	297	191	RbCl/MgCl ₂	481	434
LiOH/NaOH	217	341		499	-
KCl/NaNO ₃	320	-		554	462
KNO ₃ /KBr/ KCl	342	140	NaCl/NiCl ₂	574	-
NaCl/KCl/ LiCl	346	281	RbCl/CaCl ₂	578	-
MgCl ₂ /NaCl/KCl	385	461		683	-
KCl/MnCl ₂	418	-		859	-
NaCl/MnCl ₂	457	-	CaCl ₂ /MnCl ₂	588	-
	494	-	FeCl ₂ /CaCl ₂	590	-
	426	-	KCl/CaCl ₂	600	-
LiOH- LiF	427	870		641	-
KCl/MgCl ₂	429	600		748	-
NaCl/MgCl ₂	487	470	CaCl ₂ /CoCl ₂	613	-
	459	300	LiF/NaF/MgF ₂	650	372
CsCl/MgCl ₂	470	-			
	518	-			
	526	-			
	527	-			
	545	293			
	554	-			
	610	341			

Tableau 2.2 : Liste de binaires et de ternaires de sel proposant des températures de fusion supérieures à 200°C.

Certains des mélanges binaires proposés dans le tableau 2.2 possèdent des diagrammes de phases particulièrement attractifs. C'est le cas par exemple du système CsCl/MgCl₂, qui montre une multiplicité de points eutectiques et de points de fusion congruente (voir figure 2.1), c'est-à-dire, des proportions de deux corps dans le mélange aboutissant à des changements de phase invariants (à composition fixe). Bien que par la suite, nous n'ayons pas testé ces mélanges, il convient de remarquer leur intérêt potentiel vis-à-vis d'un transfert éventuel des matériaux graphite/sel vers l'industrie. En effet, la "thermo ajustabilité" qui découle de la multiplicité de points à changement de phase monovariant serait un atout pour leur développement et commercialisation.



SYSTEME CsCl/MgCl₂

Points eutectiques et sels purs:

- xMgCl₂ = 0 ; T_f = 645 °C
- xMgCl₂ = 0.19 ; T_f = 491 °C
- xMgCl₂ = 0.28 ; T_f = 518 °C
- xMgCl₂ = 0.36 ; T_f = 526 °C
- xMgCl₂ = 0.70 ; T_f = 554 °C
- xMgCl₂ = 1 ; T_f = 714 °C

Points de fusion congruente :

- xMgCl₂ = 0.25 ; T_f = 527 °C
- xMgCl₂ = 0.34 ; T_f = 545 °C
- xMgCl₂ = 0.50 ; T_f = 610 °C

Figure 2.1: Diagramme de phase (x = fraction molaire), (Source [40]).

Parmi les sels cités dans les Tableaux 2.1 et 2.2, quatorze ont été testés dans le cadre de cette thèse. Le tableau 2.3 contient la liste des sels ou des mélanges binaires ayant montré des comportements convenables lors des tests : une bonne affinité sel/graphite, une bonne stabilité au cours des cycles de fusion/cristallisation, des densités énergétiques suffisantes, des degrés de surfusion négligeables ou réductibles par l'apport du graphite, etc. Les sels testés révélant des problèmes insurmontables sont répertoriés dans le tableau 2.4.

	T _f (°C)	Δh _f (J/g)	surfusion	ΔV/V (%)	ρ (kg/m ³)	c _p (J/kg/K)
NaNO ₃ /KNO ₃	222	105	inexistante	4.6	1890	1822
LiNO ₃	252	360	importante	21.4	1780	1700
NaNO ₃ /NaCl	295	170	faible	--	--	--
KNO ₃	337	115	inexistante	3.3	1870	1850
Li ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃	493	255	faible	--	--	--
LiBr	546	205	faible	--	2510	1830

Tableau 2.3 : Sels purs et systèmes binaires (eutectiques) ayant une bonne affinité avec le graphite : ΔV/V = expansion relative de volume lors du changement de phase ; ρ = masse volumique ; c_p = chaleur massique à pression constante.

	T _f (°C)	Problèmes rencontrés
ZnCl ₂	288	Hygroscopique, chaleur latente faible
NaOH	320	Mauvaise mouillabilité sel - graphite *
KOH	400	Mauvaise mouillabilité sel - graphite *
KCl/MnCl ₂	418	Forte corrosion
NaCl/MgCl ₂	450	Instabilité, phases métastables
LiCl/CaCl ₂	475	Mauvaise mouillabilité sel - graphite
KCl/MgCl ₂	487	Forte corrosion
NaCl/CaCl ₂	504	Instabilité

Tableau 2.4 : Sels testés présentant des problèmes (*tests effectués par le laboratoire PROMES de Perpignan).

2.2. LES GRAPHITES

Le graphite est un des quatre allotropes du carbone, les autres étant le diamant, les fullerènes et le carbone amorphe (charbon de bois, coke et noir de carbone). C'est la variation du nombre de coordination du carbone qui est à l'origine de son polymorphisme. Ces allotropes ont des structures cristallines et des propriétés physiques très différentes. Il existe deux types de graphite : le naturel et le synthétique, qui peuvent être traités thermiquement et/ou chimiquement afin de donner toute une gamme de produits différents adaptés à un panel de d'applications. Les types de graphite utilisés dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK sont :

- Le graphite naturel. Le graphite naturel (GN) est une structure cristalline de couches parallèles de carbone reliées entre elles par des forces de Van der Waals et séparées de 3.35 Å (voir figure 2.2 (b)). Chacune des couches (plans de graphène) est constituée par un réseau hexagonal d'atomes de carbone séparés de 1.42 Å et reliés par des liaisons covalentes. L'anisotropie du GN, ainsi que la morphologie de ses particules en lamelles ou plaquettes (voir figure 2.2 (a)), sont justifiés par une distance entre couches de carbone qui est bien plus importante que la distance entre les atomes de carbone dans une même couche.
- Le graphite synthétique. Le TIMREX SFG[®], fourni par la société TIMCAL⁸, est un graphite synthétique primaire possédant une structure cristalline (semblable à celle du GN) extrêmement régulière. Il est manufacturé à grande échelle dans des fours électriques en utilisant le coke de pétrole et des précurseurs de carbone comme matières premières. On s'en sert pour fabriquer des électrodes et des balais destinés à l'alimentation en courant des moteurs électriques à courant continu. Le Timrex[®] est aussi utilisé pour ses qualités conductrices dans le dopage de polymères, les piles à combustible, etc. Comme le montre la figure 2.2 (c), il se présente sous forme de lamelles micrométriques avec des distributions de tailles de particules telles que sur la figure 2.2 (d). Les graphites Timrex SFG proposés par Timcal ont des puretés très élevées,

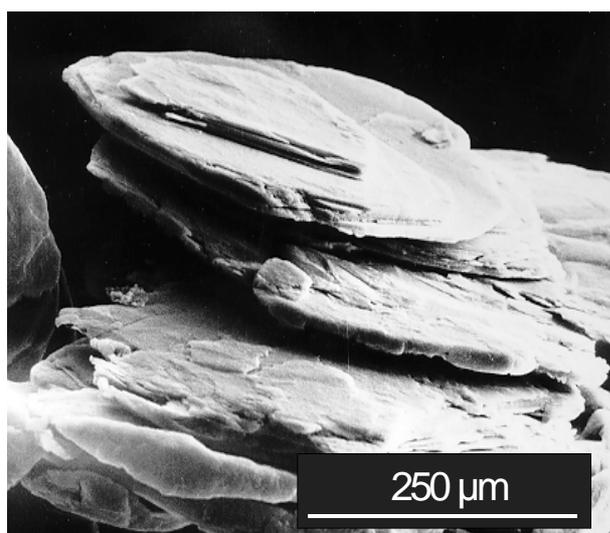
⁸ TIMCAL (<http://www.timcal.com/>)

avec des quantités de cendres et des contenus en humidité de l'ordre de 0.07% (Si, Ca, Ti, Fe, etc...) et 0.1%, respectivement. Les aires spécifiques et les tailles des particules des graphites synthétiques utilisés dans cette étude sont données dans le tableau 2.5.

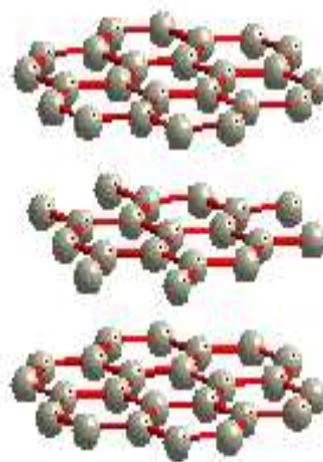
- Le graphite naturel expansé. La faiblesse des forces inter atomiques reliant les plans de graphène du GN permet d'insérer des molécules entre ces plans. L'insertion de composés volatils (e.g. H₂SO₄) aboutit à ce que l'on appelle un Composé d'Insertion Graphité (CIG). Le Graphite Naturel Expansé (GNE) est obtenu par exfoliation des particules de CIG. Cette opération s'effectue en soumettant les particules de CIG à un choc thermique. La volatilisation soudaine des composés intercalés induit une considérable expansion des plaquettes initiales. Le GNE ainsi obtenu se présente sous la forme de vermicules semblables à des accordéons (cf. figure 2.2 (e) et (f)), avec des longueurs de l'ordre du millimètre et des diamètres entre 15 à 20 fois plus petits. Les vermicules de GNE se caractérisent par une faible masse volumique (de 1 à 15 Kg/m³), une grande porosité (~ 99%) et des surfaces spécifiques très importantes (~40 à 60 m²/g). Les applications du GNE son nombreuses : on peut citer son utilisation pour produire des joints d'étanchéité résistant aux hautes températures, pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques de polymères, pour intensifier les transferts thermiques dans des matériaux support de réactions chimiques solide-gaz, etc.

	SFG6	SFG15	SFG44	SFG75	SFG150
Aire spécifique en m ² /g	17	9.5	5	3.5	<3.5
Taille moyenne des particules (D90 de laser Malvern) en µm	6.5	17	48.8	67	160

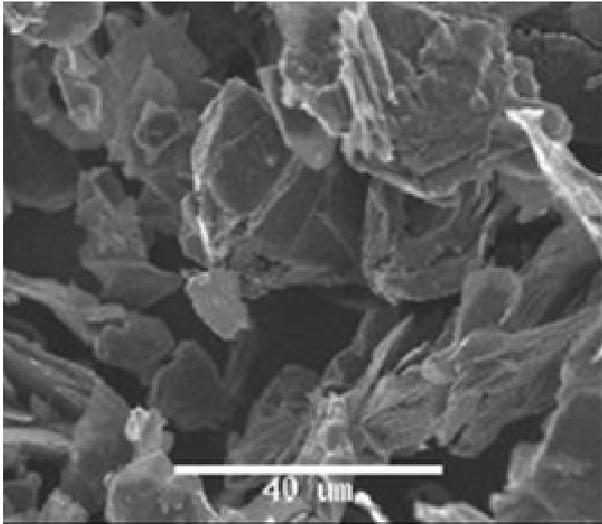
Tableau 2.5 : Aires spécifiques et taille des particules du graphite synthétique (source TIMCAL).



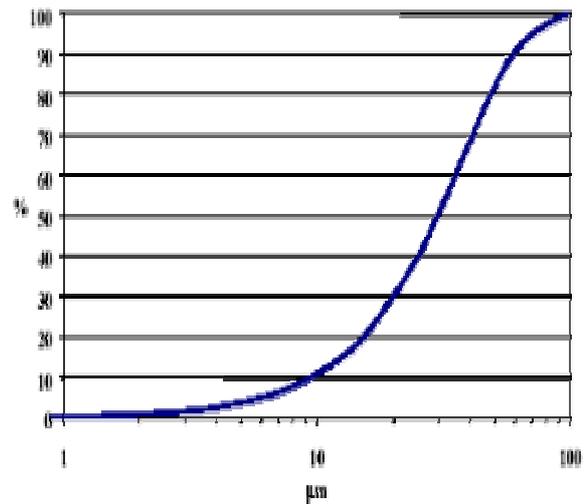
(a) image MEB de graphite naturel.



(b) structure en couche du graphite naturel



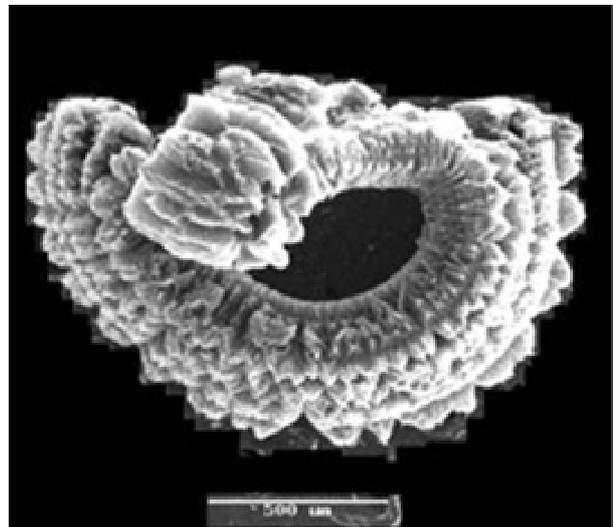
(c) image MEB de particules de SFG44.



(d) répartition typique de la taille de particules de SFG75.



(e) Vermicules de GNE (image SGL).

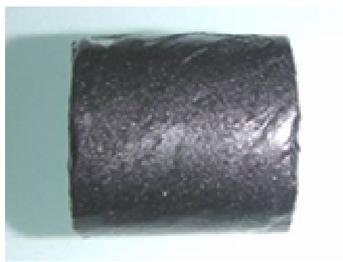


(f) image MEB d'un vermicule de GNE.

Figure 2.2: Images des différents types de graphite utilisés.

2.3. LES METHODES D'ELABORATION DES COMPOSITES

Comme il a été déjà signalé dans la section 1.3.3, plusieurs voies d'agencement physique du graphite et des sels ont été mises au point et étudiées dans le cadre des projets DISTOR et HTP-STOCK. Elles sont brièvement décrites ci-dessous.



Cylindre 25x50mm de $ZnCl_2$ avec
15%_m de Timrex SFG75

Dispersion de particules de graphite dans le sel fondu

Cette méthode a été essentiellement étudiée par Z. Acem [46] dans le cadre du projet HTPSTOCK. Le graphite utilisé est du TIMREX SFG[®] avec des tailles de particules allant de 5 à 150 μm . Elle consiste à ajouter une quantité connue de graphite dans une quantité connue de sel chauffé au dessus de son point de fusion, à mélanger à chaud le tout et à couler ensuite dans un moule où l'on laisse refroidir le mélange jusqu'à température ambiante. On peut consulter [46] pour le détail quant aux solutions adoptées pour pallier aux problèmes de homogénéisation du mélange, de dégazage et de macroporosité induite par la contraction volumique du sel lors de sa cristallisation.



Granulats de $KNO_3/NaNO_3$ avec
20%_m de GNE broyé à 500 μm
(SGL)

Fusion d'un mélange de particules de graphite et du sel en poudre

Cette méthode a été proposée et mise au point par la société SGL dans le cadre du projet DISTOR. Aussi bien le graphite naturel que des graphites synthétiques ont été utilisés cette fois-ci. Elle consiste à mélanger à froid des quantités connues de graphite et de sel en poudre, puis à porter le mélange au dessus de la température de fusion. Par rapport à la méthode précédente, elle évite la manipulation à chaud des produits. Par contre, les composites obtenus sont de moindre qualité et se présentent sous la forme de granulés. Pour plus de détails sur la méthode, on peut consulter [35].



Echantillon (50x50x50mm) de
 $KNO_3/NaNO_3$ avec 10%_m de
GNE

Compression uniaxiale à froid d'un mélange de GNE et de sel

Cette méthode a été étudiée aussi bien dans le projet DISTOR que dans le projet HTPSTOCK. Elle consiste à compresser uniaxialement et à froid un mélange de particules de GNE et de sel. Les vermicules de GNE forment alors une matrice consolidée dont la porosité est partiellement remplie par le sel. Les quantités de sel et de graphite sont fixées, pour un volume de matériau donné, de façon à obtenir une matrice de graphite avec une densité apparente en accord avec le niveau de conductivité thermique souhaité. Une analyse détaillée sur le protocole d'élaboration est fournie dans [46].



Echantillon (150x50x50mm) de

Compression isostatique à froid d'un mélange de GNE broyé et de sel

Cette méthode ressemble à la précédente dans le sens où le composite est obtenu par compression à froid d'un mélange de particules de graphite et de sel. Le graphite est, cette fois-ci, du GNE broyé et le sel se présente sous la forme d'amas sphériques

$KNO_3/NaNO_3$ avec 20%*m* de GNE broyé à 500 μm (SGL)



Matrice de GNE infiltré avec du $KNO_3/NaNO_3$ (PROMES)

de cristaux. La compression isostatique du mélange graphite/sel se fait dans un bain d'huile sous pression. Cette méthode d'élaboration a été proposée et développée par la société SGL dans le cadre du projet DISTOR [35].

Infiltration d'une matrice de GNE pré consolidée avec du sel fondu

Dans un premier temps, l'infiltration avec du sel fondu d'une matrice de GNE pré consolidée par compression uniaxiale a été envisagée. Cette technique d'élaboration avait été pratiquée avec succès pour améliorer la conductivité thermique des paraffines (cf. [26]). Seulement, le passage aux sels s'est avéré compliqué et les composites graphite/sel obtenus présentent des taux de saturation faibles (40% maximum) et des hétérogénéités macroscopiques significatives en ce qui concerne la distribution du sel dans l'espace poreux de la matrice [35, 47]. Les raisons de cet échec sont en rapport avec la morphologie des matrices de GNE (des pores d'une centaine de μm environ connectés par des passages micrométriques), avec une faible mouillabilité des sels par rapport au graphite et avec la viscosité excessive des sels.

Les matériaux qui sont étudiés dans cette thèse sont les matériaux issus de la dispersion de particules de SFG dans le sel fondu et les matériaux obtenus par compression uniaxiale ou par compression isostatique à froid d'un mélange de particules de graphite et de sel. Nous passons donc à décrire les traits structuraux le plus importants de ces composites.

2.4. ANALYSE QUALITATIVE DE LA STRUCTURE DES COMPOSITES

Les propriétés macroscopiques de transfert des composites graphite/sel sont en grande mesure déterminées par la microstructure de ces matériaux (agencement des phases, taille des particules et des pores, surfaces spécifiques, qualité des contacts entre phases, etc.). Comme nous le verrons plus tard, c'est également la microstructure qui explique en partie le comportement de ces matériaux à la fusion et à la cristallisation. Elle peut venir modifier la nucléation et les cinétiques de cristallisation ; mais elle peut également contribuer à avancer la fusion. Par ailleurs, elle pourrait induire de comportements mécaniques non souhaités.

Nous présentons ici une analyse qualitative des traits structuraux des matériaux graphite/sel obtenus par dispersion (section 2.4.1) et par compression (sections 2.4.2 et 2.4.2).

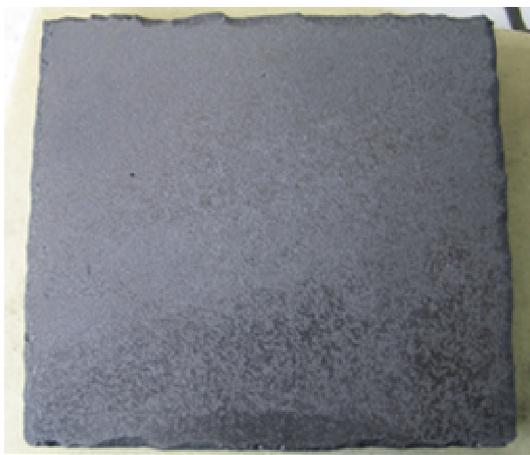
2.4.1. Composites issus de la dispersion de particules de graphite SFG dans du sel fondu.

A l'échelle macroscopique (figure 2.3 (a)), les composites obtenus par dispersion offrent l'apparence d'un milieu homogène et isotrope. Leur isotropie macroscopique a été vérifiée à travers la mesure des propriétés physiques telles que la diffusivité et la conductivité thermiques par Z. Acem [46]. Il faut descendre à l'échelle millimétrique pour constater la nature hétérogène du milieu (voir figure 2.3 (b)). A cette échelle, les composites ressemblent à une dispersion aléatoire de particules ellipsoïdales et plates (graphite) dans une phase continue (sel).

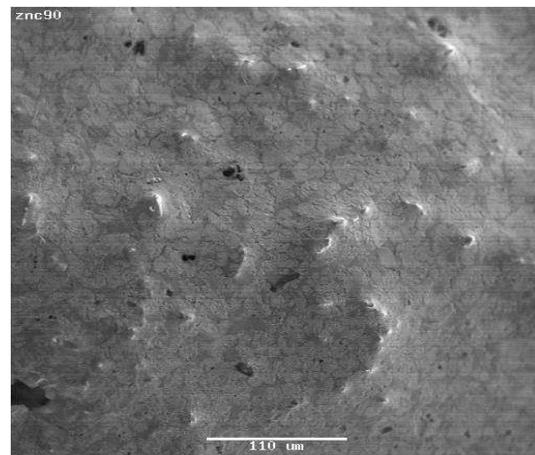
Une morphologie encore plus complexe est dévoilée par des images à l'échelle micrométrique :

- On découvre une phase cristalline discontinue, faite de petits cristaux regroupés dans le désordre entre les particules de graphite (figure 2.3 (c)); binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$.
- Les contacts entre le sel et le graphite s'avèrent être imparfaits (figure 2.3 (e)).
- L'existence d'une porosité significative s'impose à la vue, avec d'espacement inter cristaux ou entre le graphite et le sel inférieurs au micron.

Cet état de fait peut être partiellement modifié par la nature du sel. En effet, dans les figures 2.3 (d) et (f), correspondant au LiNO_3 , on observe un meilleur contact sel/graphite que dans les figures 2.3 (c) et (e) (car la taille des amas de LiNO_3 est plus faible que celle de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$).



(a) $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3 + 15\%_m$ SFG75



(b) $\text{ZnCl}_2 + 5\%_m$ SFG44

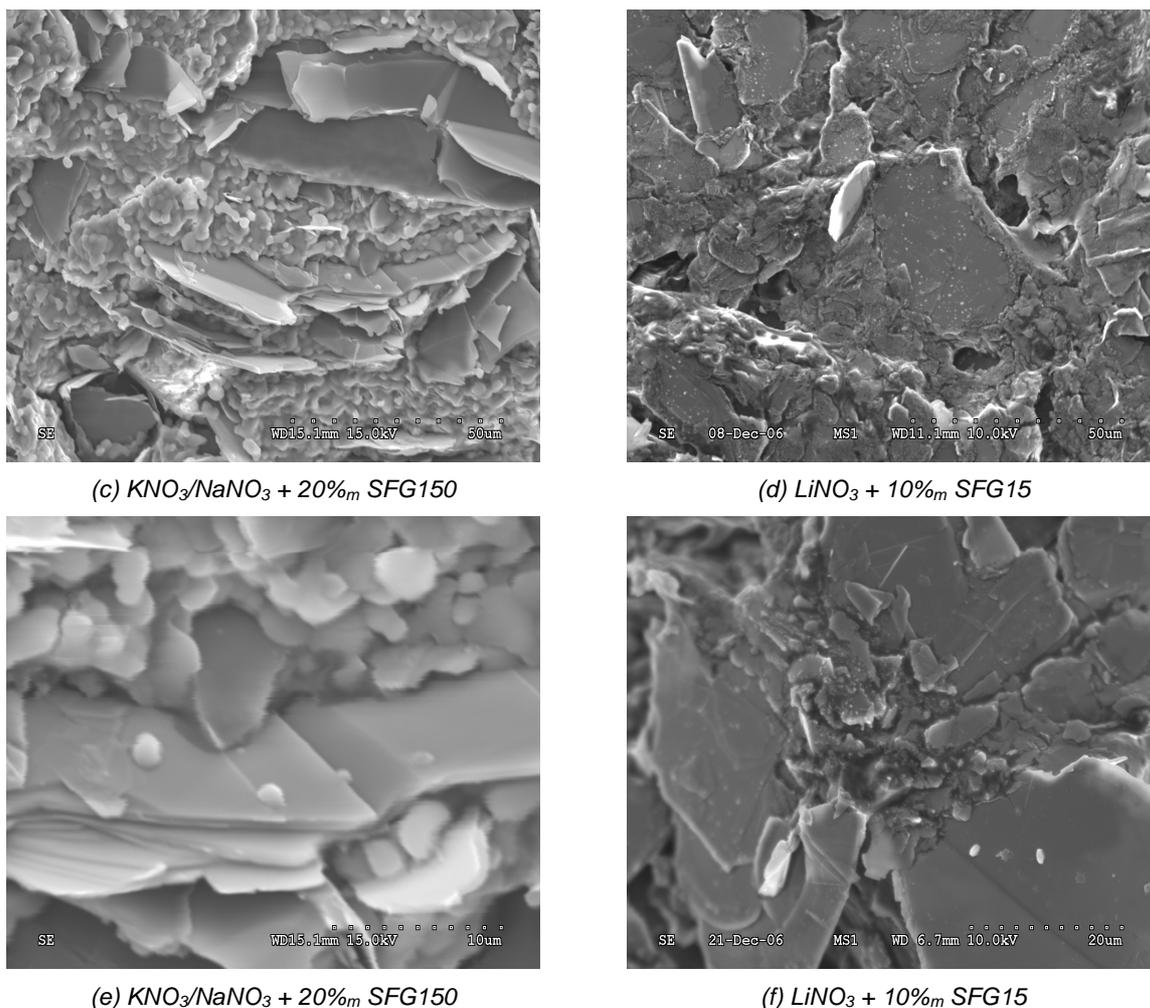


Figure 2.3 : Différentes images de matériaux obtenus par dispersion.

2.4.2. Composites obtenus par compression uniaxiale à froid d'un mélange de sel en poudre et de particules de GNE.

La consolidation de vermicules de GNE par compression uniaxiale (matrice de GNE par la suite) suscite un grand intérêt depuis des années du fait des nombreuses applications qui en découlent. L'étude des propriétés structurales et physiques des matrices de GNE a fait l'objet d'un nombre significatif de travaux de recherche. L'article de Celzard et al. [48], publié en 2005, en donne la preuve en faisant la synthèse de l'état actuel des connaissances.

Il a été montré que lors de la compression des vermicules de GNE, celles-ci se réorientent et se déforment sans perdre leur identité en suivant des directions préférentielles. L'allongement et l'aplatissement des vermicules suivant le plan perpendiculaire à la force de compression confèrent à la matrice de GNE des propriétés orthotropiques macroscopiques que l'on observe tant dans la phase solide que dans l'espace poreux. Ainsi on constate que la conductivité thermique radiale (λ_r sur la figure 2.6) est significativement plus élevée que la conductivité axiale (λ_a sur la figure 2.6).

Pareillement, la matrice tend à favoriser les écoulements dans la direction radiale par rapport à l'axiale. La figure 2.7 montre clairement une structuration en alternance de couches « denses » et de « poreuses ».

L'espace poreux de la matrice de GNE a une structure complexe à double porosité : à l'intérieur des vermicules, on trouve un réseau alvéolé de pores (figure 2.4) de taille micrométrique ; l'espace entre les vermicules de GNE (figure 2.5) peut être, en fonction du niveau de pression appliquée lors de l'élaboration la matrice, de l'ordre de la centaine de microns. La porosité totale de la matrice diminue progressivement avec le niveau de densification ; c'est à dire, avec la densité apparente de la matrice. Elle reste néanmoins très importante même pour des densités apparentes élevées (ex. : ~85% pour ~3000 kg/m³ [48]).

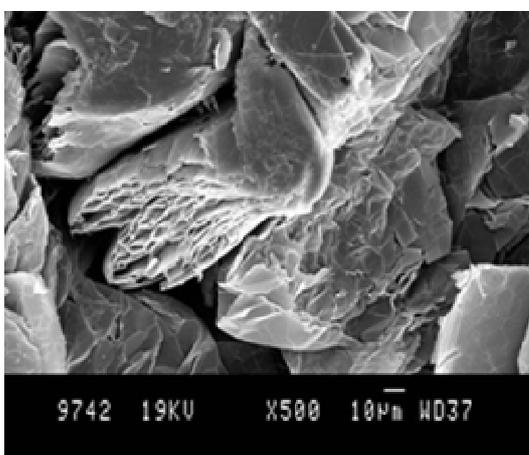


Figure 2.4 : Vermicule de GNE (échelle intra-vermiculaire), photographie MEB.

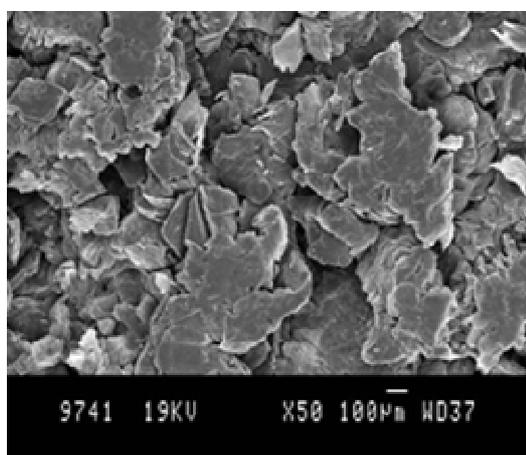


Figure 2.5 : Vermicule de GNE (échelle inter-vermiculaire), photographie MEB.

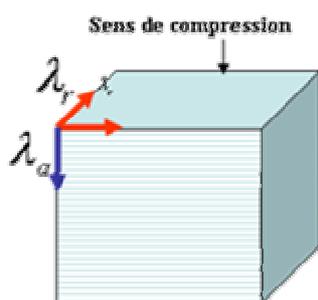


Figure 2.6 : Densification des matrices de GNE.

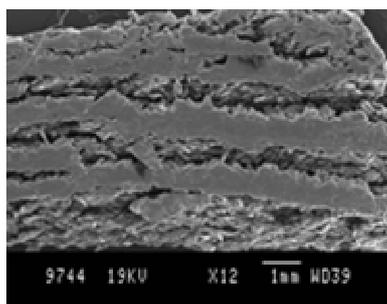


Figure 2.7 : Coupe radiale d'une matrice de GNE, photographie MEB.



Figure 2.8 : composite KNO₃/NaNO₃ + 10%_m de GNE.

D'après Celzard et al. [48], on peut distinguer deux phases lors de la consolidation de la matrice de GNE : une phase d'empilement où les vermicules de GNE se réorientent et se rapprochent sans se déformer ; et une phase de déformation où la matrice de GNE devient de façon progressive et homothétique de plus en plus petite, le rapport entre la macroporosité et la porosité totale restant

inchangée. La frontière entre les deux phases est ce que l'on appelle la « limite de rigidité », elle correspond à des densités apparentes de 3-10 kg/m³ environ.

La figure 2.8 montre l'image macroscopique d'un composite GNE/sel obtenu par compression uniaxiale. On y retrouve la structure multicouche caractéristique des matrices de GNE et qui explique l'orthotropie des matériaux. Cependant, quand on compare les valeurs de conductivité thermique radiale des composites GNE/sel avec celles des matrices de GNE (voir figure 2.9), on constate une réduction significative qui s'expliquerait par des différences structurales également significatives. Pour des densités apparentes faibles, le sel rendrait plus difficile le rapprochement et la connexion entre vermicules, ainsi que leur allongement préférentiel sur des plans perpendiculaires à l'axe de compression. Quand le sel (solide indéformable) atteint son empilement maximal la densification du composite ne peut progresser qu'en aplatissant et en réduisant d'avantage le volume des vermicules de GNE. On s'attend donc, pour une même valeur de densité apparente de la matrice en graphite, à une densification plus importante des vermicules de GNE et à une tortuosité plus élevée du réseau de graphite dans la matrice.

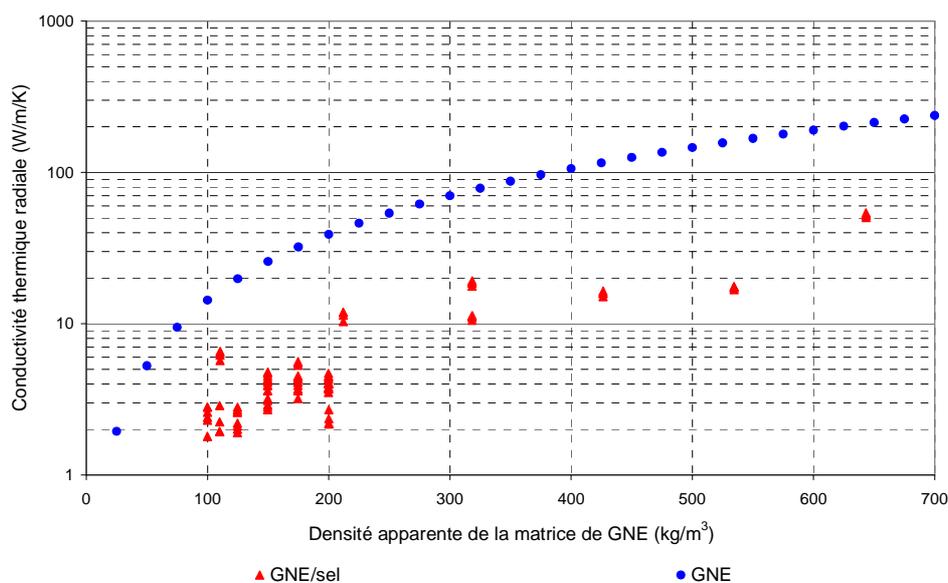


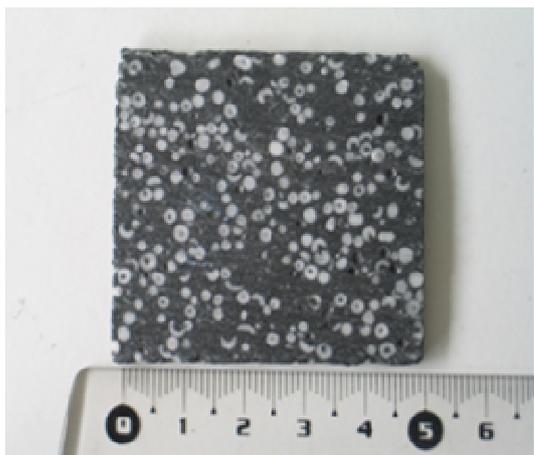
Figure 2.9 : Evolution de la conductivité thermique d'une matrice de GNE seule et de GNE/sel.

2.4.3. Composites élaborés par compression isostatique à froid d'un mélange de sel et du graphite naturel rebroyé.

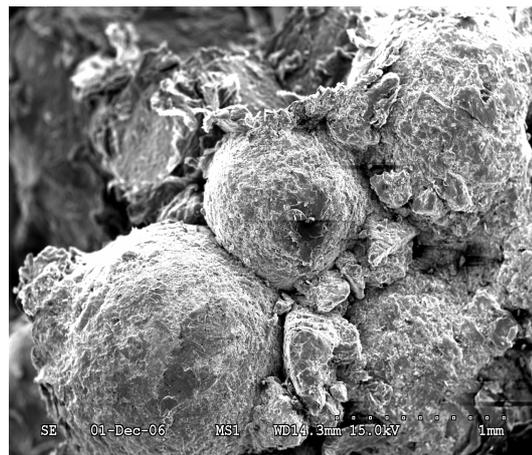
La compression isostatique à froid d'un mélange de GNE broyé et des amas sphériques de cristaux de sel donne lieu à une structure complètement différente de la précédente. A l'échelle macroscopique (figure 2.10 (a)), le composite apparaît comme étant une matrice isotrope, continue et dense de graphite qui loge des billes de sel de taille millimétrique et dont la distribution est aléatoire. On notera que la pression isostatique appliquée au mélange graphite/sel est bien plus élevée que la

pression mécanique appliquée en compression uniaxiale, ce qui se traduit par une densification beaucoup plus importante du graphite dans la matrice.

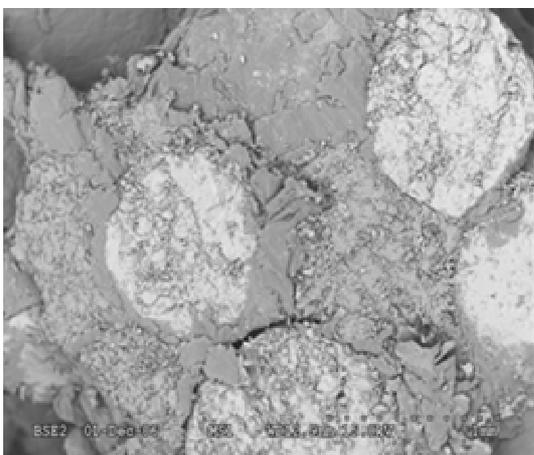
En descendant dans l'échelle d'observation, on constate que la simplicité structurale à l'échelle macroscopique n'est qu'apparente. En effet, on trouve de l'hétérogénéité, des discontinuités et de la porosité aussi bien dans la phase graphite que dans le sel. Néanmoins, l'espace poreux dans ces composites reste relativement faible et de dimension micrométrique.



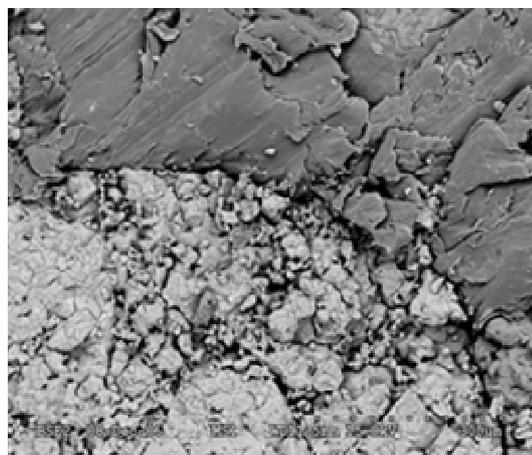
(a) échelle de l'échantillon.



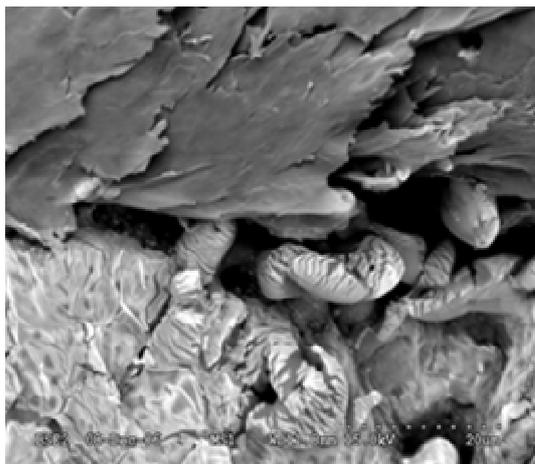
(b) image MEB à cœur (échelle millimétrique).



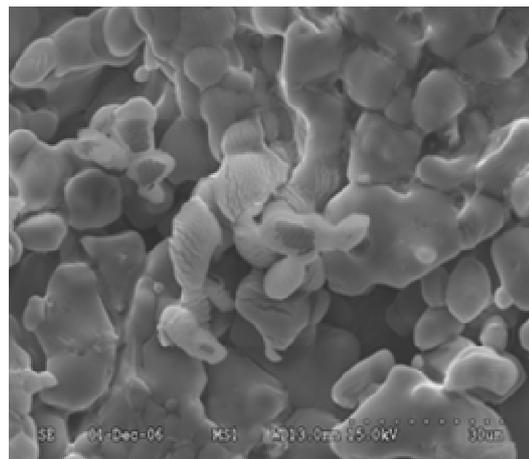
(c) image MEB en surface (échelle millimétrique).



(d) image MEB en surface (échelle micrométrique).



(e) image MEB en surface (échelle micrométrique).



(f) image MEB des amas de cristaux.

Figure 2.10 : Images de matériaux obtenus par compression isostatique.

BIBLIOGRAPHIE

- [38] G.J. JANZ, Molten Salts Handbook, Academic Press (1967).
- [39] International Energy Agency ,Annex 17, properties of PCM (2005).
- [40] P.CHARTRAND and AD. PELTON, Thermodynamic evaluation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl₂-CaCl₂ system using the modified quasi chemical model, Metallurgical and materials transactions A, Volume 32a, Issue 6, 1361-1383, (2000).
- [41] C. ROBELIN, P. CHARTRAND and AD. PELTON, Thermodynamic evaluation and optimization of the (MgCl₂ + CaCl₂ + MnCl₂ + FeCl₂ + CoCl₂ + NiCl₂) system, The Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 36, Issue 9, 793-808, (2004).
- [42] C. ROBELIN, P. CHARTRAND and AD. PELTON, Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + KCl + MgCl₂ + CaCl₂ + MnCl₂ + FeCl₂ + CoCl₂ + NiCl₂), The Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 36, Issue 9, 809-828, (2004),.
- [43] J.P. BROS et M. GAUNE-ESCARD, Estimation de l'enthalpie de fusion de mélanges eutectiques de sels fondus utilisables pour le stockage thermique de l'énergie, Revue de Physique Appliquée, Tome 14, 107-112, (1979)
- [44] SUNDHEIM B. R., Fused Salts, McGraw Hill Book Company, (1964)
- [45] C. M. KRAMER, Z. A. MUNIR and J. V. VOLPONI, Differential scanning calorimetry of sodium and potassium nitrates and nitrites, Thermochemica Acta, Volume 55, Issue 1, 11-17, (1982).

[46] Z. ACEM, Etude des propriétés thermiques de composite graphite/sel conçus pour le stockage d'énergie thermique à haute température, Thèse en cours.

[47] S. PINCEMIN, R. OLIVES, X. PY, Matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température (contribution du laboratoire PROMES), Rapport final du projet HTPSTOCK, (2006).

[48] CELZARD A., MARÊCHE J.F., FURDIN G., Modelling of exfoliated graphite, Progress in materials science, 50, 93-179 (2005).

Chapitre 3: Analyse calorimétrique des composites graphite/sel : températures et enthalpies de changement de phase

Nous avons déjà montré que les agencements graphite/sel proposés aboutissent à des matériaux à changement de phase avec des propriétés de transfert nettement améliorées, permettant de réduire de façon significative soit les temps de charge/restitution des systèmes de stockage, soit les dimensions des échangeurs pour une puissance de fonctionnement donnée. L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'influence du graphite sur les propriétés de transition de phase des sels et d'évaluer les performances des matériaux graphite/sel en termes de densité énergétique, de stabilité ... Nous signalons qu'il est important que l'augmentation de la conductivité thermique des sels ne se fasse pas au détriment des propriétés de stockage souhaitées.

La première section présente brièvement la méthode d'analyse calorimétrique différentielle qui servira ensuite à tester les matériaux. Dans les sections 2 à 4, on analyse l'ensemble des expériences réalisés sur les composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, LiNO_3 et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$: la deuxième section est dédiée aux matériaux composites obtenus par dispersion, la troisième s'intéresse aux matériaux compressés uniaxialement et la quatrième est centrée sur les matériaux issus de la compression isostatique. Enfin, dans la dernière section sont présentés les résultats obtenus sur des sels qui se sont avérés soit incompatibles avec le graphite, soit peut stables, soit trop hygroscopiques ou corrosifs. Ce chapitre est donc éminemment expérimental.

3.1. L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) est la méthode couramment employée pour mesurer l'enthalpie et les températures de transition d'état des matériaux à changement de phase. Le principe de fonctionnement de la méthode est simple : il s'agit de mesurer le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à une référence (inerte) pour suivre la même évolution thermique, malgré les phénomènes dont il est siège. L'analyse de ces informations (flux et évolution thermique) permet ensuite de remonter aux valeurs des températures et des enthalpies recherchées.

Un appareil d'ACD est constitué de deux enceintes identiques (fours), isolées de l'environnement extérieur, où l'on vient placer l'échantillon à tester et la référence (voir schéma 3.1). Chacun des fours dispose d'un système de régulation en température qui permet de forcer l'échantillon et la référence à suivre une même évolution thermique. Tout au long de l'expérience, on mesure ce que l'on appelle le flux de compensation, c'est-à-dire, la différence entre le flux de chaleur apporté (voire évacué) à l'échantillon et celui qui est injecté à la référence. Les documents [49-52] apportent une description détaillée de la méthode d'ACD et de ses applications.

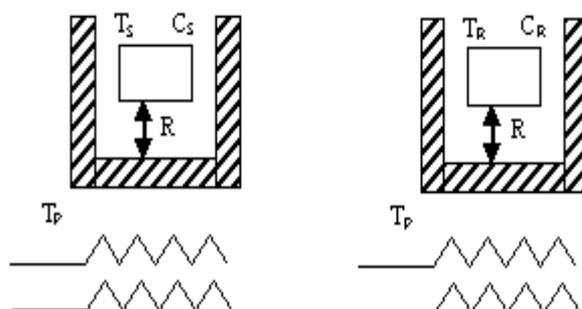


Figure 3.1 : Schéma d'un calorimètre à balayage.

Pour déterminer les températures et les enthalpies de transition de phase d'un corps, on force l'échantillon et la référence à suivre une évolution thermique en forme de rampe, généralement précédée et suivie par des paliers à des températures en dessous/au dessus de la température de transition (voir schéma 3.2). La vitesse de balayage en température (vitesse de chauffage/refroidissement ; notée β par la suite) et la masse de l'échantillon à tester sont généralement choisies (dans les limites des capacités de l'appareil de mesure) en cherchant un bon compromis entre signal et bruit de mesure. Pour tester la stabilité thermochimique des matériaux, on applique des cycles répétés de chauffage/refroidissement.

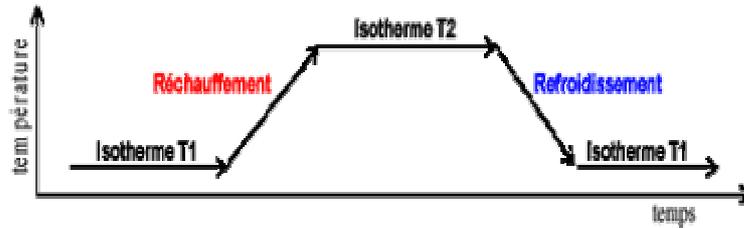


Figure 3.2 : Protocole de mesure adopté.

On appelle thermogramme la représentation graphique du flux de compensation mesuré en fonction de la température imposée. Il est souvent corrigé de façon à ne garder que la part du flux associée aux phénomènes que l'on souhaite analyser (correction de ligne de base). Dans les cas où la chaleur spécifique du matériau varie fortement avant et après transformation, ou lorsque la vitesse de balayage en température est élevée, cette opération de correction peut être délicate (cf. [52]).

La figure 3.3 montre l'allure caractéristique des thermogrammes (après correction) obtenus lors d'une fusion/cristallisation à composition fixe. Nous rappelons que dans le cadre de notre étude, seul des sels purs et des mélanges eutectiques ont été considérés. Autrement dit, on ne traite que des changements de phase monovariants.

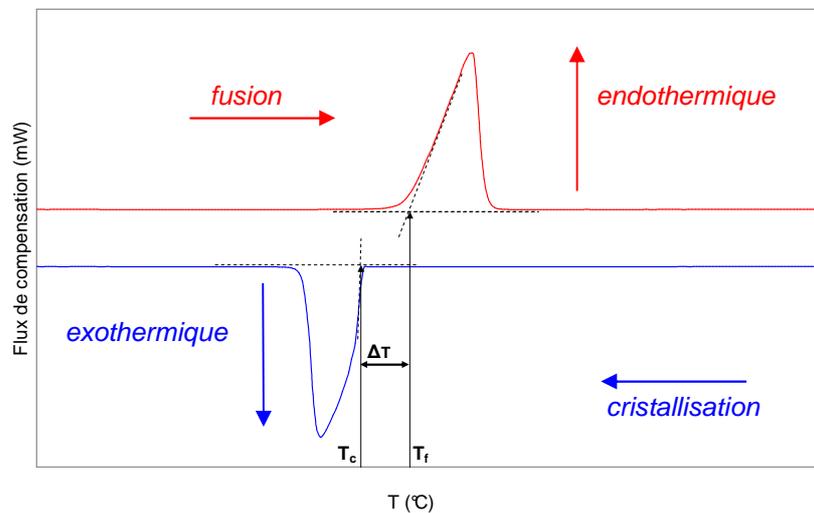


Figure 3.3 : Thermogramme représentant un cycle fusion-cristallisation : analyse graphique des propriétés thermodynamiques.

La détermination de la température et de l'enthalpie de changement de phase (fusion et cristallisation) du matériaux s'effectue à partir du thermogramme :

- Les températures de fusion (T_f en $^{\circ}\text{C}$) et de cristallisation (T_c en $^{\circ}\text{C}$) sont obtenues, comme indiqué dans la figure 3.3, par l'intersection de la tangente de la partie ascendante

(descendante, si on parle de cristallisation) de la courbe au point de plus grande pente et la ligne de base extrapolée. Usuellement ces températures sont appelées « température onset ».

- o La quantité d'énergie apportée à l'échantillon pour le faire fondre (Q_f) et celle qui est délivrée par l'échantillon lors de sa cristallisation (Q_c) sont obtenues par intégration des pics de fusion (valeurs positives) et de cristallisation (valeurs négatives) (figure 3.3). Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont données, respectivement, par

$$\Delta h_f = Q_f / m \quad \text{et} \quad \Delta h_c = Q_c / m$$

où m représente la masse de l'échantillon. Lors des analyses des matériaux composites graphite/sel, on fera la distinction entre l'enthalpie du sel dans le composite

$$\Delta h_{MCP,f} = Q_f / m_{sel} \quad \text{et} \quad \Delta h_{MCP,c} = Q_c / m_{sel}$$

et l'enthalpie apparente de celui-ci

$$\Delta h_f = Q_f / m_{\text{échantillon}} \quad \text{et} \quad \Delta h_c = Q_c / m_{\text{échantillon}}$$

où $m_{\text{échantillon}}$ et m_{sel} sont respectivement la masse de l'échantillon et celle du sel contenu dans l'échantillon. C'est à travers les valeurs de $\Delta h_{MCP,f}$ et $\Delta h_{MCP,c}$ que l'on pourra identifier toute dégradation éventuelle que le graphite puisse occasionner sur les propriétés de stockage du sel.

- o Le degré de surfusion, ΔT en °C, est calculé comme étant la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation $\Delta T = T_f - T_c \geq 0$. Le phénomène de surfusion rend compte du retard en terme de température de la cristallisation par rapport à la fusion. Il s'agit d'un phénomène connu et étudié depuis longtemps. On s'intéresse à le mesurer parce que des degrés de surfusion élevés pourraient être rédhitoires pour des applications de stockage. L'origine de la surfusion et le caractère aléatoire du phénomène sont biens connus et sont proposés par de nombreux auteurs, on peut citer [53].

Les calorimètres différentiels utilisés dans ce travail sont un TG-DSC111 de SETARAM et un Pyris-Diamond de PERKIN-ELMER :

	PYRIS DIAMOND, PERKIN ELMER	TG-DSC-111, SETARAM
Température de travail	180 à 600 °C	25 à 500 °C
Vitesse de refroidissement	0.1 à 200 °C/min	0.1 à 2.5 °C/min
Vitesse de chauffage	0.1 à 200 °C/min	0.5 à 25 °C/m in
Masse des échantillons	~0.1 à 20 mg	10 à 200 mg

Figure 3.1 : performances des calorimètres utilisés (TG-DSC 111 de SETARAM).

Ces appareils ont été étalonnés régulièrement dans des conditions expérimentales proches de celles qui sont utilisées lors des tests des matériaux graphite/sel. L'étalonnage concerne aussi bien la ligne

de base, que la température et l'enthalpie des transformations. Pour l'étalonnage en température et en énergie on a utilisé les matériaux étalon qui sont répertoriés dans le Tableau 3.2 et qui balayent la gamme de températures comprises entre 200 et 550°C. Notons que seuls l'étain (NIST SRM 2220) et le zinc (NIST SRM 221a) sont reconnus comme étalons certifiés pour l'étalonnage en énergie. Un étalonnage supplémentaire par effet Joule a été effectué sur le calorimètre TG-DSC 111.

Produit	Enthalpie de fusion (J/g)	Température de fusion (°C)
Indium	28.4	156.9
Etain	60.2	232
Plomb	24.7	327.5
Zinc	107.4	419.6

Tableau 3.2 : Matériaux étalons pour la calibration des DSC

Les matériaux graphite/sel ayant fait l'objet d'une étude exhaustive sont listés dans le tableau 3.3 ci-dessous. Cinq sels différents ($\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, LiNO_3 , ZnCl_2 , $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) et trois voies d'élaboration (dispersion, compression uniaxiale et compression isostatique), avec différentes valeurs des paramètres d'élaboration, ont été considérées.

	Dispersion	GNE (uniaxiale)	Compression isostatique
$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$	5, 10, 15, 20 et 30% 15, 44, 75 et 150 μm	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 et 15%	oui
LiNO_3	5, 10, et 20 % 15, 75 et 150 μm	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 et 15%	non
$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	5, 10, et 20 % 15, 75 et 150 μm	5, 10 et 15%	non
ZnCl_2	5, 10, 15 et 40% 15 et 75 μm	non	non
$\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$	5, 10, 15 et 20 % 15, 75 et 150 μm	2.7, 5.4 et 8 %	non

Tableau 3.3 : Composites testés en fonction du type de graphites et de la mise en forme (pourcentages massiques et taille des particules de graphite synthétique).

Des analyses moins systématiques ont été également effectuées sur des composites à base de $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$, KNO_3 , LiBr , NaOH , KOH , KCl et CaCl_2 .

Notons enfin que la DSC111-Setaram a été utilisé pour l'analyse des binaires $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de tous leurs composites. Cet appareil a été également employé pour tester l'ensemble des échantillons mis en forme par compression uni-axiale ($\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, LiNO_3 , $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$) car il permet de travailler avec des volumes d'échantillon plus grands, en accord

avec la taille des hétérogénéité de ces matériaux. Sur le Pyris Diamond de Perkin-Elmer, il a été mené l'analyse des sels LiNO_3 , ZnCl_2 et NaCl/MgCl_2 ; ainsi que celle de tous les composites dispersés associés à ces sels.

3.2. ÉTUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR DISPERSION

Cette section décrit les résultats des analyses effectuées sur des composites obtenus par dispersion de particules de SFG dans les sels suivants : $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, LiNO_3 , $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$, KNO_3 et LiBr . Il s'agit d'analyser l'influence que le graphite (taille des particules ou quantité) peut avoir sur les propriétés de transition de phase des sels.

3.2.1. Cas des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

Le système binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ a déjà été utilisé par le passé pour stocker de l'énergie thermique à haute température, surtout dans des applications concernant la production d'électricité par des technologies solaires de concentration [54]. Le diagramme de phases du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ est donné dans la figure 3.4 [55]. On constate la présence d'un point eutectique correspondant à un mélange des deux sels en proportion 50%_{mol}. La température de fusion et l'enthalpie de changement de phase au point eutectique sont 223°C et 105 J/g respectivement [38]. La pureté des sels utilisés dans ce travail est de 99%, aussi bien pour le nitrate de sodium que pour le nitrate de potassium.

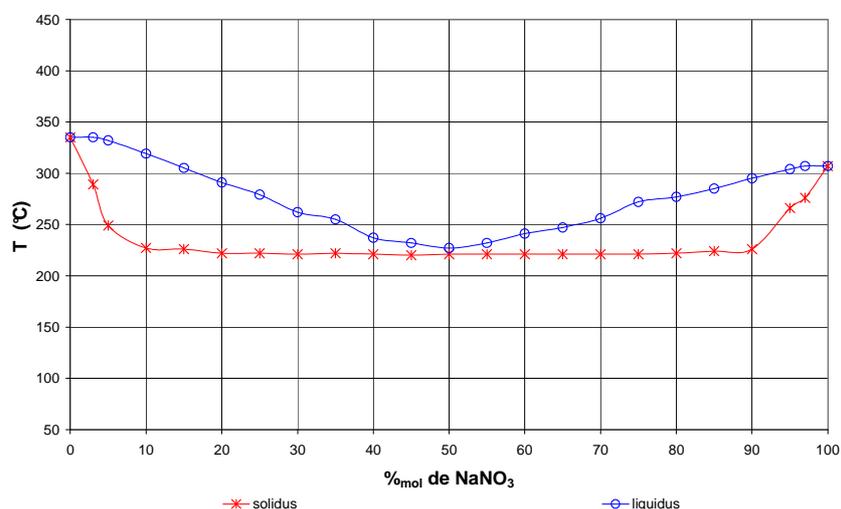


Figure 3.4 : Diagramme de phases du binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$.

L'essentiel des tests calorimétriques sur le $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (50%_{mol}) ont été effectués à des vitesses de balayage en température de 5°C/min. Une dizaine d'échantillons ont été testés en leur faisant subir entre 10 et 15 de cycles de fusion/cristallisation. On dispose donc de 150 thermogrammes pour l'analyse. Aucun problème de corrosion ou d'affinité avec le graphite n'a été détecté.

Le thermogramme de la figure 3.5, correspondant à un cycle de fusion/cristallisation d'un des échantillons, montre l'allure typique des thermogrammes de mélanges eutectiques. Par ailleurs, il permet de constater que la surfusion du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ est négligeable.

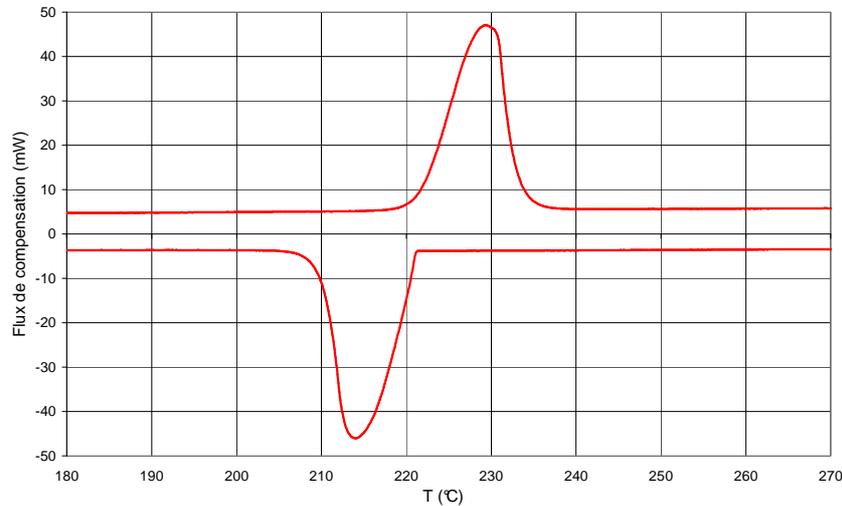


Figure 3.5 : Flux de compensation vs température pour le binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ayant subi un refroidissement et un réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 3.6 montre les thermogrammes d'un échantillon ayant été cyclé dix fois. On remarque la stabilité du mélange $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 50%mol au cours des cycles successifs de fusion/cristallisation.

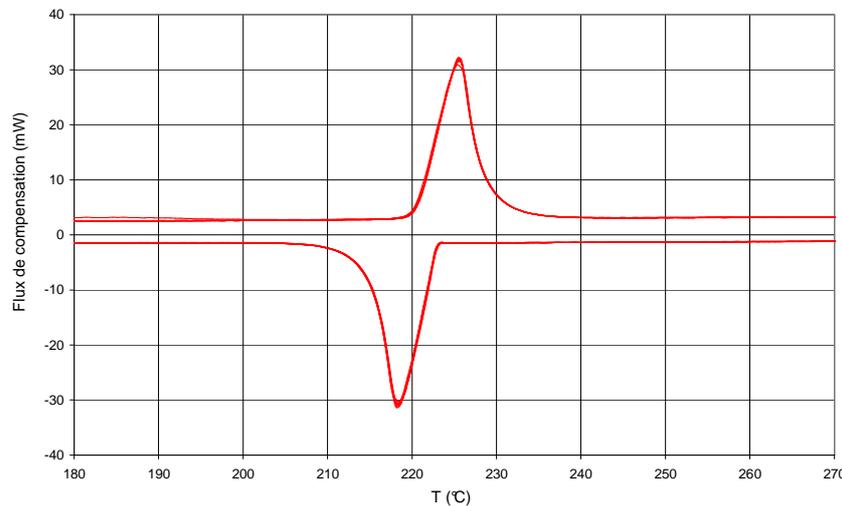


Figure 3.6 : Flux de compensation vs température pour le binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ayant subi 10 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A partir des 150 thermogrammes disponibles, on peut estimer les valeurs moyennes des températures et des enthalpies de fusion/cristallisation, elles sont données dans le tableau suivant :

	Fusion		Cristallisation	
	T_{onset} (°C)	Δh_f (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh_c (J/g)
Valeur moyenne	220.6	104.3	222.9	104.6
Ecart type	0.78	1.87	0.62	1.53

Tableau 3.4 : Valeurs moyennes des températures et des enthalpies de changement de phase du binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$.

Remarque : Dans les expériences calorimétriques effectuées à des vitesses de balayage de 5°C, la température de fusion est inférieure à la température de cristallisation. Par contre, si l'on diminue la vitesse des rampes à 1°C/min, les résultats obtenus (figure 3.7) rentrent dans l'ordre, avec une température de fusion légèrement supérieure à la température de cristallisation. On n'a pas noté de dérive d'étalonnage.

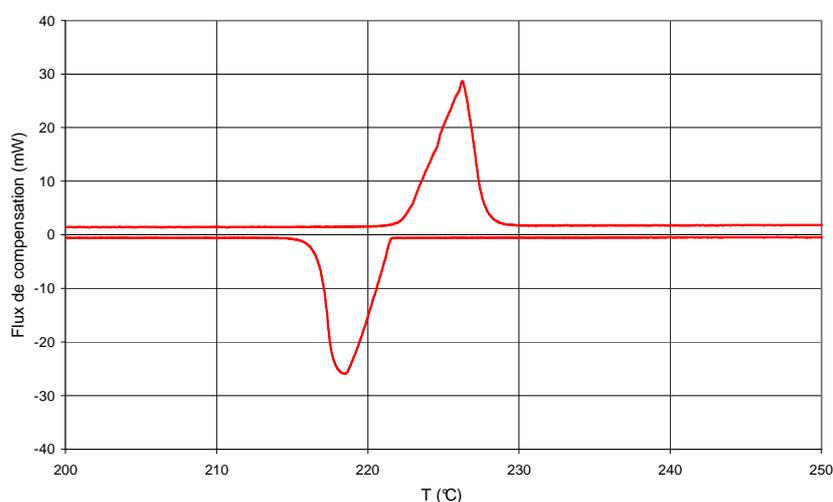
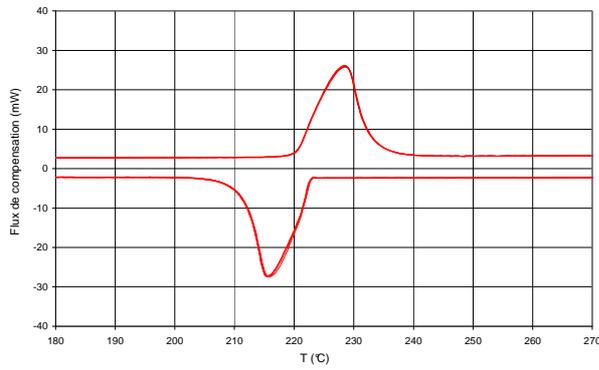


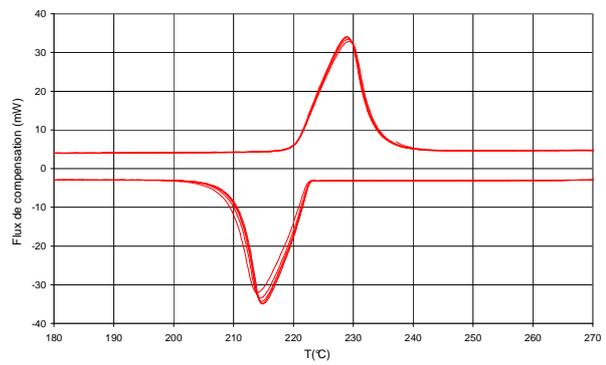
Figure 3.7 : Flux de compensation vs température pour le binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ayant subi un refroidissement et un réchauffement à 1°C/min.

L'influence de la quantité de graphite sur les propriétés de transition de phase du sel est analysée à partir d'une série de composites élaborés par dispersion de particules de SFG dans le $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ avec des pourcentages en masse de graphite allant de 5 à 30%. Trois échantillons différents de chaque composite ont été testés en les soumettant à des cycles successifs de fusion/cristallisation (20-40 par composite). Les thermogrammes obtenus sont donnés dans les figures 3.8 et 3.9 : la première correspond à des composites avec des particules de SFG de 15 μm de taille moyenne (SFG15), tandis que la deuxième contient les résultats relatifs aux composites élaborés avec des particules de 75 μm (SFG75). On reconnaît dans tous les cas l'allure classique des thermogrammes correspondant à des mélanges eutectiques. Par ailleurs, les résultats se répètent d'un cycle sur l'autre. Si l'on compare les températures de fusion et de cristallisation des composites avec celles du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, on observe qu'elles diffèrent en moins 0.4°C (voir Tableau 3.5). Sachant que

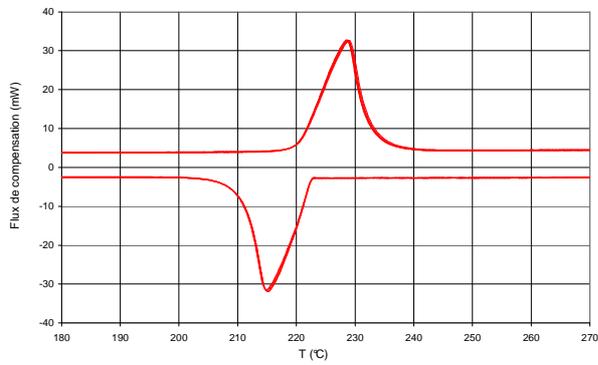
l'incertitude de mesure est de l'ordre de 0.5°C , on peut considérer que le graphite n'a pas d'influence sur les températures de transition du sel. Ces composites ne présentent pas de surfusion.



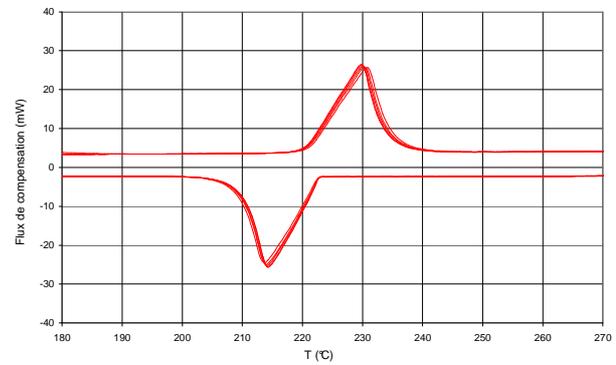
(a) sel + 5%_m SFG15



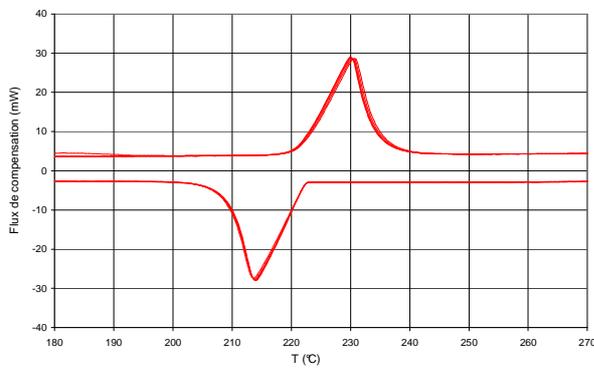
(b) sel + 10%_m SFG15



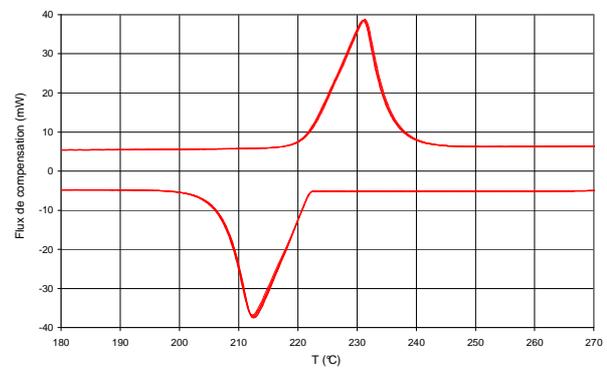
(c) sel + 15%_m SFG15



(d) sel + 20%_m SFG15

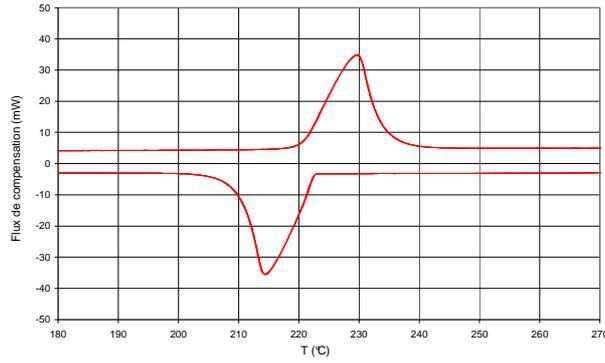


(e) sel + 25%_m SFG15

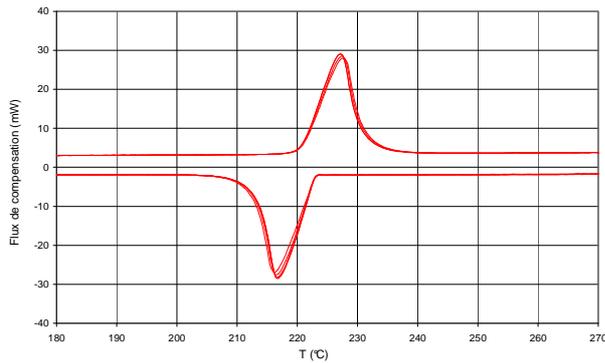


(f) sel + 30%_m SFG15

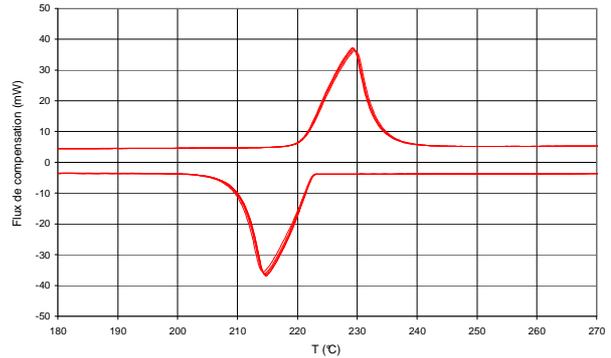
Figure 3.8 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et SFG15 synthétique ayant subi 10 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



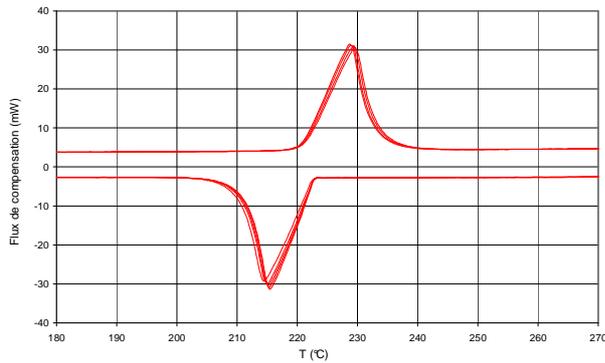
(a) sel + 10%_m SFG75



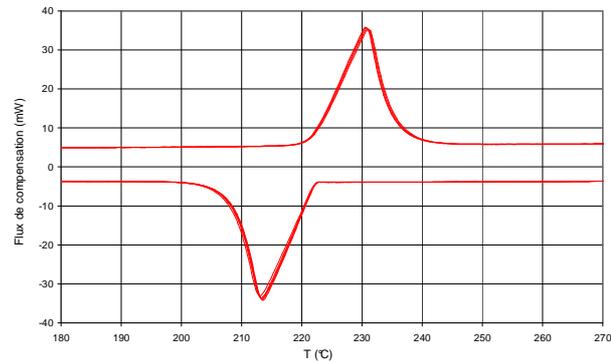
(b) sel + 15%_m SFG75



(c) sel + 20%_m SFG75



(d) sel + 25%_m SFG75



(e) sel + 30%_m SFG75

Figure 3.9 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$ et SFG75 synthétique ayant subi 10 cycles de refroidissement et de réchauffement à 5°C/min.

La figure 3.10 donne l'évolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la quantité de graphite ajoutée pour les composites élaborés avec du SFG15. Les points bleus pleins représentent l'enthalpie par unité de masse de l'échantillon (Δh), tandis que les points rouges vides représentent l'enthalpie par unité de masse de sel dans l'échantillon (Δh_{MCP}). On remarque que l'écart entre l'enthalpie de fusion du sel seul et celle du sel dans le composite (Δh_{MCP}) est très faible. La même conclusion peut être déduite de la figure 3.11, correspondant aux composites élaborés avec du SFG75. Par ailleurs, le même type de résultats a été obtenu pour les enthalpies de cristallisation (voir Tableau 3.5).

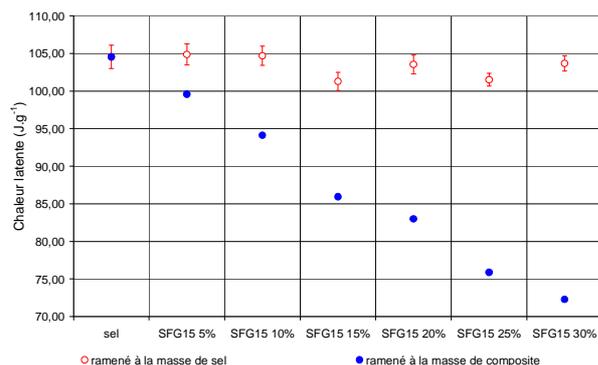


Figure 3.10 : Chaleurs latentes des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et de SFG15 reportés à la masse de sel (point rouge creux) et à la masse de composite (point bleu plein) en fonction de la quantité de graphite.

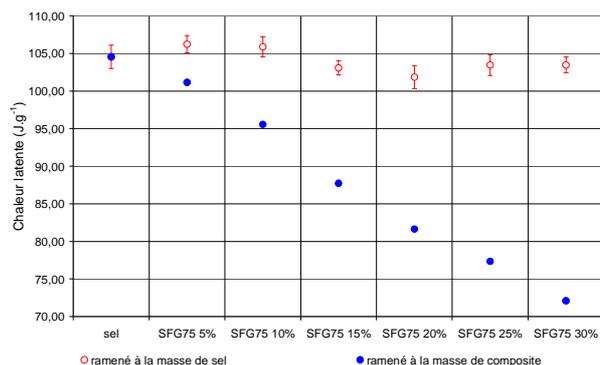


Figure 3.11 : Chaleurs latentes des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et de SFG75 reportés à la masse de sel (point rouge creux) et à la masse de composite (point bleu plein) en fonction de la quantité de graphite.

On peut donc affirmer que pour des pourcentages en masse inférieurs ou égaux à 30%, le graphite n'altère ni la composition, ni la stabilité, ni les propriétés de changement de phase du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$.

Pour étudier l'influence de la taille des particules de graphite, une nouvelle série d'échantillons a été analysée. La quantité de graphite a été fixée à 20% et quatre tailles de particules de SFG (15, 44, 75 et 150 μm) ont été utilisées. Comme d'habitude, trois échantillons différents de chaque composite ont été testés et cyclés quarante fois chacun. Des résultats similaires aux précédents sont observés : quelle que soit la taille des particules de SFG, que ce soit à la fusion ou à la cristallisation, les thermogrammes sont stables au cours des cycles successifs (figure 3.12) et les températures de fusion/cristallisation (Tableau 3.5) coïncident à 0.3 $^\circ\text{C}$ près avec celles du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$. Comme précédemment, la figure 3.13 (voir aussi Tableau 3.5) montrent que les écarts observés entre l'enthalpie de fusion du sel seul et celle du sel dans les composites (Δh_{MCP}) ne sont pas significatifs.

On peut donc affirmer que pour des tailles de particules entre 5 et 150 μm , le graphite n'altère ni la composition, ni la stabilité, ni les propriétés de changement de phase du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$.

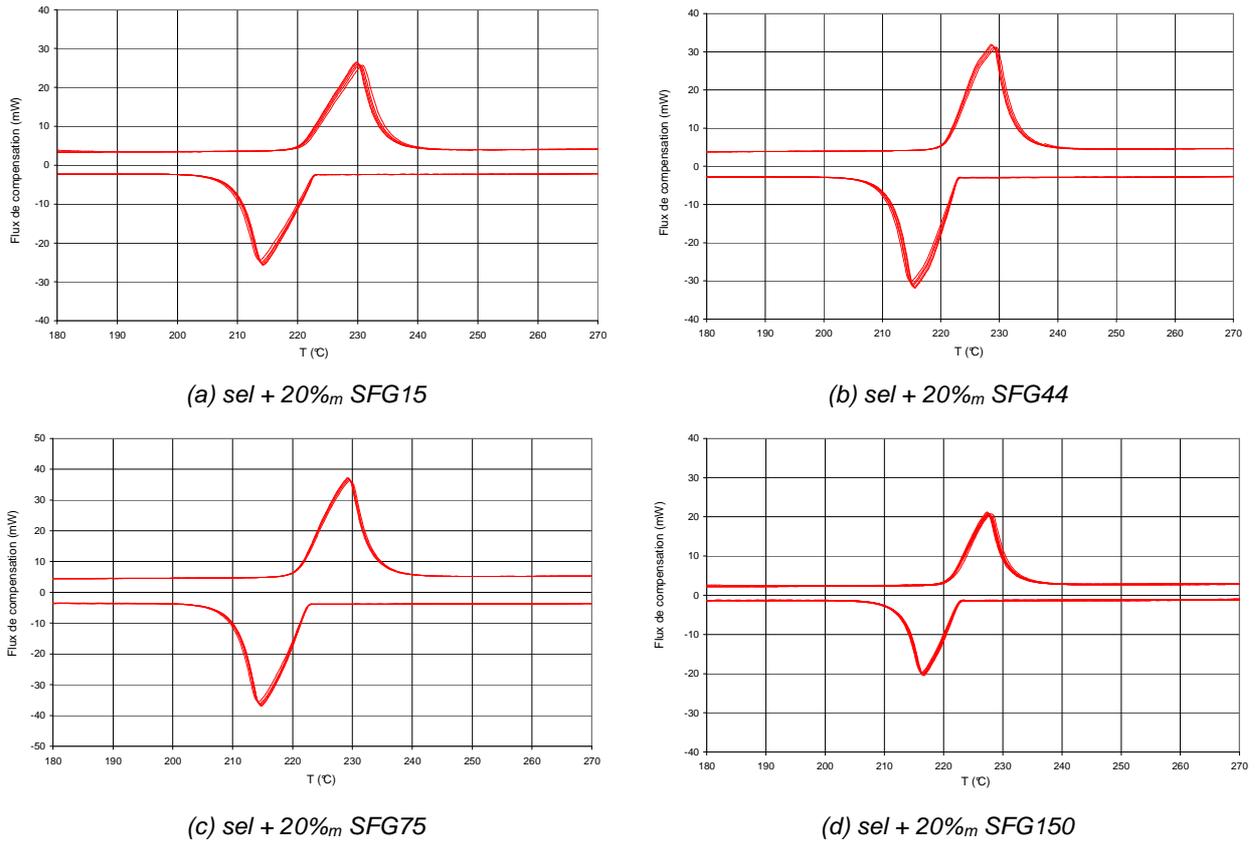


Figure 3.12 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$ et de graphite synthétique ayant subi 10 cycles à $5^\circ C/min$.

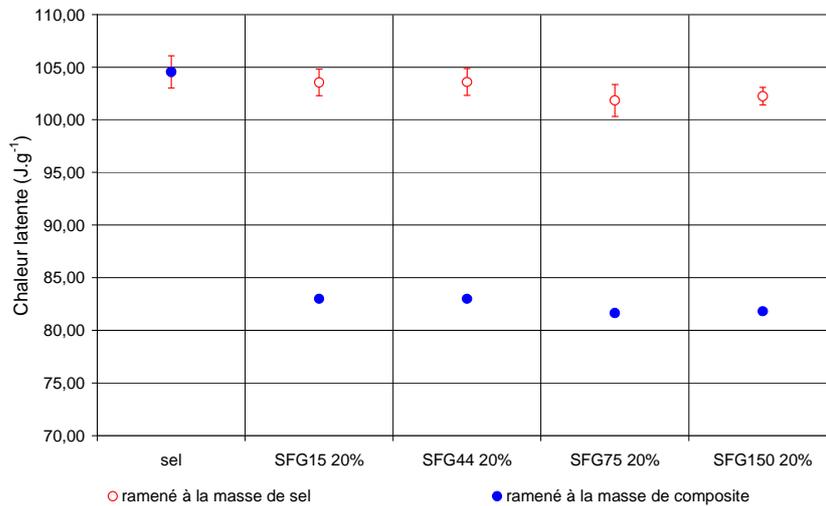


Figure 3.13 : Chaleurs latentes des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$ et de SFG reportés à la masse de sel (point rouge creux) et à la masse de composite (point bleu plein) en fonction de la taille des particules.

Le tableau 3.5 répertorie l'ensemble des propriétés de changement de phase mesurées pour les différents composites testés ($5^\circ C/min$) :

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)
NaNO ₃ /KNO ₃	220.6 ± 0.33	104.3 ± 1.9	104.3 ± 1.9	223 ± 0.34	104.6 ± 1.5	104.6 ± 1.5
5% SFG75	220.5 ± 0.4	100.9 ± 1.1	106.2 ± 1.1	223.3 ± 0.16	101.2 ± 0.4	106.2 ± 1.2
10% SFG75	220.1 ± 0.5	95.6 ± 0.6	106.3 ± 0.6	223.1 ± 0.14	95.6 ± 0.6	105.9 ± 1.3
15% SFG75	220.5 ± 0.2	87.8 ± 1.0	103.4 ± 1.1	223.3 ± 0.20	87.7 ± 1.0	103.1 ± 0.9
20% SFG75	220.5 ± 0.3	81.6 ± 1.2	101.7 ± 1.6	222.8 ± 0.32	81.6 ± 1.1	101.8 ± 1.5
25% SFG75	220.9 ± 0.4	78.6 ± 0.7	105.2 ± 0.9	222.9 ± 0.22	77.4 ± 1.0	103.5 ± 1.4
30% SFG75	220.5 ± 0.8	73.6 ± 0.7	104.4 ± 1.3	223.0 ± 0.4	72.1 ± 0.8	103.5 ± 1.1
5% SFG15	219.8 ± 0.41	98.9 ± 0.9	104.2 ± 1.0	223.2 ± 0.21	99.6 ± 1.3	104.9 ± 1.4
10% SFG15	220.0 ± 0.22	92.7 ± 0.7	103.1 ± 0.8	223.4 ± 0.23	94.1 ± 1.1	104.7 ± 1.3
15% SFG15	220.3 ± 0.32	86.4 ± 1.0	101.8 ± 1.2	223.1 ± 0.15	85.9 ± 1.0	101.3 ± 1.2
20% SFG15	221.0 ± 0.3	83.1 ± 0.9	103.7 ± 1.3	222.5 ± 0.18	83 ± 0.9	103.6 ± 1.3
25% SFG15	221.3 ± 0.2	76.6 ± 0.8	102.4 ± 1.1	222.7 ± 0.14	75.9 ± 0.6	101.5 ± 0.9
30% SFG15	220.6 ± 0.6	71.8 ± 0.4	103.1 ± 0.6	222.7 ± 0.14	72.3 ± 0.7	103.7 ± 1.0
20% SFG44	220.5 ± 0.3	82.8 ± 0.8	103.4 ± 1.2	222.9 ± 0.35	83 ± 0.9	103.6 ± 1.3
20% SFG150	220.9 ± 0.3	81.8 ± 0.9	102.2 ± 0.9	222.6 ± 0.28	81.8 ± 0.6	102.2 ± 0.8

Tableau 3.5 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesuré pour les composites à base de NaNO₃/KNO₃ et de graphite synthétique.

3.2.2. Cas des composites à base de LiNO₃

Le nitrate de lithium est un produit chimique utilisé comme agent fournisseur d'oxygène dans l'aérospatiale, comme agent favorisant la sensibilité des films couleurs, comme torche de détresse, etc. Il fond à 254°C et, comme la plupart des sels dont le composé alcalin est le lithium, il possède une enthalpie de changement de phase élevée : 370.7 J/g [3]. Le nitrate de lithium utilisé dans ce travail est de qualité laboratoire, avec une pureté de 99%. Il s'agit d'un sel hygroscopique, ce qui exige quelques précautions d'emploi. L'ensemble des tests calorimétriques que nous allons présenter, que ce soit sur le sel seul ou sur les composites, a été effectué à des vitesses de balayage de 5°C/min.

La figure 3.14 représente le thermogramme correspondant à un échantillon de LiNO₃ sans graphite lors d'un cycle de fusion/cristallisation. Les valeurs de la température de fusion et de l'enthalpie de changement de phase estimées à partir du thermogramme sont 252.6°C et 361J/g, ce qui est en relative accord avec les valeurs citées ci-dessus. Contrairement à l'eutectique étudié précédemment, le degré de surfusion du LiNO₃ est important (ici 8°C).

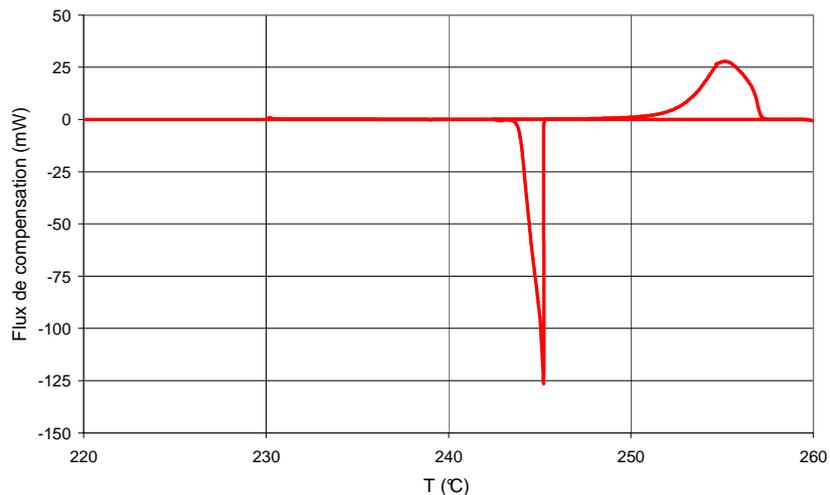


Figure 3.14 : Flux de compensation vs température pour le LiNO_3 ayant subi un refroidissement et un réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Comme le montre la figure 3.15, aucun problème de stabilité n'est à remarquer. Les pics de fusion se superposent convenablement lors des cycles successifs. Le caractère aléatoire de la cristallisation est bien illustré sur cette même figure. On observe des degrés de surfusion allant de 4.8°C jusqu'à 47°C (voire plus car pour certaines manipulations aucun signal n'a été détecté à la cristallisation dans la plage de températures balayée). Comme expliqué par [53], on trouve le caractère aléatoire de la cristallisation des liquides surfondus en rapport directe avec la nucléation.

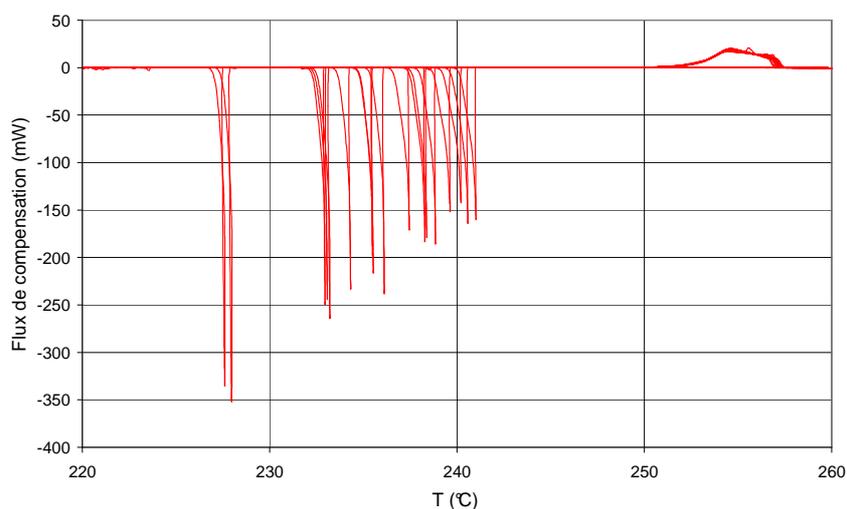


Figure 3.15 : Flux de compensation vs température pour le LiNO_3 ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les températures et les enthalpies de transition de phase du nitrate de lithium, estimées à partir de 200 thermogrammes (10 échantillons), sont données dans le tableau 3.6 :

	fusion		cristallisation		ΔT (°C)
	T_{onset} (°C)	Δh_f (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh_c (J/g)	
Moyenne	252.6	361	240.2	364	12.4
Ecart type	0.37	8.04	8.36	8.62	8.47
Minimum	251.6	344	205.4	346	4.8
Maximum	253.1	381	248.1	385	47.4

Tableau 3.6 : Résultats calorimétriques pour le nitrate de lithium.

La première étude réalisée sur les composites à base de LiNO_3 et de graphite synthétique a pour but d'analyser l'influence de la quantité de graphite sur propriétés de changement de phase. La taille des lamelles de graphite sélectionnée est $150\mu\text{m}$ et des composites à trois concentrations différentes de SFG (5, 10 et 20 %_m) ont été élaborés. Pour chaque composite (3 au total), cinq échantillons différents ont été testés au calorimètre. On dispose au total des informations calorimétriques correspondant à une centaine de cycles de fusion/cristallisation.

Sur la figure 3.16, sont représentés les thermogrammes issus des essais réalisés sur : (a) un échantillon du composite $\text{LiNO}_3 + 5\%$ SFG150, (b) un échantillon du composite $\text{LiNO}_3 + 10\%$ SFG150, et (c) un échantillon du composite $\text{LiNO}_3 + 20\%$ SFG150. Ils ont tous subi 20 cycles de fusion/cristallisation. Comme pour le sel sans graphite, on observe une bonne reproductibilité des pics de fusion. Pour la cristallisation, le caractère aléatoire est toujours présent. Cependant la gamme de température sur laquelle la cristallisation se produit est plus faible que dans le cas du sel seul, sans qu'il y ait pour autant modification des enthalpies de cristallisation. Le tableau 3.7 appuie ces remarques en donnant les valeurs moyennes, l'écart type, le minimum et le maximum des températures de cristallisation obtenues sur l'ensemble des expériences effectuées. On constate que l'écart type sur la température de cristallisation des composites est beaucoup plus faible que celui du sel seul. Ces écarts types sont du même ordre de grandeur entre eux : 1.52, 1.13 et 1.49 respectivement pour des composites avec 5%, 10% et 20% de SFG150.

Sur les mêmes figures, on note également un élargissement de la base des pics de fusion et un abaissement significatif de la température de fin de fusion par rapport au sel seul. Le tableau 3.10, montre que ce phénomène d'avancement de la fusion est d'autant plus important que la quantité de graphite dans le composite est élevée. Nous reviendrons par la suite sur ce comportement.

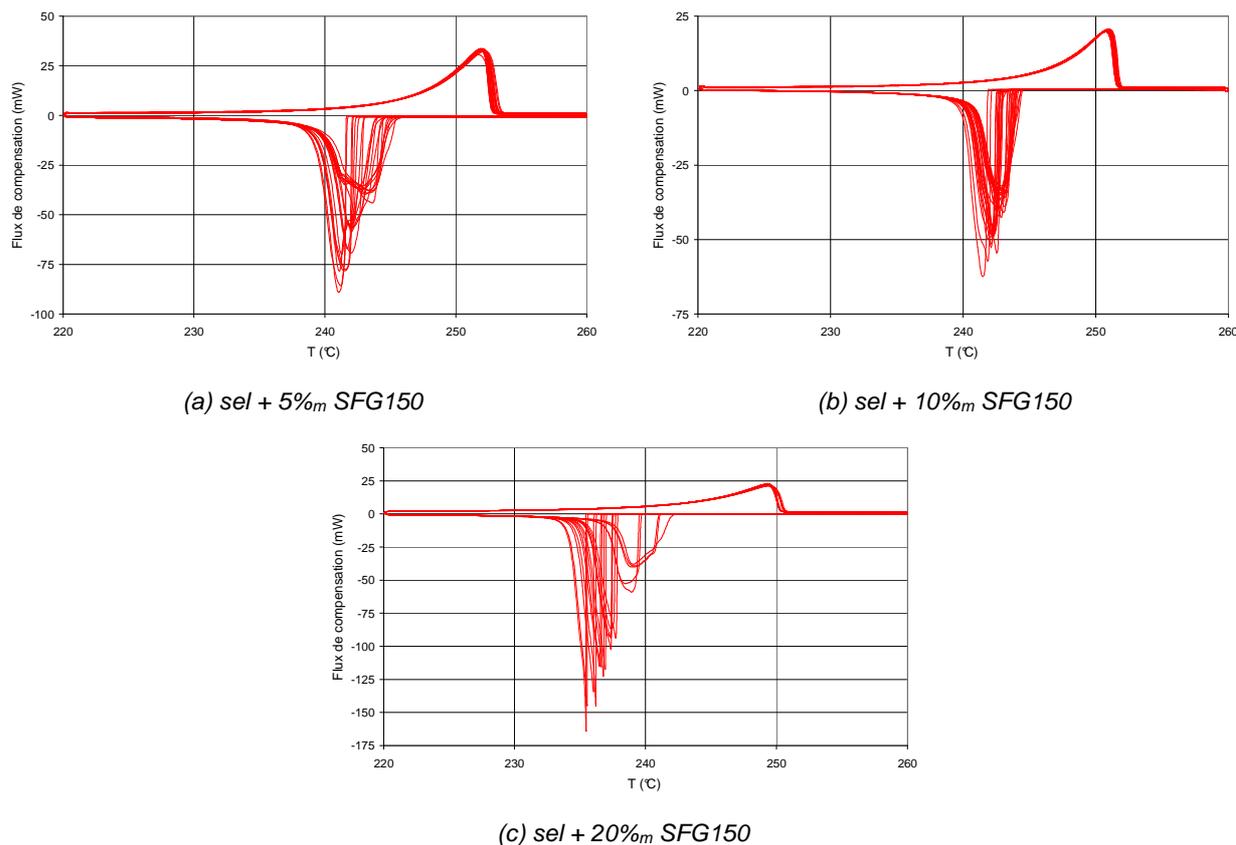


Figure 3.16 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de LiNO_3 et de SFG150 ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

T_c ($^\circ\text{C}$)	LiNO_3	5% SFG150	10% SFG150	20% SFG150
moyenne	240.2	243.9	242.8	241.5
Ecart type	8.36	1.52	1.13	1.49
Minimum	205.4	239.4	240.9	236.5
Maximum	248.1	245.8	245.3	244.1

Tableau 3.7 : Influence de la quantité de graphite sur la température de cristallisation des composites $\text{LiNO}_3/\text{SFG150}$.

La deuxième étude des composites LiNO_3/SFG a pour but d'analyser l'influence de la taille des particules. Pour ce faire trois tailles de lamelles de SFG ont été sélectionnées : 15, 75 et 150 μm . L'analyse a été faite sur des composites contenant 10%_m de graphite. Pour chaque composite, cinq échantillons différents ont été testés et ont subi une centaine de cycles.

Sur la figure 3.17, sont représentés trois thermogrammes correspondant à des échantillons des composites $\text{LiNO}_3 + 10\% \text{ SFG15}$, $\text{LiNO}_3 + 10\% \text{ SFG75}$ et $\text{LiNO}_3 + 10\% \text{ SFG150}$, respectivement (20 cycles de fusion/cristallisation par échantillon). On y retrouve le même type de comportements que précédemment. A savoir : la gamme de température où apparaît la cristallisation est plus faible que

dans le cas du sel seul, les pics de fusion se sont élargis et la température de fin de fusion est sensiblement abaissée. Les tableaux 3.8 et 3.10 renforcent ces remarques.

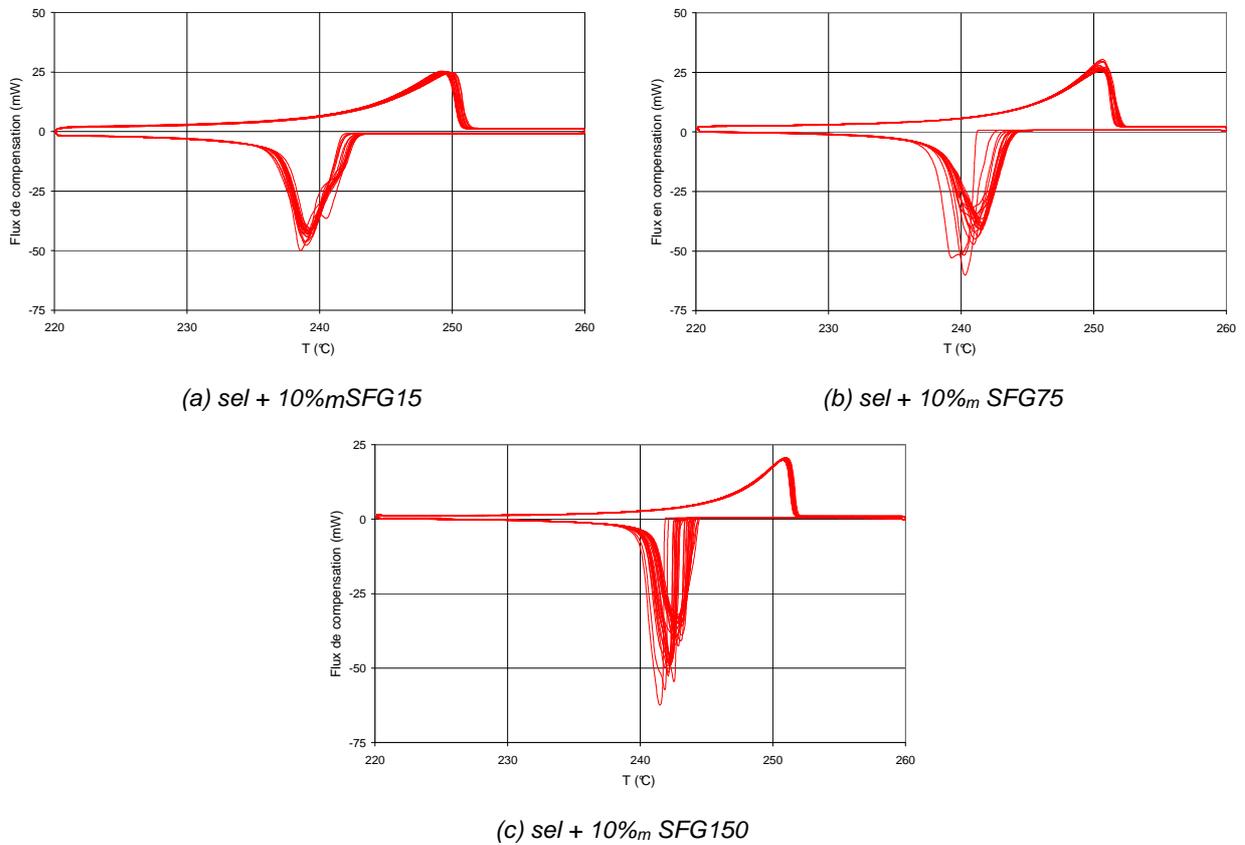


Figure 3.17 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de LiNO_3 ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en fonction de la taille des particules et pour une concentration en graphite de 10%.

T_c ($^\circ\text{C}$)	LiNO_3	10% SFG15	10% SFG75	10% SFG150
moyenne	240.2	242.35	242.3	242.8
Ecart type	8.36	1.16	1.62	1.13
Minimum	205.4	238.3	237.7	240.9
Maximum	248.1	245.5	244.5	245.3

Tableau 3.8 : Influence de la taille des particules de graphite sur la température de cristallisation des composites LiNO_3 /graphite synthétique.

D'une manière générale, quelle que soit la quantité de graphite (figure 3.18) ou quelle que soit la taille des particules de SFG (figure 3.19), l'enthalpie des composites par unité de masse de sel (points rouges pleins) est équivalente à celle du LiNO_3 seul. Les écarts se situent dans l'intervalle d'erreur associée à l'appareil de mesure. Notons que le même type de résultats est obtenu pour les enthalpies de cristallisation.

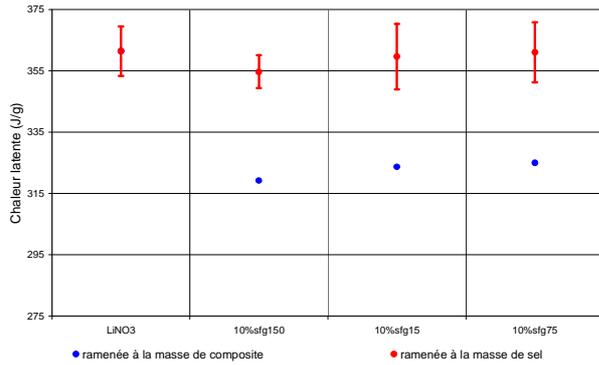


Figure 3.18 : Chaleur latente des composites à base de LiNO_3 et de graphite synthétique en fonction du pourcentage de graphite.

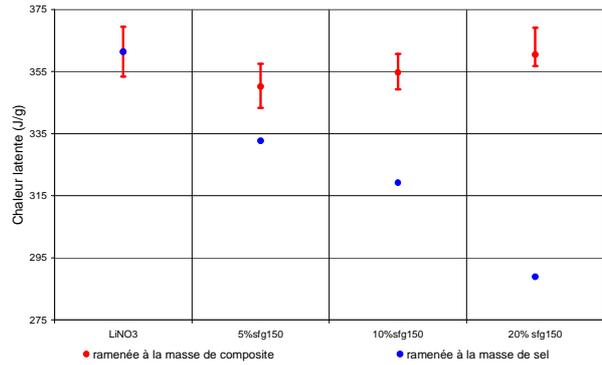


Figure 3.19 : Chaleur latente des composites à base de LiNO_3 et de graphite synthétique en fonction de la taille des particules.

Les tableaux 3.7 et 3.8 montrent que les valeurs moyennes des températures de cristallisation des différents composites sont peu influencées par le graphite. On peut supposer que les différences entre les structures cristallines du graphite et du sel sont telles que le graphite n'induit pas la nucléation hétérogène sur sa surface. On observe néanmoins que le graphite aide à réduire significativement la dispersion des valeurs de température de cristallisation autour de la moyenne. Pour le sel on observe des fonctions de probabilité de cristallisation qui diffèrent fortement quant à la forme par rapport à celles des composites. Cet effet dépend principalement de la quantité de graphite ajouté (figure 3.20), la taille étant un paramètre secondaire (figure 3.21).. Dans la figure 3.22 on a représenté le degré de surfusion d'un échantillon de LiNO_3 lors d'une quarantaine de cycles successifs de fusion/cristallisation. On notera que le degré de surfusion du sel seul a tendance à augmenter au cours des cycles, comme s'il gardait mémoire de son passé.

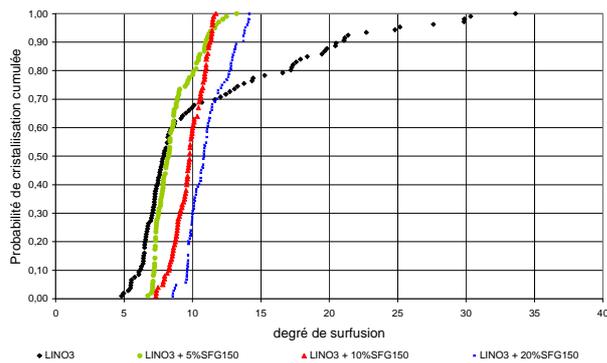


Figure 3.20 : Probabilité de cristallisation cumulée⁹ en fonction du de gré de surfusion : influence de la quantité de graphite.

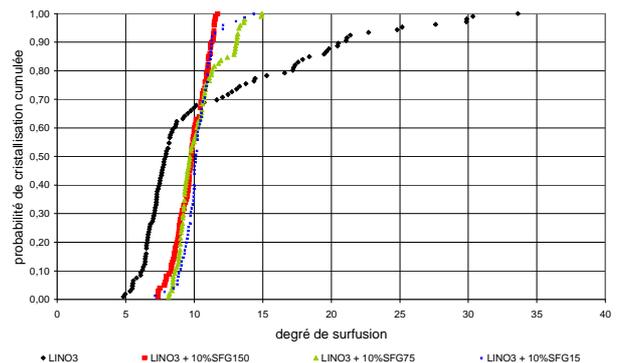


Figure 3.21 : Probabilité de cristallisation cumulée en fonction du de gré de surfusion : influence de la taille des particules.

⁹ Par exemple, quand le degré de surfusion du composite contenant 5% de SFG150 vaut 10°C, la probabilité cumulée vaut 0.79. Cela signifie que 79% des échantillons testés ont cristallisé avec des degrés de surfusion inférieurs ou égal à 10°C.

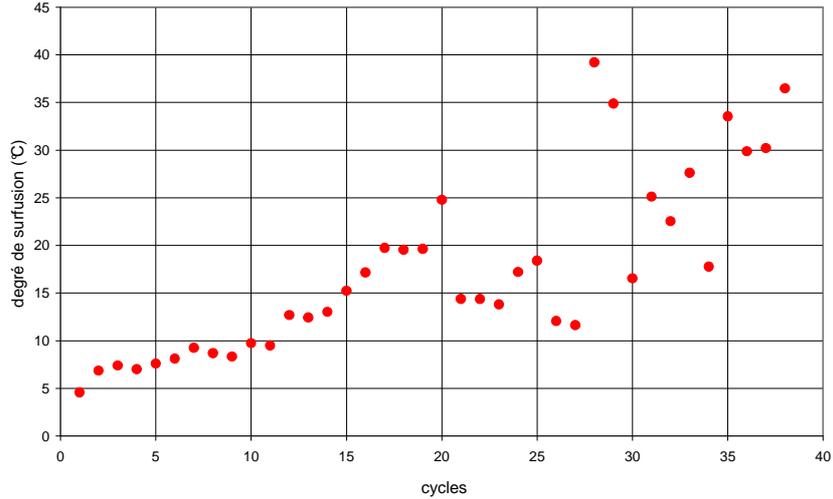


Figure 3.22 : Mise en évidence d'un effet mémoire pour LiNO_3 .

Nous revenons maintenant sur la fusion. Globalement, on constate que le graphite provoque un élargissement significatif de la base du pic de fusion et qu'il diminue la température de fusion du sel. Ces phénomènes sont d'autant plus accentués que la quantité de graphite dans le composite est importante (figure 3.23), la taille des particules ne jouant qu'un rôle secondaire (figure 3.24). Malgré ces différences de température à la fusion, l'enthalpie de changement de phase du sel n'est pas modifiée par l'ajout du graphite (figures 3.18 et 3.19).

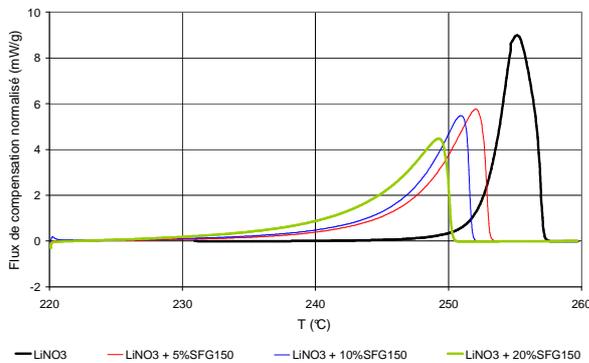


Figure 3.23 : Influence de la quantité de graphite sur la cinétique de fusion du LiNO_3 .

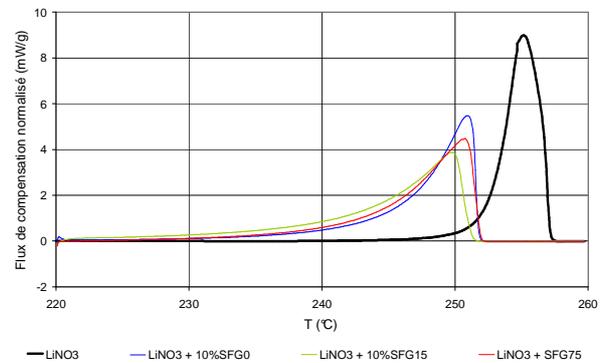


Figure 3.24 : Influence de la quantité de graphite sur la cinétique de fusion du LiNO_3 .

Enfin des conséquences pratiques intéressantes pour le stockage d'énergie découlent du fait que la température de cristallisation du sel reste en moyenne inchangée alors que celle de fusion est avancée quand on ajoute du graphite SFG au LiNO_3 . En effet, le degré de surfusion vu par un système de stockage comportant du graphite (différence entre la température de fusion et de cristallisation du composite) serait fortement réduit par rapport à celui dans un système de stockage à base de sel. La figure 3.25 illustre ce propos : à gauche on présente l'histogramme de fréquences correspondant au degré de surfusion observé pour le sel (en rouge vers le haut) et à celui des

composites à base de LiNO_3 + 5% SFG150 (en bleu vers le bas) en prenant comme température de fusion de référence celle du sel. A droite on trouve les histogrammes de fréquences avec en abscisse le degré de surfusion calculé en prenant comme température de fusion de référence celle obtenue avec le composite.

Degré de surfusion moyen ΔT (°C)	LiNO_3	5% SFG150	10% SFG150	20% SFG150	10% SFG15	10% SFG75
en prenant comme référence la température de fusion du sel	12.4	8.7	9.8	11.1	10.3	10.3
en prenant comme référence la température des composites	12.4	2.0	3.0	1.8	0.6	1.9

Tableau 3.9 : Différence entre le degré de surfusion moyen thermodynamique et pratique.

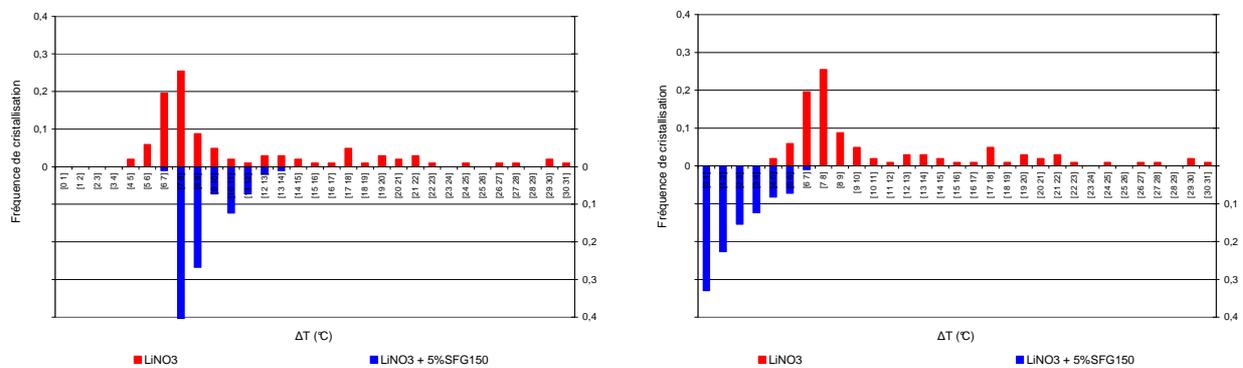


Figure 3.25 : Histogramme représentant la différence de distribution du degré de surfusion en prenant la température de fusion moyenne du sel comme référence (gauche) et en prenant la température de fusion moyenne des composites à base de LiNO_3 + 5% SFG150 (droite).

De part les conséquences pratiques ci-dessus évoquées, le comportement des composites LiNO_3/SFG à la fusion mériterait d'être analysé plus en détail. Le chapitre 6 est dédié à ce sujet et apporte quelques éléments explicatifs des phénomènes observés.

Le tableau suivant synthétise l'ensemble des tests effectués sur les composites à base de LiNO_3 et de graphite synthétique.

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)
LiNO ₃	252.6 ± 0.4	361 ± 8.0	361 ± 8.0	240.2 ± 8.4	364 ± 8.6	364 ± 8.6
5% SFG150	246.5 ± 0.4	333 ± 6.9	350 ± 7.3	243.9 ± 1.5	333 ± 3.4	351 ± 3.6
10% SFG150	245.8 ± 0.6	319 ± 5.4	355 ± 6.0	242.8 ± 1.1	315 ± 5.2	350 ± 5.8
20% SFG150	243.3 ± 0.5	289 ± 3.7	361 ± 4.7	241.5 ± 1.5	289 ± 5.2	361 ± 6.6
10% SFG15	243.0 ± 0.6	324 ± 10.7	360 ± 11.9	242.4 ± 1.2	323 ± 4.9	359 ± 5.5
10% SFG75	244.3 ± 1.1	325 ± 9.8	361 ± 10.9	242.3 ± 1.6	324 ± 5.7	360 ± 6.3

Tableau 3.10 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesuré pour les composites à base de nitrate de lithium et de graphite synthétique.

3.2.3. Cas des composites à base de Li₂CO₃/Na₂CO₃

Le binaire composé de carbonate de lithium et de carbonate de sodium est utilisé comme support réactionnel dans l'industrie, il est également utilisé par les piles à combustibles à carbonate fondu. Comme le montre le diagramme de phase ci-dessous [56], le mélange de ces deux corps à 48%_{molaire} en carbonate de sodium est un mélange eutectique qui fond à 500°C.

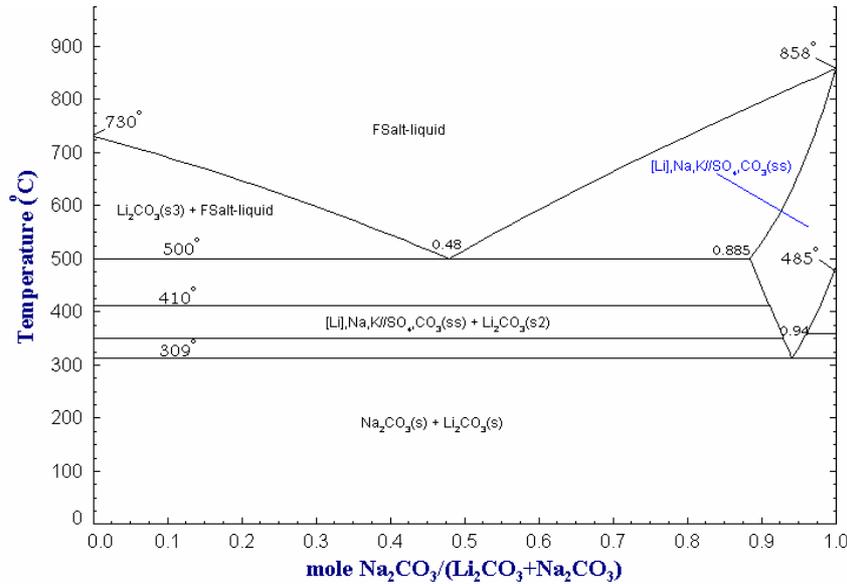


Figure 3.26 : Diagramme de phases du binaire Li₂CO₃/Na₂CO₃.

La pureté du carbonate de lithium utilisé dans ce travail est de 99% et celle du carbonate de sodium est 99.5%. Les tests calorimétriques sur le système binaire Li₂CO₃/Na₂CO₃ ont été effectués à des vitesses de balayage de 5°C/min. Ils concernent une dizaine d'échantillons et une centaine de cycles de fusion/cristallisation environ. Aucun problème de corrosion ou de perte de masse n'a été détecté lors des tests.

Comme illustré à la figure 3.27, la fusion se répète à l'identique lors des cycles successifs de fusion/cristallisation. On observe également des degrés de surfusion allant de 0.5°C à 8.4°C avec une valeur moyenne de 3.3°C.

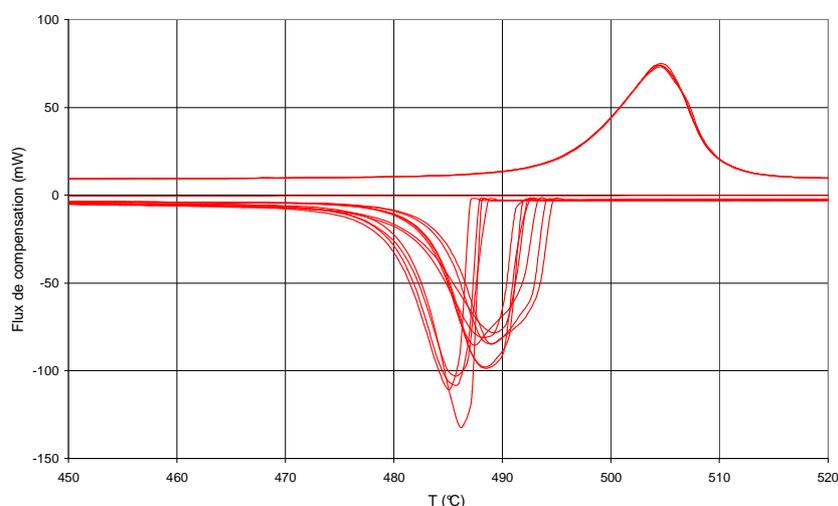


Figure 3.27 : Flux de compensation vs température pour le $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ayant subi 15 cycles de refroidissement (valeurs négatives) et de réchauffement (valeurs positives) à 5°C/min.

Les propriétés de transition de phases mesurées pour le $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ à partir de la centaine de thermogrammes disponibles sont données dans le tableau 3.11 :

	fusion		cristallisation		ΔT (°C)
	T_{onset} (°C)	Δh_f (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh_c (J/g)	
Moyenne	494.6	313.8	491.3	313.0	3.3
Ecart type	0.6	3.9	1.7	3.9	1.7
Minimum	493.2	305.6	486.2	306.9	0.5
Maximum	495.8	326.8	494.1	325.2	8.4

Tableau 3.11 : Résultats calorimétriques pour le binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

L'analyse de l'influence de la quantité de graphite a été menée sur des composites avec trois contenus en graphite différents : 5, 10 et 20% en masse. La taille moyenne des particules de SFG utilisées est 150 μm (SFG150). L'ACD de chaque composite a été effectuée sur trois échantillons. On dispose pour l'étude de cinquante thermogrammes environ par composite. La figure 3.28 présente les thermogrammes correspondant à 15 cycles successifs de fusion/cristallisation d'un des échantillons du composite : (a) 5% m de SFG150, (b) 10% m de SFG150 et (c) 20% m de SFG150. On observe une bonne reproductibilité des pics de fusion et une température de fusion du même ordre de grandeur que celle du sel seul. On observe également que la gamme de température où la cristallisation a lieu est plus faible que pour le $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ seul. Dans le tableau 3.12 sont données les valeurs moyennes, les écarts type et les valeurs extrêmes des températures de cristallisation observées.

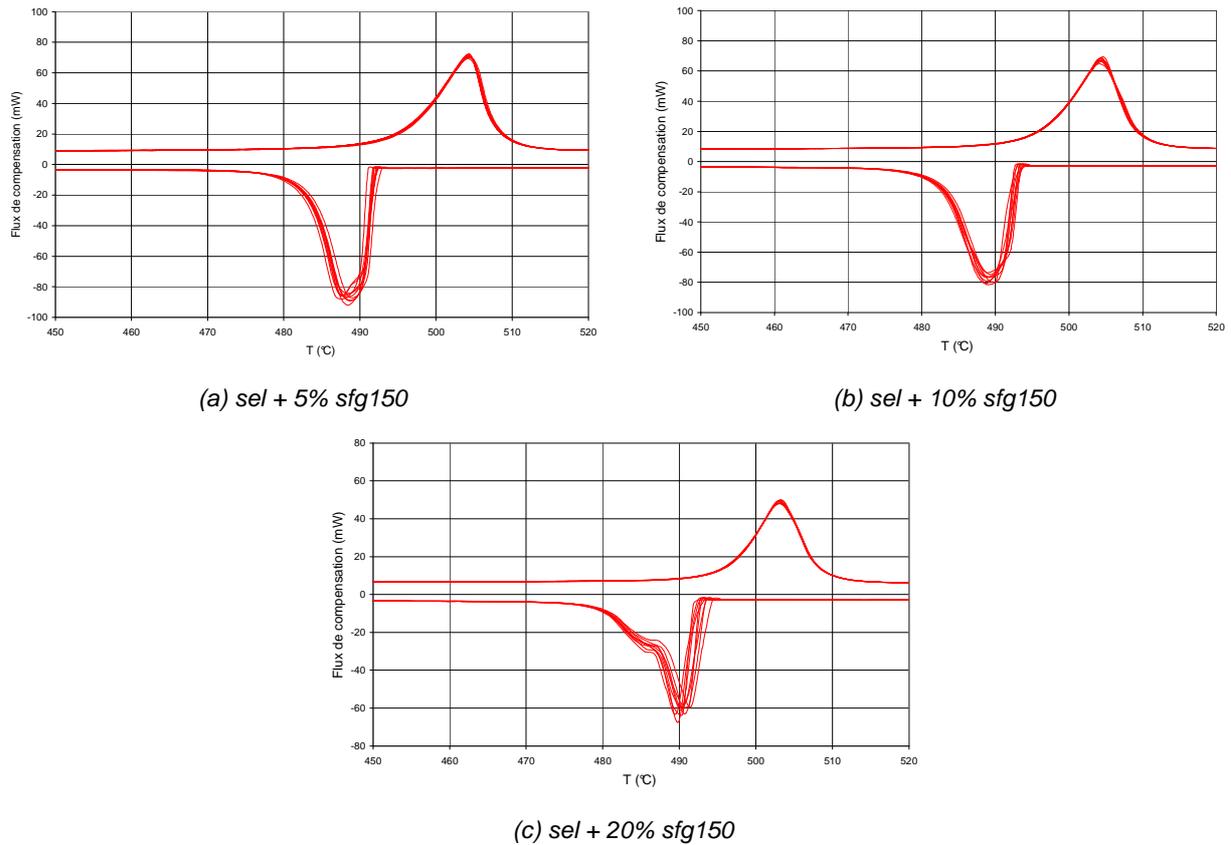
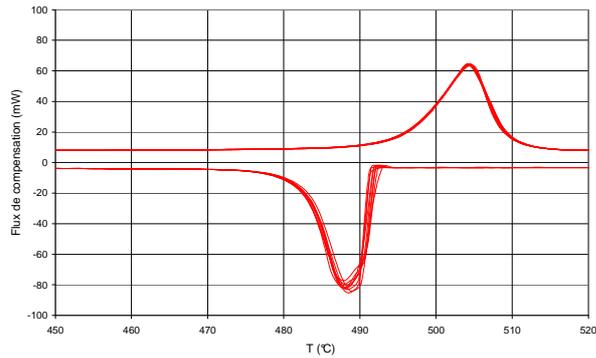


Figure 3.28 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de SFG150 ayant subi 15 cycles de refroidissement et de réchauffement à 5°C/min en fonction de la taille des particules et pour une concentration en graphite de 10%.

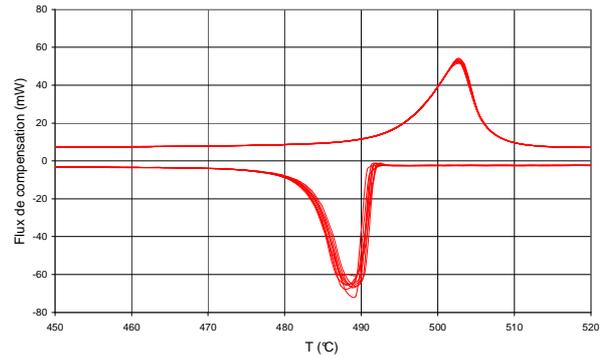
T_c (°C)	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	5% SFG150	10% SFG150	20% SFG150
moyenne	491.3	492.7	493.1	492.7
Ecart type	1.7	0.7	1.1	0.7
Minimum	486.2	491.5	490.8	490.6
Maximum	494.1	494.0	494.5	494.5

Tableau 3.12 : Influence de la quantité de graphite synthétique sur la température de cristallisation des composites $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -SFG150.

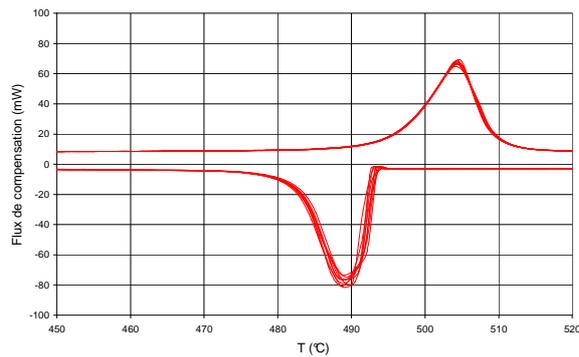
L'étude de l'influence de la taille des particules a été effectuée pour trois tailles de lamelles de graphite synthétique différentes : 15, 75 et 150 μm , avec des composites contenant 10%_m de graphite. La figure 3.29 montre une partie des thermogrammes obtenus. Comme précédemment, on observe une bonne reproductibilité des pics de fusion et des intervalles de températures de cristallisation réduits par rapport à ceux du sel seul (voir aussi Tableau 3.13).



(a) sel + 10% sfg15



(b) sel + 10% sfg75



(c) sel + 10% sfg150

Figure 3.29 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de graphite synthétique ayant subi 15 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en fonction de la taille des particules et pour une concentration en graphite de 10%.

T_c ($^\circ\text{C}$)	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	10% SFG15	10% SFG75	10% SFG150
moyenne	491.3	492.3	492.2	493.1
Ecart type	1.7	0.8	1.0	1.1
Minimum	486.2	489.1	489.1	490.8
Maximum	494.1	493.5	494.1	494.5

Tableau 3.13 : Influence de la taille des particules de graphite synthétique sur la température de cristallisation des composites $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -SFG.

Quelles que soient la quantité de graphite (figure 3.30) ou la taille des particules (figure 3.31), l'enthalpie de fusion des composites ramenée à la masse de sel (points rouges pleins) est équivalente à celle du sel seul, les écarts se situant dans l'intervalle d'incertitude de mesure. Le même type de résultats est obtenu à la cristallisation.

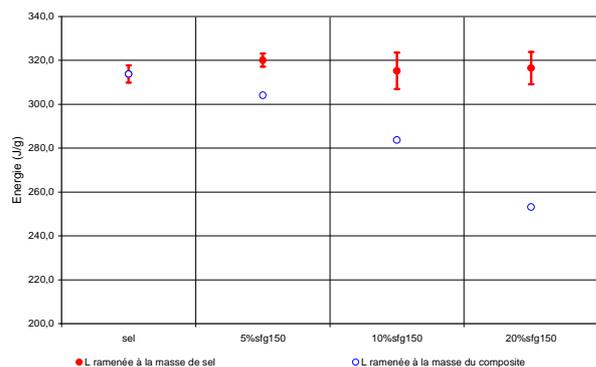


Figure 3.30 : Chaleur latente des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de graphite synthétique en fonction du pourcentage de graphite.

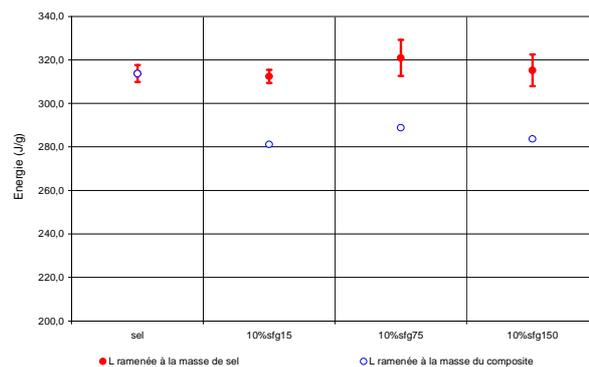


Figure 3.31 : Chaleur latente des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de graphite synthétique en fonction de la taille des particules.

Les propriétés mesurées pour les composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de graphite synthétique sont reportées dans le tableau suivant :

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)
$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	494.6 ± 0.6	313.8 ± 4.0	313.8 ± 3.9	491.3 ± 1.7	313.0 ± 3.5	313.0 ± 3.5
5% SFG150	494.5 ± 0.6	304.1 ± 2.8	320.1 ± 3.0	492.7 ± 0.7	301.5 ± 3.7	317.4 ± 3.9
10% SFG150	494.9 ± 0.4	283.7 ± 7.5	315.2 ± 8.3	493.1 ± 1.1	292.6 ± 5.6	325.2 ± 6.2
20% SFG150	495 ± 0.4	253.2 ± 5.9	316.5 ± 7.3	492.7 ± 0.7	253.2 ± 3.1	315.4 ± 3.9
10% SFG15	494.4 ± 0.4	281.2 ± 4.6	312.4 ± 5.1	492.3 ± 0.8	285.3 ± 5.0	317.0 ± 5.5
10% SFG75	494.4 ± 0.8	288.8 ± 6.7	320.9 ± 7.4	492.2 ± 1	285.3 ± 5.2	317.0 ± 5.8

Tableau 3.14 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées pour les composites à base du binaire carbonate de lithium et carbonate de sodium mélangés à du graphite synthétique.

3.2.4. Cas de $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$, KNO_3 et LiBr

Des études moins systématiques ont été également réalisées sur d'autres sels. Il s'agit d'un mélange en proportion eutectique de nitrate de sodium et de chlorure de sodium ($T_f = 300^\circ\text{C}$), du nitrate de potassium ($T_f = 350^\circ\text{C}$) et du bromure de lithium ($T_f = 550^\circ\text{C}$). Nous nous sommes restreint à l'étude du MCP seul et d'un composite contenant 10%_m de graphite synthétique SFG75. Pour chaque matériau (sel ou composite), les estimations des températures et des enthalpies de changement de phase ont été faites à partir de trois échantillons différents cyclés une vingtaine de fois chacun à des vitesses de balayage en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le système binaire $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ en proportion eutectique permet d'abaisser la température de fusion du nitrate de sodium (311°C) à 298° [56]. La concentration eutectique est 93.4%_{mol} de NaNO_3 . Les

puretés des sels utilisés sont 99% pour le nitrate de sodium et pour le chlorure de sodium. L'analyse des thermogrammes se rapportant au sel seul donne une température de fusion du binaire de 294.8°C avec une chaleur latente de 169.3 J/g, valeurs qui restent en accord avec celles issues de la littérature [38]. La figure 3.32 (a) présente le thermogramme du binaire seul ayant subi un cycle de fusion/cristallisation et (b) celui d'un composite contenant 10%_m de graphite synthétique SFG150 ayant été cyclé 10 fois à 5°C/min. On observe une bonne reproductibilité des pics aussi bien à la fusion qu'à la cristallisation. Le tableau 3.34 donne la valeur des propriétés de transition estimées. On observe que le graphite ajouté n'a pas d'influence significative sur les valeurs des températures et des enthalpies de transition de phases, les écarts restant dans l'intervalle d'incertitude des mesures. On observe, comme pour le binaire KNO₃/NaNO₃ (cf. paragraphe 3.2.1), que la température de cristallisation (293.9°C) est légèrement plus élevée que celle de fusion (293.4°C).

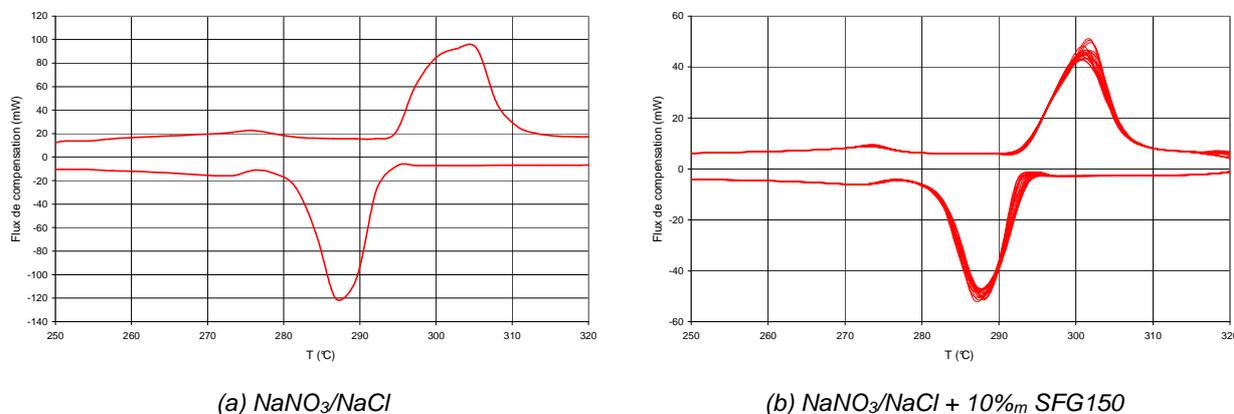


Figure 3.32 : Flux de compensation vs température pour le binaire NaNO₃/NaCl ayant subi un cycle de fusion/cristallisation et pour un composite à base de NaNO₃/NaCl + 10%_m SFG150 ayant subi 10 cycles.

Le molten Salts Handbook [38] donne 337°C pour la température de fusion et 115J/g pour la chaleur latente du nitrate de potassium. L'analyse des thermogrammes se rapportant au KNO₃ seul nous donne une température de fusion de 337.2°C et une chaleur latente 115.3 J/g ce qui est proche des valeurs issues de la littérature. La figure 3.33 présente le thermogramme obtenu lors d'un cycle de fusion/cristallisation du nitrate de potassium seul (a) et les thermogrammes issus de 10 cycles auxquels on a soumis un composite contenant 10%_m de SFG150 (b). On observe, pour le composite, une bonne reproductibilité des pics de fusion. Là encore et comme pour le binaire KNO₃/NaNO₃ (cf. paragraphe 03.2.1), on remarque que la température de cristallisation est légèrement plus élevée que celle de fusion : la température de fusion du composite étudié est 337.9°C tandis que celle de cristallisation est 338.9°C. La cristallisation a lieu sur une gamme de température de cristallisation comprise entre 240°C et 238°C. Quand on ramène l'enthalpie de changement de phase du composite à la masse de sel dans le composite, on observe des valeurs d'enthalpie du même ordre de grandeur que celle du sel, les écarts se situant dans l'intervalle des incertitudes de mesure.

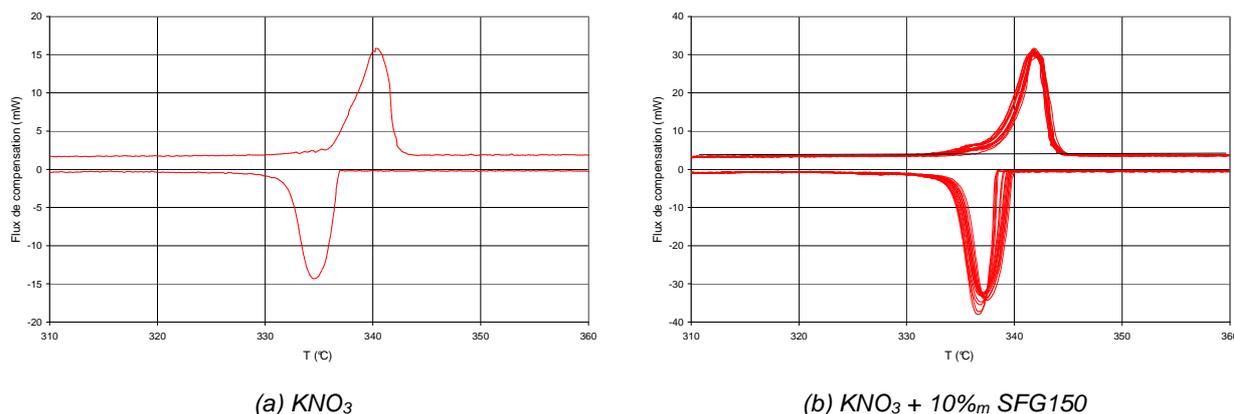


Figure 3.33 : Flux de compensation vs température pour le nitrate de potassium ayant subi 5 cycles de fusion/cristallisation et pour un composite à base de $KNO_3 + 10\%_m$ SFG150 ayant subit 10 cycles.

Le bromure de lithium est le dernier sel testé ayant une bonne affinité (bonne cohésion sel/graphite et pas de problèmes de démixtion entre ce sel et le graphite) avec le graphite et étant stable au cours des cycles de fusion/cristallisation. La pureté du sel utilisé est 99%. Les valeurs de température de fusion et d'enthalpie de changement de phase données dans la littérature [38] sont 547°C et 203 J/g respectivement. L'étude menée sur le sel seul donne une température de fusion de 546.8°C et une enthalpie de fusion de 204.6 J/g , valeurs qui sont du même ordre de grandeurs que celles issues de la littérature. Sur les thermogrammes dans la figure 3.34 (b), correspondants à un composite graphite/sel à $10\%_m$ de SFG150, on observe une bonne reproductibilité des pics de fusion. Pour la valeur des enthalpies de changement de phase des composites, une fois ramenée à la masse de sel, on note des valeurs semblables à celles obtenues pour le sel seul. La valeur moyenne de la température de fusion du composite est 546.8°C . Sa cristallisation a lieu sur un intervalle réduit de température (comprise entre 550°C et 553°C). Comme pour d'autres sels, on constate que la fusion se produit à température plus basse que la cristallisation.

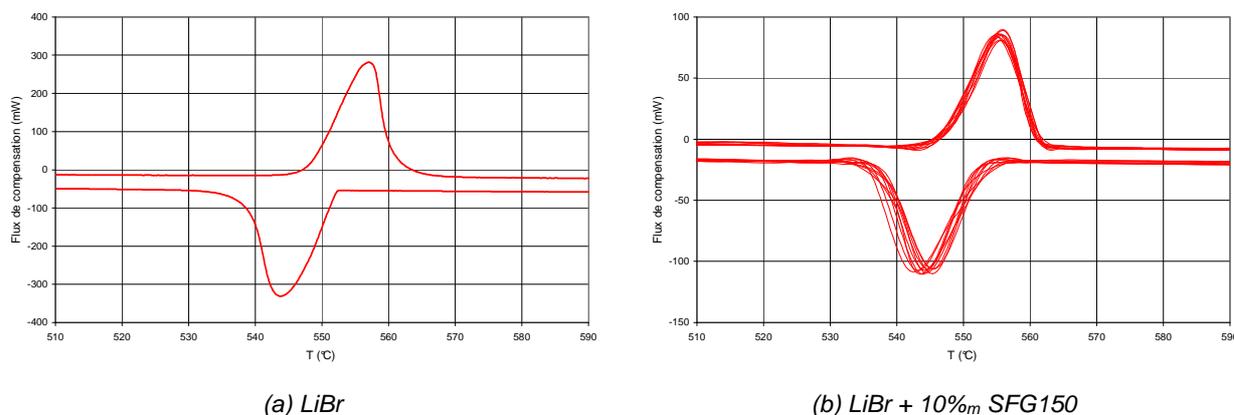


Figure 3.34 : Flux de compensation vs température pour le bromure de lithium ayant subi un cycle de fusion/cristallisation et pour un composite à base de $LiBr + 10\%_m$ SFG150 ayant subit 10 cycles.

Le tableau suivant rassemble l'ensemble des valeurs de température et d'enthalpies de transitions de phases des sels KNO_3/NaCl , KNO_3 et LiBr , et de leurs composites associés.

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)
$\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$	294.6 ± 0.3	169.3 ± 3.1	169.3 ± 3.1	293.9 ± 0.4	166.4 ± 3.1	166.4 ± 2.8
$\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$ 10% _m SFG150	293.4 ± 0.6	151.4 ± 3.6	168.2 ± 4.0	293.9 ± 0.5	150.6 ± 2.6	167.3 ± 2.9
KNO_3	337.2 ± 0.2	115.3 ± 3.1	115.3 ± 3.1	337.4 ± 0.4	111.4 ± 2.8	111.4 ± 2.8
$\text{KNO}_3 + 10\%_{\text{m}}$ SFG150	337.9 ± 1.1	102.8 ± 3.6	114.2 ± 4.0	338.9 ± 0.8	102.0 ± 2.6	113.3 ± 2.9
LiBr	546.8 ± 0.3	204.6 ± 4.0	204.6 ± 4.0	550.5 ± 0.5	202.3 ± 3.5	202.3 ± 3.5
$\text{LiBr} + 10\%_{\text{m}}$ SFG150	546.2 ± 0.8	183.2 ± 5.1	203.6 ± 5.5	551.2 ± 1.1	179.2 ± 4.7	199.1 ± 5.0

Tableau 3.15 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesuré pour les composites à base de KNO_3/NaCl , KNO_3 et LiBr et de graphite synthétique.

3.3. ETUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR COMPRESSION

UNIAXIALE

Nous étudions ici les composites obtenus par compression uniaxiale à froid d'un mélange de graphite naturel expansé (GNE) et du sel en poudre. Les sels concernés par l'analyse sont : le système binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ en proportion eutectique, le LiNO_3 et l'eutectique du binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Dans les composites étudiés on a balayé la plage allant de 2 à 16%_m de GNE ajouté. Ceci correspond à des matrices de graphite relativement peu densifiées, avec des densités apparentes entre 100 et 400 kg/m³.

3.3.1. Cas des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

Dans la première colonne du tableau 3.16 sont répertoriés les matériaux graphite/sel testés (2.7%_m à 15.2%_m de GNE). Dans les colonnes suivantes on trouve les valeurs des températures et des enthalpies de changement de phase obtenues par ACD avec des vitesses de balayage en température de 5°C/min. L'analyse statistique a été effectuée à partir d'une quarantaine de thermogrammes par composite et trois échantillons par composite. On constate que le graphite n'a pas d'influence significative sur les propriétés de changement de phase des sels, on retrouve les mêmes températures de fusion/cristallisation (à 0.5°C près) que pour sel seul et des enthalpies de transition de phase semblables (à 2% près). La figure 3.35, illustre graphiquement ce dernier constat.

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)
NaNO ₃ /KNO ₃	220.6 ± 0.3	104.3 ± 1.9	104.3 ± 1.9	223.0 ± 0.34	104.6 ± 1.5	104.6 ± 1.5
2.7% GNE	220.9 ± 0.2	103.2 ± 0.5	106.0 ± 0.5	223.3 ± 1.68	102.2 ± 0.6	104.99 ± 0.58
5.4% GNE	221.3 ± 0.6	97.5 ± 1.5	103.2 ± 1.7	222.8 ± 2.13	97.0 ± 1.6	102.6 ± 1.9
8.0% GNE	221.3 ± 0.5	96.9 ± 0.7	105.2 ± 0.8	223.2 ± 2.18	95.8 ± 1.1	104.0 ± 1.2
11.1% GNE	221.1 ± 0.2	92.3 ± 0.3	103.7 ± 0.4	222.9 ± 0.3	91.8 ± 0.4	103.1 ± 0.5
15.2% GNE	220.2 ± 0.9	86.8 ± 0.7	102.8 ± 0.8	223.1 ± 0.3	86.4 ± 0.6	102.3 ± 0.8

Tableau 3.16 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées pour les composites à base de NaNO₃/KNO₃ et de GNE.

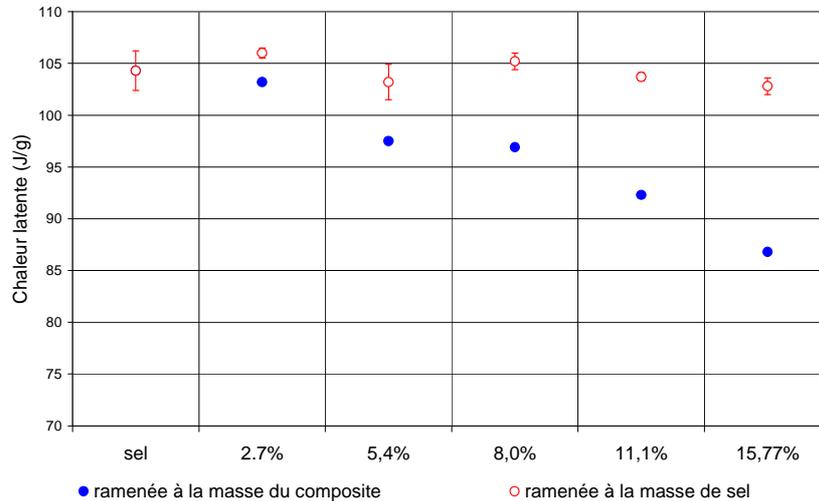


Figure 3.35 : Chaleurs latentes des composites à base de KNO₃/NaNO₃ et de GNE reportés à la masse de sel (point rouge creux) et à la masse de composite (point bleu plein) en fonction du pourcentage massique de GNE.

Dans les figures 3.36, comme pour les composites à base de (K/Na)-NO₃ et de graphite synthétique, on observe une bonne reproductibilité des pics de fusion et de cristallisation. Aucun phénomène de surfusion n'a été détecté. On observe toujours une température de fusion inférieure à la température de cristallisation.

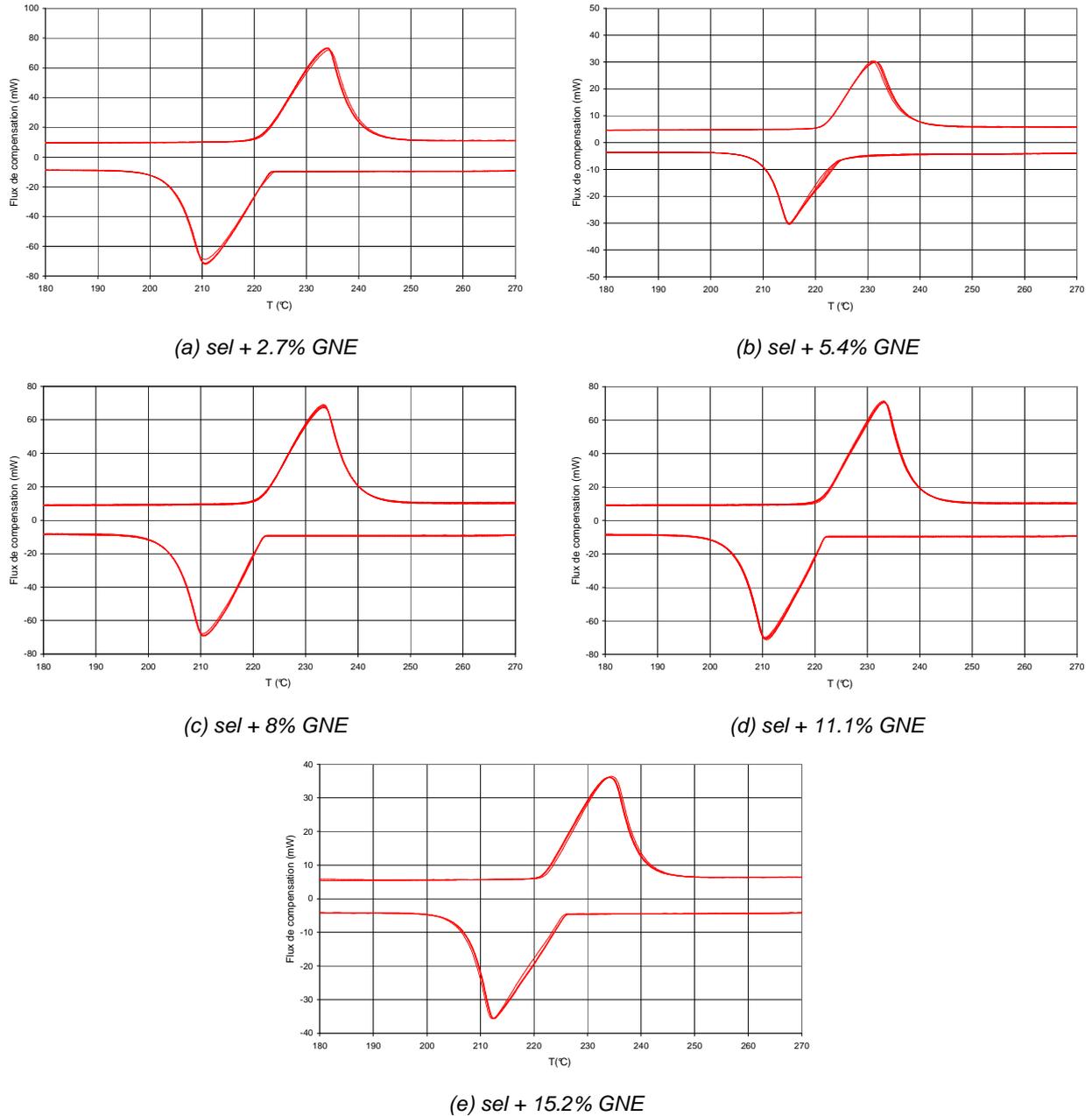


Figure 3.36 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$ et de GNE ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ C/min$.

3.3.2. Cas des composites à base de $LiNO_3$

Ce paragraphe s'intéresse à l'étude des composites $LiNO_3/GNE$ élaborés par compression uniaxiale. Cinq pourcentages massiques de GNE ont été considérés (de 2.5% à 15%). Le tableau 3.17 montre les valeurs des températures et des enthalpies de changement de phase obtenues par ACD avec des vitesses de balayage en température de $1^\circ C/min$. L'analyse a été effectuée à partir de 40 thermogrammes (issus de trois échantillons) par composite.

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh _{MCP} (J/g)
LiNO ₃	252.6 ± 0.4	361 ± 8.0	361 ± 8.0	240.2 ± 8.4	364 ± 8.6	364 ± 8.6
2.5% GNE	248.3 ± 1.8	331 ± 12.4	346 ± 12.4	247.0 ± 2.6	324.6 ± 14	338.9 ± 14
7.5% GNE	250.1 ± 0.4	314.4 ± 3.4	343.4 ± 4.5	247.6 ± 2.2	307.7 ± 2.1	336.0 ± 2.3
10% GNE	248.7 ± 1.9	293.0 ± 3.6	327.6 ± 4.7	247.3 ± 2.4	287.4 ± 1.2	321.3 ± 1.4
12.5% GNE	249.5 ± 0.2	288.4 ± 3.4	330.3 ± 5.2	247.4 ± 2.1	285.4 ± 12	327.0 ± 14
15% GNE	248.7 ± 1.0	284.1 ± 9.7	337 ± 13.6	247.9 ± 1.5	272.9 ± 2.6	323.0 ± 3.1

Tableau 3.17 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées pour les composites à base de LiNO₃ et de GNE.

En comparant ces composites avec ceux qui sont élaborés par dispersion du SFG dans le LiNO₃, on remarque (voir Tableaux 3.10 et 3.17) que :

- Le phénomène d'avancement de la température de fusion est moins marqué cette fois-ci. Le degré d'avancement est, par ailleurs, indépendant de la quantité de graphite ajoutée. Nous rappelons que pour les composites obtenus par dispersion, la fusion est d'autant plus avancée que le pourcentage en masse de graphite est élevé.
- Contrairement au SFG, le GNE semble favoriser la nucléation hétérogène. En effet, on constate maintenant une augmentation significative de la température moyenne de cristallisation, 7°C environ en-dessus de la température moyenne de cristallisation du LiNO₃. Nous rappelons encore, que les différences entre les températures moyennes de cristallisation du LiNO₃ et des composites LiNO₃/SFG ne sont pas significatives.
- Le degré de surfusion des composites LiNO₃/GNE est en moyenne négligeable (différence entre les températures « onset » de fusion et de cristallisation).
- Tandis que le SFG n'a pas d'effet sur l'enthalpie de changement de phase du LiNO₃, on trouve ici une diminution significative de la chaleur latente Δh. La figure 3.37 (points rouges pleins) illustre cette perte de capacité de stockage. On retrouvera un problème semblable dans les tests réalisés avec les composites élaborés par compression isostatique. Comme on le montrera au chapitre 4, cette perte de densité énergétique est en rapport direct avec le phénomène d'expansion volumique du sel lors de la fusion. Le changement relatif de volume lié à la fusion du nitrate de lithium est 21.6 % [38]. De fait, les échantillons récupérés en fin d'expérience étaient extrêmement déformés, avec une expansion volumique visible à l'œil nu.

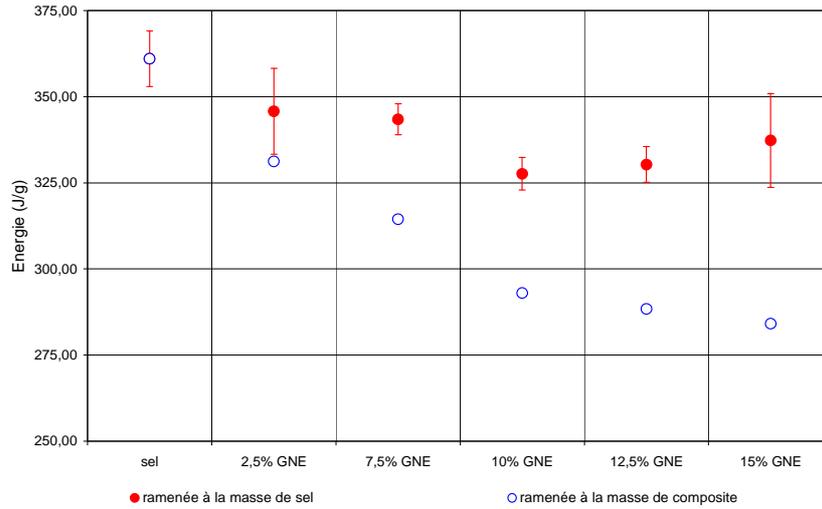
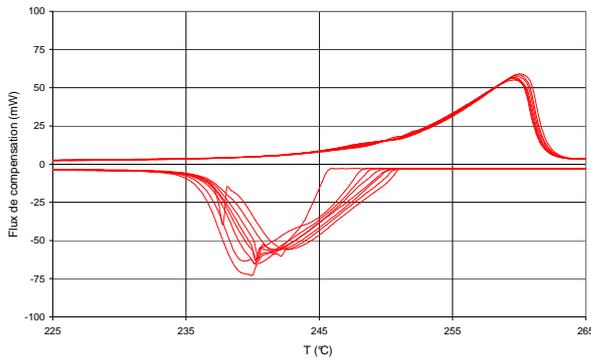
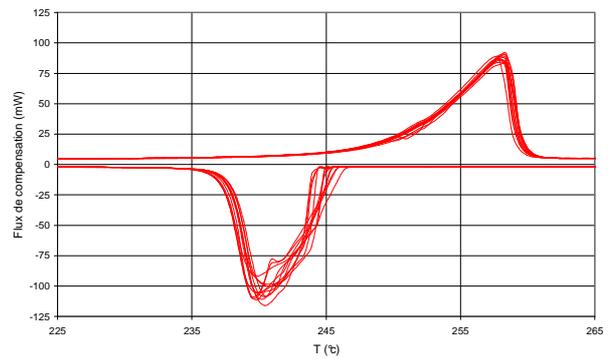


Figure 3.37 : Chaleurs latentes des composites à base de LiNO_3 et de GNE rapportées à la masse de sel (point rouge creux) et à la masse de composite (point bleu plein) en fonction du pourcentage massique de GNE.

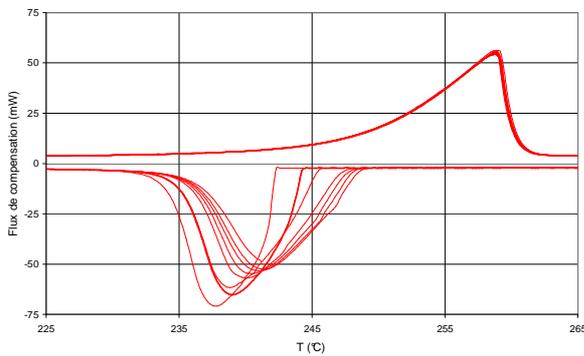
La figure 3.38 contient des thermogrammes correspondant aux six pourcentages massiques de GNE étudiés. On observe une bonne reproductibilité des pics de fusion, ainsi qu'un élargissement de la base des pics de fusion par rapport à celui du sel seul.



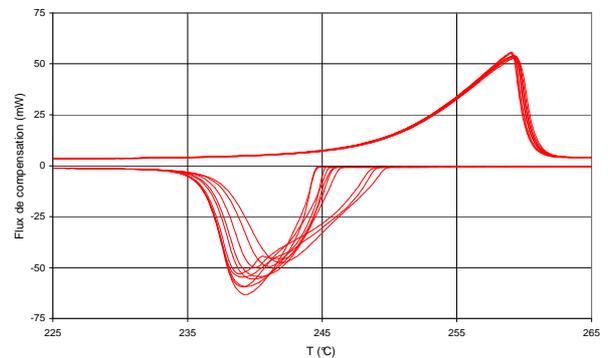
(a) sel + 2.5% GNE



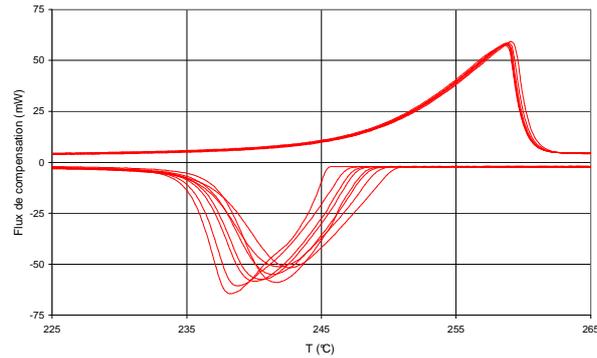
(b) sel + 7.5% GNE



(c) sel + 10% GNE



(d) sel + 12.5% GNE



(e) sel + 15% GNE

Figure 3.38 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de nitrate de lithium et de GNE ayant subi 10 cycles de refroidissement et de réchauffement à 1°C/min.

3.3.3. Cas des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Le tableau 3.18 présente la synthèse des résultats des mesures effectuées sur le binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et les composites sel/GNE associés (5, 10 et 15.8% m GNR). L'ACD ont été effectuées à des vitesses de balayage de 5°C/min. On dispose de 50 thermogrammes par composite pour le calcul des valeurs des températures et des enthalpies de changement de phase.

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)
$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	494.6 ± 0.6	313.8 ± 4.0	313.8 ± 3.9	491.3 ± 1.7	313.0 ± 3.5	313.0 ± 3.5
5% GNE	494.8 ± 1.4	295.6 ± 1.5	311.2 ± 1.6	492.6 ± 0.7	299.5 ± 4.1	315.3 ± 4.3
10% GNE	495.2 ± 0.6	280.6 ± 4.2	311.8 ± 4.6	493 ± 1.1	283.5 ± 3.2	315.0 ± 3.6
15.8% GNE	495.4 ± 0.4	266.3 ± 3.5	316.2 ± 4.2	493.1 ± 0.7	263.2 ± 2.1	312.6 ± 2.5

Tableau 3.18 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesuré pour les composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de GNE.

On constate que la température de fusion de ces composites est du même ordre que celle du binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$; par contre, la température moyenne de cristallisation est légèrement supérieure (~2°C de surfusion). Le GNE n'altère pas l'enthalpie de changement de phase du sel (voir aussi figure 3.39).

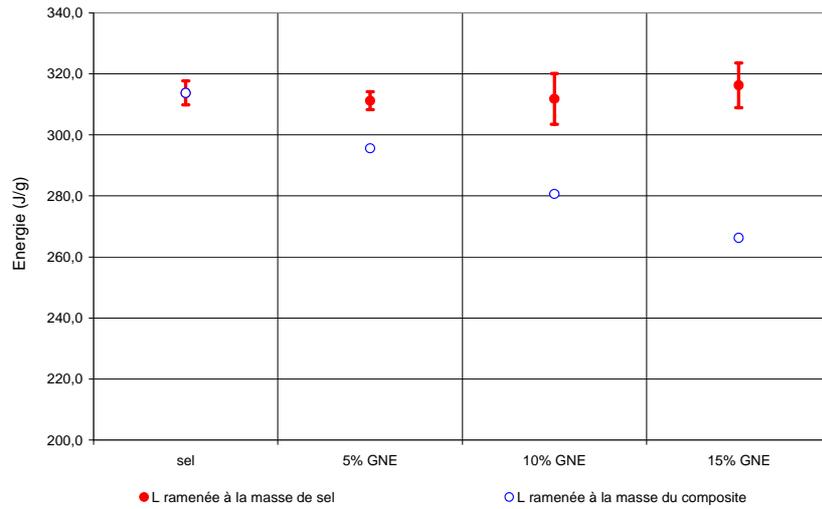


Figure 3.39 : Influence de la quantité de GNE sur la chaleur latente des composites à base de carbonate de lithium et de sodium..

Les thermogrammes dans la figure 3.40 montrent la régularité et la répétitivité des pics de fusion et de cristallisation.

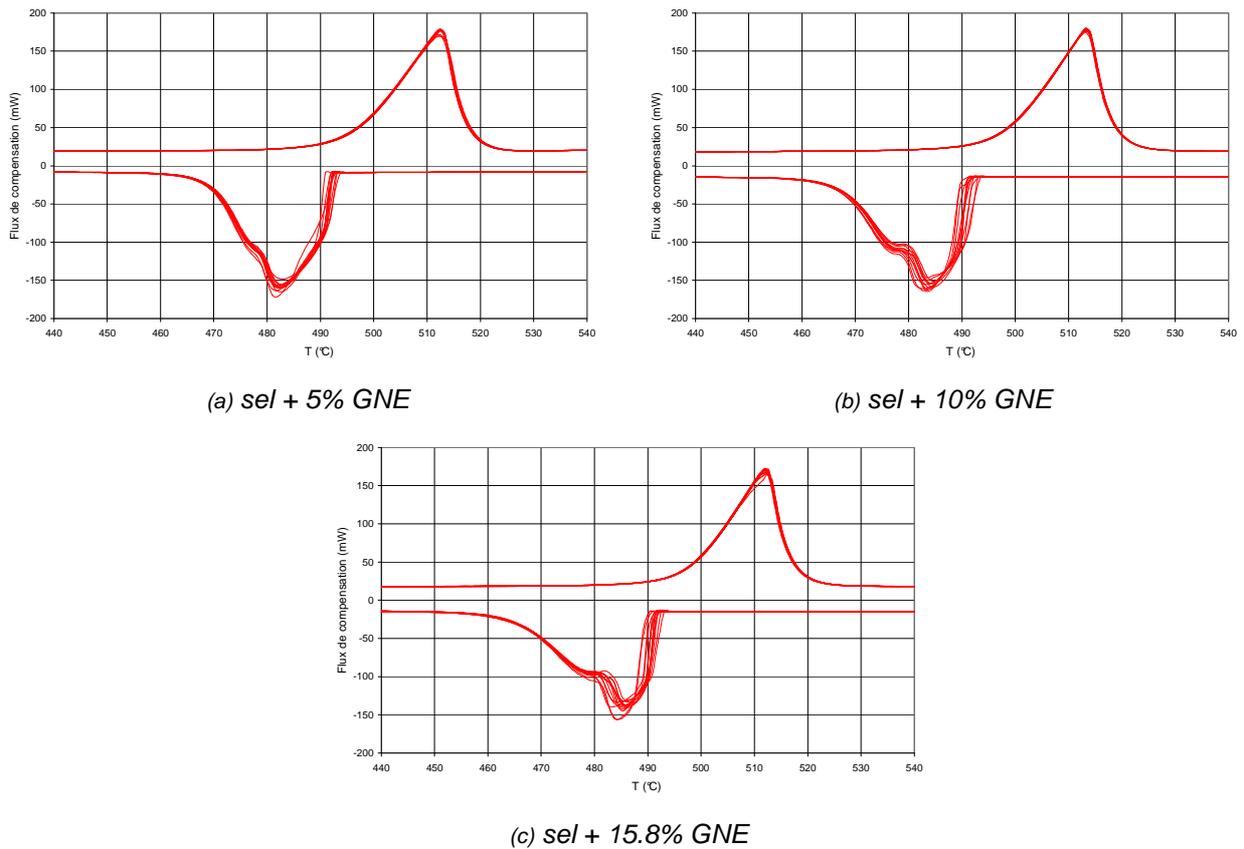


Figure 3.40 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et de GNE ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4. ETUDE DES COMPOSITES OBTENUS PAR COMPRESSION ISOSTATIQUE DE GNE REBROYE ET DE $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

Comme il a été déjà indiqué, la méthode d'élaboration par compression isostatique a été proposée et développée par la société SGL (Allemagne) dans le cadre du projet DISTOR (6^{ème} PCRD). Les analyses présentées ici ont été effectuées sur les échantillons fournis par la société SGL. Ces composites sont obtenus à des pressions de mise en forme bien plus élevées que les précédents, avec des billes de sel de qualité industrielle ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 50%_{mol}) de taille millimétrique et des particules de graphite de 500 μm (GNE broyé). Nous rappelons que les caractéristiques micro structurales de ces matériaux diffèrent significativement de celles de matériaux issus de la compression uniaxiale : le graphite forme cette fois-ci une phase homogène, continue et très dense où viennent s'incruster les particules millimétriques du sel. La porosité du composite est négligeable et peu de place est laissée au sel pour augmenter son volume lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

Tout d'abord, nous avons analysé le sel industriel utilisé. La figure 3.41 montre les thermogrammes obtenus lors de l'ACD d'un échantillon du $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$. Contrairement au sel de laboratoire utilisé précédemment, le $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ industriel présente deux pics de fusion : le premier n'est pas très important et serait lié à la présence d'autres composés dans le mélange industriel ; le deuxième est bien celui de l'eutectique du $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ pur. La qualité moindre du sel industriel n'a pas des conséquences sur la stabilité ; la répétitivité de résultats est bonne. On remarque aussi que la surfusion reste négligeable.

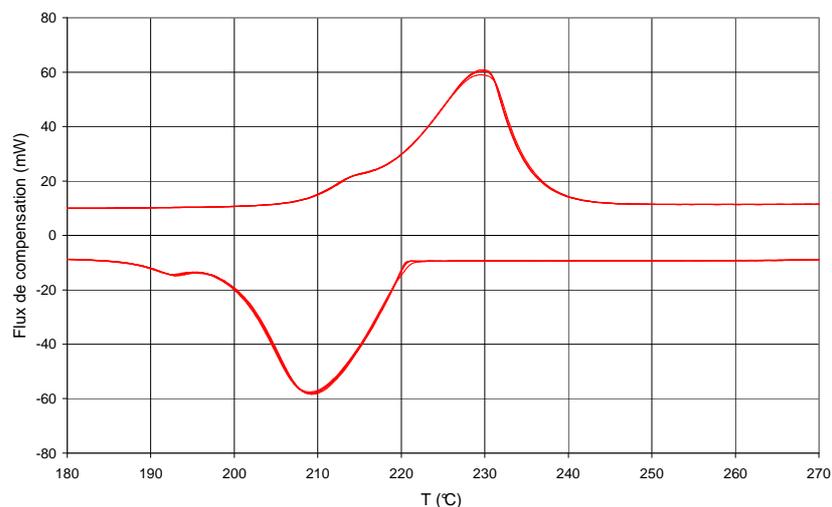


Figure 3.41 : Flux de compensation vs température pour le binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ de qualité industrielle ayant subi 5 cycles de refroidissement et de réchauffement à 5°C/min.

Le tableau 3.19 donne les valeurs moyennes des températures et des enthalpies de changement de phase obtenues à partir de 20 thermogrammes issus de l'ACD de trois échantillons. La température

de fusion du sel industriel (214.9°C) est plus faible que celle du sel de qualité labo (220.6°C), probablement dû aux impuretés. Par contre, les températures de cristallisation sont proches.

	Fusion		Cristallisation	
	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)	T _{onset} (°C)	Δh (J/g)
qualité laboratoire	220.6 ± 0.33	104.3 ± 1.9	223 ± 0.34	104.6 ± 1.5
qualité industrielle	214.9 ± 0.2	106.2 ± 0.4	221.7 ± 0.2	106.1 ± 0.3

Tableau 3.19 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées pour le binaire NaNO₃/KNO₃ de qualité industrielle.

Le composite analysé contient 20% de graphite en masse. La figure 3.42 présente les thermogrammes correspondant à un des échantillons testés. On observe une différence significative de forme entre le thermogramme associé au premier cycle de fusion/cristallisation (trait épais bleu) et ceux des cycles suivants (trait fin rouge). La première fusion s'étale sur une large plage de températures (~80°C) et le pic caractérisant la fusion eutectique prend l'allure d'un plateau. Au cours des cycles suivants, les pics de fusion et de cristallisation se resserrent progressivement et on finit par retrouver la forme du thermogramme du sel seul à partir du cinquième cycle.

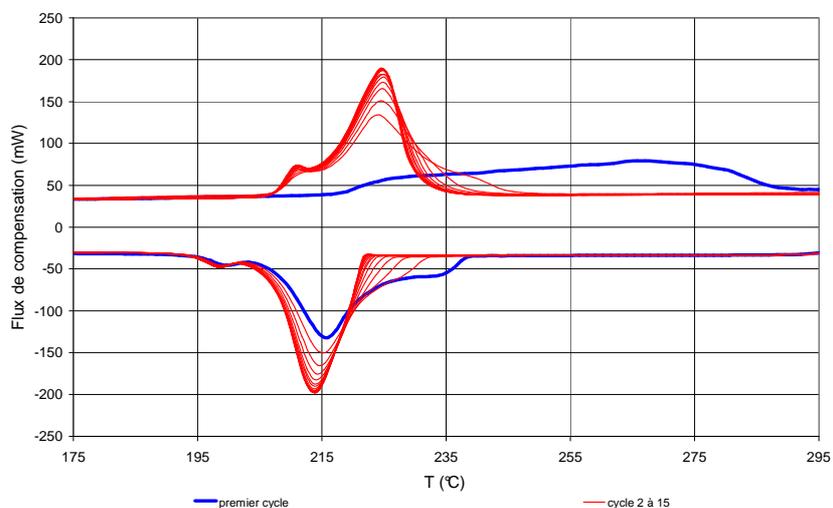


Figure 3.42 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de KNO₃/NaNO₃ et de graphite naturel rebroyé mis en forme par le SGL ayant subi 15 cycles de refroidissement) et de réchauffement à 5°C/min.

Le même type d'expérience a été effectué à une vitesse de balayage plus faible (1°C/min). On observe toujours une différence importante entre la dynamique de la première fusion et celle des suivantes (voir Figure 3.43). La différence majeure de comportement par rapport aux expériences

menées à 5°C/min, est la plage de températures sur laquelle a lieu la première fusion, qui est cette fois-ci moins importante (~50°C).

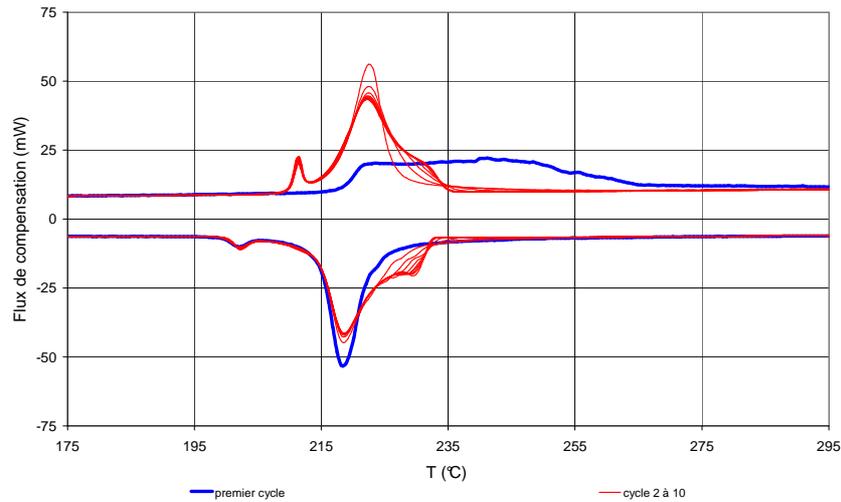


Figure 3.43 : Flux de compensation vs température pour des composites à base de $KNO_3/NaNO_3$ et de graphite naturel rebroyé mis en forme par le SGL ayant subi 10 cycles de refroidissement et de réchauffement à 1°C/min.

Dans les figures 3.44 et 3.45, nous avons représenté l'évolution de l'énergie mise en jeu (emmagasinée ou délivrée par l'échantillon) lors des cycles successifs de fusion/cristallisation. On remarque qu'il faut un certain nombre de cycles pour que le comportement du matériau devienne stable. Ce n'est qu'au bout de 5 cycles environ que l'on retrouve le comportement et les enthalpies de fusion/cristallisation correspondant au sel. Lors du premier cycle, l'énergie apportée à l'échantillon pour le faire fondre est nettement supérieure à celle qui est requise pour faire fondre une masse de sel égale à la masse de sel contenue dans l'échantillon. Au cours de la première cristallisation, l'énergie délivrée par l'échantillon est clairement en dessous de celle qui correspondrait à la cristallisation du sel contenu dans l'échantillon.

Nous verrons plus tard, au chapitre 5 de ce document, que ces comportements sont le résultat d'une morphologie qui n'accorde pas trop de place à l'expansion volumique du sel lors de la fusion. Ceci va entraîner l'augmentation progressive de la pression du sel dans les pores, avec comme conséquence un déplacement des équilibres thermodynamiques et une déformation de la matrice en graphite.

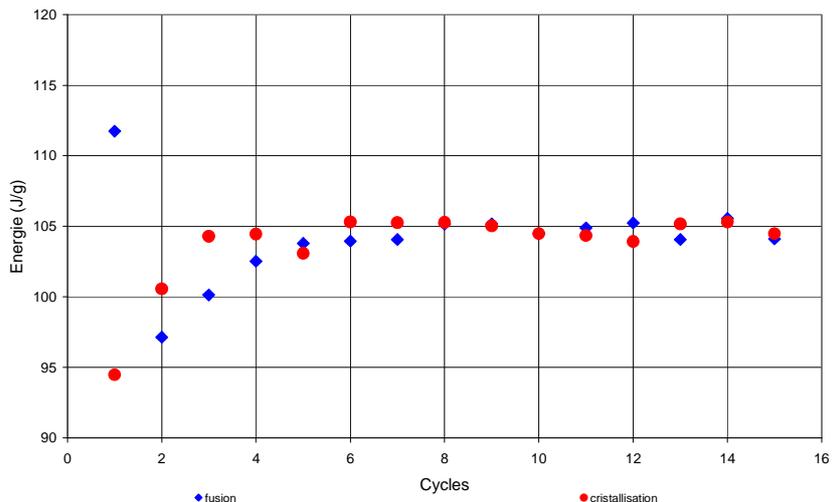


Figure 3.44 : Energie emmagasinée ou délivrée par l'échantillon ISCC 500 20% lors des cycles successifs de réchauffement / refroidissement effectués à 5°C/min .

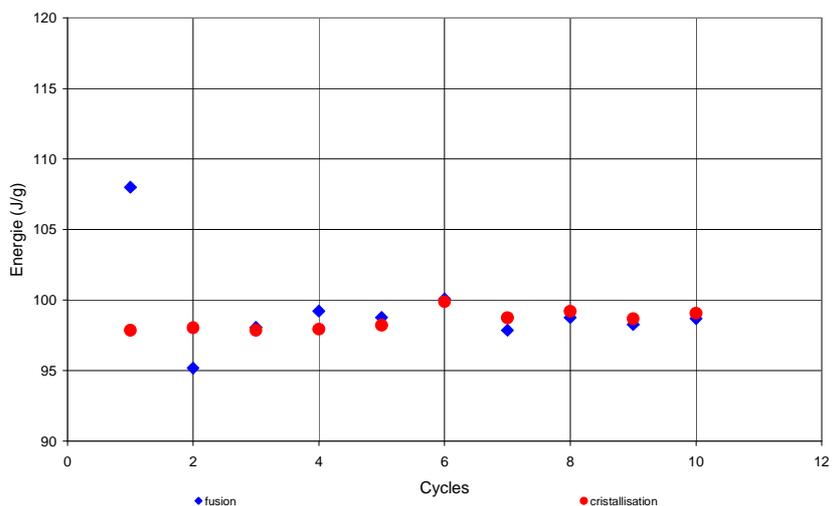


Figure 3.45 : Energie emmagasinée ou délivrée par l'échantillon ISCC 500 20% lors des cycles successifs de réchauffement / refroidissement effectués à 1°C/min .

3.5. LES SELS ET LES COMPOSITES GRAPHITE/SEL AYANT DONNE DES RESULTATS INSATISFAISANTS

Un certain nombre de sels, 6 au total, se sont avérés inaptes à nos propos, soit pour des problèmes de ségrégations entre le graphite et le sel liquide, de mauvaise mouillabilité sel/graphite, soit par des problèmes de corrosion, hygroscopicité ou de métastabilité, etc. Il s'agit des chlorures de zinc, de potassium et du calcium ($ZnCl_2$, KCl , $CaCl_2$), du système binaire $NaCl/MgCl_2$, et des hydroxydes de sodium et de potassium ($NaOH$, KOH). Nous présentons ici les tests réalisés qui nous

on conduit à écarter des solutions de stockage à haute température basées sur l'utilisation de ces sels.

3.5.1. Cas du $ZnCl_2$

Le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) a été le premier sel testé dans le cadre du projet HTP-STOCK et de la thèse. Par sa capacité à dissoudre les oxydes métalliques lorsqu'il est à l'état fondu, le chlorure de zinc est souvent utilisé pour le soudage. Le $ZnCl_2$ est également utilisé comme agent d'ignifugation, comme réactif d'attaque de métaux, dans la galvanisation, ainsi que dans la production de batteries. On peut dès à présent dire que ce sel est fortement hygroscopique et corrosif.

Les températures et les enthalpies de changement de phase du chlorure de zinc utilisées dans ce travail sont données dans le tableau 3.20. Elles représentent des moyennes sur une quarantaine de cycles de fusion et de cristallisation opérés sur plusieurs échantillons. On notera qu'aussi bien l'enthalpie que la température de fusion sont en dessous des valeurs de la littérature [38] : 52.6 J/g face à 75.2 J/g, et 288.9°C face à 290°C.

	fusion		cristallisation		ΔT (°C)
	T_{onset} (°C)	Δh_f (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh_c (J/g)	
Moyenne	288.9	52.6	260.7	59.3	26.3
Ecart type	6.2	5.3	12.1	3.45	11.2
Minimum	275.3	48.2	240.4	51.2	3.5
Maximum	295.6	57.9	283.2	62.3	48.2

Tableau 3.20 : Résultats calorimétriques pour le chlorure de zinc.

La figure 3.46 (a) présente le thermogramme d'un échantillon de chlorure de zinc ayant subi un cycle de fusion et de cristallisation à une vitesse de balayage de 5°C/min. La figure 3.46 (b) montre les thermogrammes du même échantillon cyclé vingt fois. On observe que les pics de fusion se décalent vers des températures supérieures au cours des cycles successifs ; pour la cristallisation, on constate des pics irréguliers, pouvant avoir deux ou trois sommets. Le caractère aléatoire de la cristallisation est évident et la gamme de température où la cristallisation apparaît est très large (283°C à 255°C pour cet échantillon).

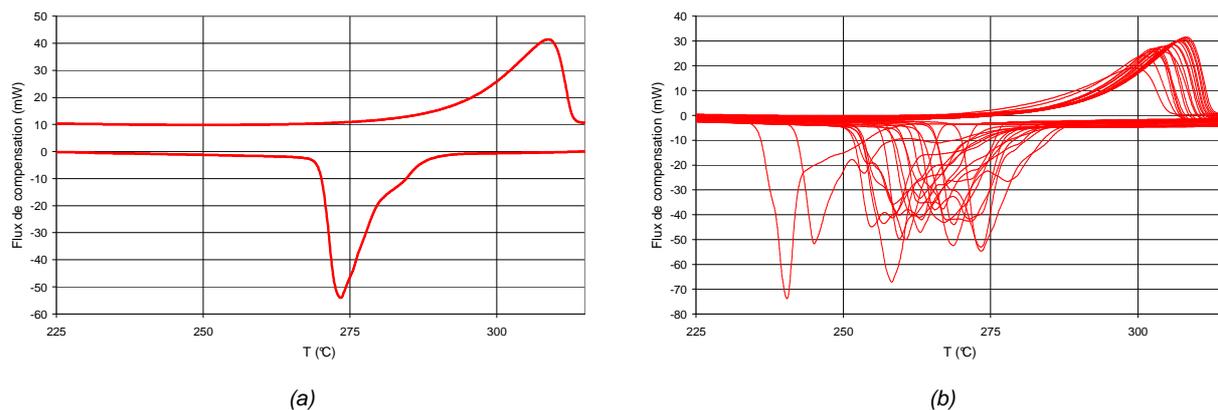


Figure 3.46 : Flux de compensation vs température pour le chlorure de zinc ayant subi un cycle (à gauche) et 20 cycles (à droite) de refroidissement et de réchauffement à 10°C/min.

Seuls les composites obtenus par dispersion du graphite synthétique dans le sel fondu ont été étudiés. Trois échantillons différents ont été testés et cyclés une vingtaine de fois. Les résultats des analyses calorimétriques effectuées sont synthétisés dans le tableau suivant :

Matériau	Fusion			Cristallisation		
	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh (J/g)	Δh_{MCP} (J/g)
ZnCl ₂	288.9 ± 6.2	52.6 ± 5.3	52.6 ± 5.3	260.7 ± 12.1	59.3 ± 3.5	59.3 ± 3.5
5% SFG75	285.4 ± 3.0	48.4 ± 4.2	50.9 ± 4.4	260.0 ± 4.0	56.9 ± 2.2	59.9 ± 2.3
15% SFG75	288.1 ± 2.3	41 ± 4.5	48.4 ± 5.2	261.6 ± 4.2	50.0 ± 3.1	58.9 ± 3.7
40% SFG75	296.2 ± 2.6	28.7 ± 1.4	47.8 ± 2.3	268.1 ± 4.8	34.1 ± 1.0	56.8 ± 1.7
15% SFG15	288.1 ± 8.5	43.5 ± 4.5	51.1 ± 5.3	270.6 ± 7.3	50.8 ± 3.5	59.8 ± 4.1
15% SFG150	290.4 ± 5.0	44.3 ± 4.0	52.1 ± 4.7	265.2 ± 5.5	50.9 ± 3.6	59.9 ± 4.2

Tableau 3.21 : Ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées pour les composites à base de ZnCl₂ et de graphite synthétique.

Ces résultats permettent d'évaluer l'influence de la quantité (pour une taille de lamelle fixée à 75µm) de graphite et de la taille des particules de graphite (pour 15%_m de SFG) sur les propriétés thermodynamiques du chlorure de zinc. On constate que la valeur moyenne des températures de fusion est modifiée par la présence de graphite : augmenter la quantité de graphite ou la taille des particules de SFG implique une augmentation de la température de fusion. Pour ce qui est de la température moyenne de cristallisation, on note qu'elle augmente avec l'augmentation de la quantité de graphite, tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la taille des lamelles de SFG. Néanmoins, ces observations doivent être nuancées compte tenu de la variabilité des résultats d'un cycle sur l'autre (voir les incertitudes dans le Tableau 3.21 ; voir la variabilité sur la Figure 3.46) et entre échantillons. En tous cas, on peut affirmer que le graphite favorise la nucléation hétérogène et réduit

le degré de surfusion du sel. Par ailleurs, on constate que le graphite ne modifie pas l'enthalpie de changement de phase du $ZnCl_2$.

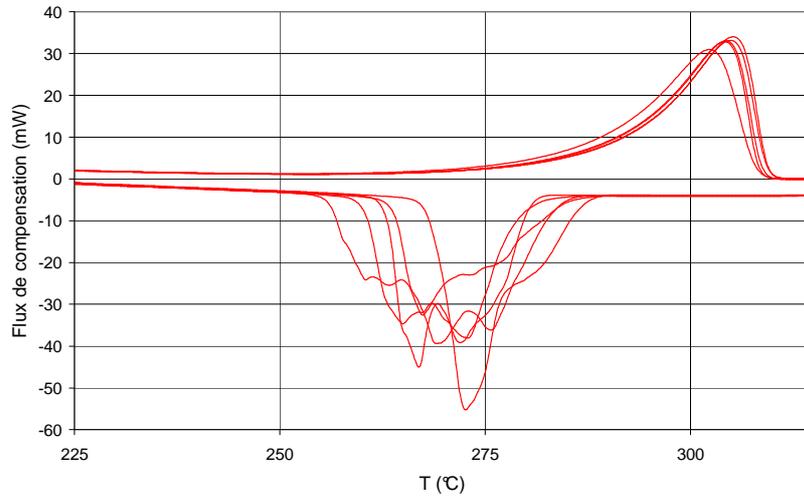


Figure 3.47 : Flux de compensation vs température pour un composite à base de chlorure de zinc et 15% de SFG150 ayant subi 5 cycles de refroidissement et de réchauffement à 10°C/min.

3.5.2. Cas du $NaCl/MgCl_2$

Le chlorure de sodium et le chlorure de magnésium sont deux sels extrêmement répandus sur Terre et largement utilisés dans l'industrie. La figure 3.48 montre le diagramme de phase du système binaire $NaCl/MgCl_2$ [42, 56]. Il comporte un point eutectique et deux péritectiques à fusion non congruente liés aux composés définis Na_2MgCl_4 et $NaMgCl_3$. Le point eutectique correspond à un mélange à 42%_{molaire} en chlorure de magnésium.

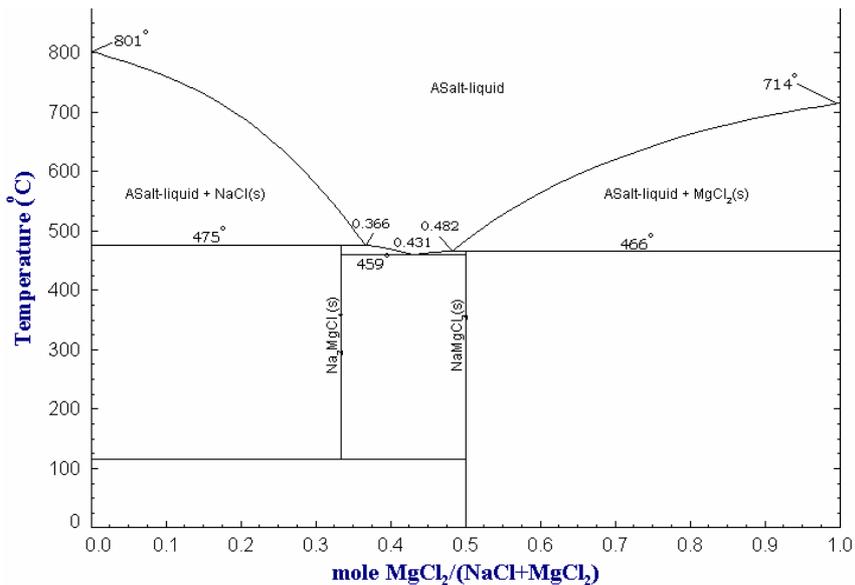


Figure 3.48 : Diagramme de phases du binaire $NaCl/MgCl_2$.

Les résultats des premiers tests effectués sur des échantillons de NaCl/MgCl₂, effectués à des vitesses de balayage importantes (20°C/min) sont montrés dans les thermogrammes ci-dessous. On constate une bonne reproductibilité des pics de fusion et une surfusion importante à la cristallisation.

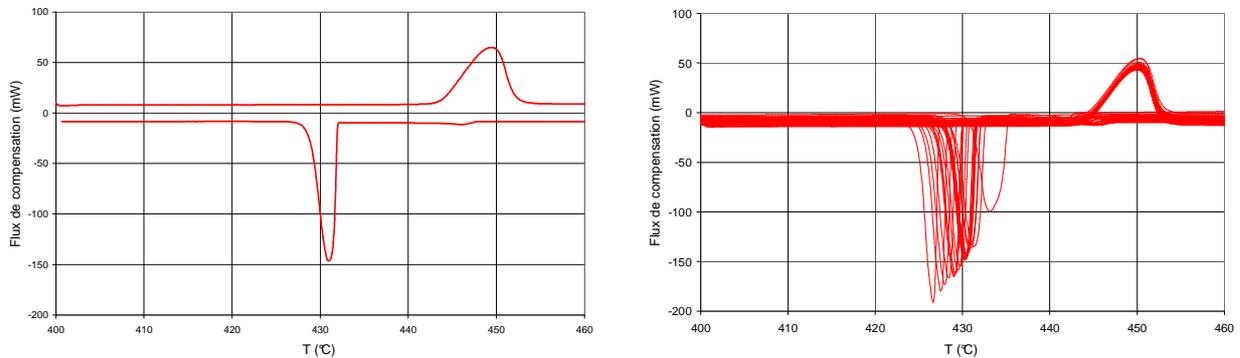


Figure 3.49 : Flux de compensation vs température pour le binaire NaCl/MgCl₂ ayant subi un cycle (à droite) et 20 cycles (à gauche) de refroidissement et de réchauffement à 20°C/min.

Les propriétés thermodynamiques, moyennées sur la cinquantaine de cycles de fusion/cristallisation effectués, sont données dans le tableau suivant :

	fusion		cristallisation		ΔT (°C)
	T_{onset} (°C)	Δh_f (J/g)	T_{onset} (°C)	Δh_c (J/g)	
Moyenne	444	241	431.7	243	12.3

Tableau 3.22 : Résultats calorimétriques pour le binaire NaCl/MgCl₂ effectués à grandes vitesses (20°C/min).

Des tests similaires (à 20°C/min) ont été effectués sur des matériaux composites élaborés par dispersion de graphite synthétique. La figure 3.50 contient les thermogrammes obtenus lors de l'ACD d'un composite à 10%_m de SFG150. On constate une bonne reproductibilité des pics de fusion et de cristallisation. La température de fusion observée vaut 440.5°C. Le degré de surfusion est significativement réduit par l'ajout du graphite et la gamme de température où la cristallisation a lieu est plus faible. La figure 3.51, qui présente les histogrammes de fréquence pour le degré de surfusion du sel (en bleu) et du composite contenant 10% de SFG150 (en rouge), appuie la remarque précédente.

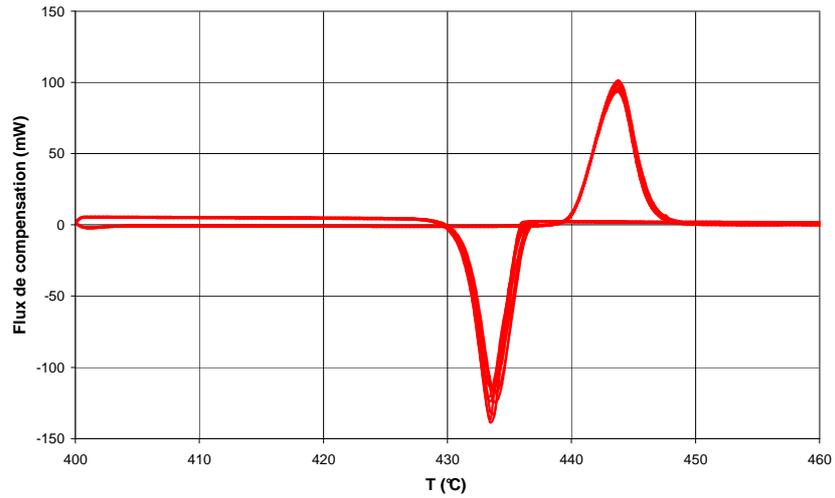


Figure 3.50 : Flux de compensation vs température pour le binaire NaCl/MgCl_2 mélangé à 10% de SFG150 ayant subi 20 cycles de refroidissement et de réchauffement à $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

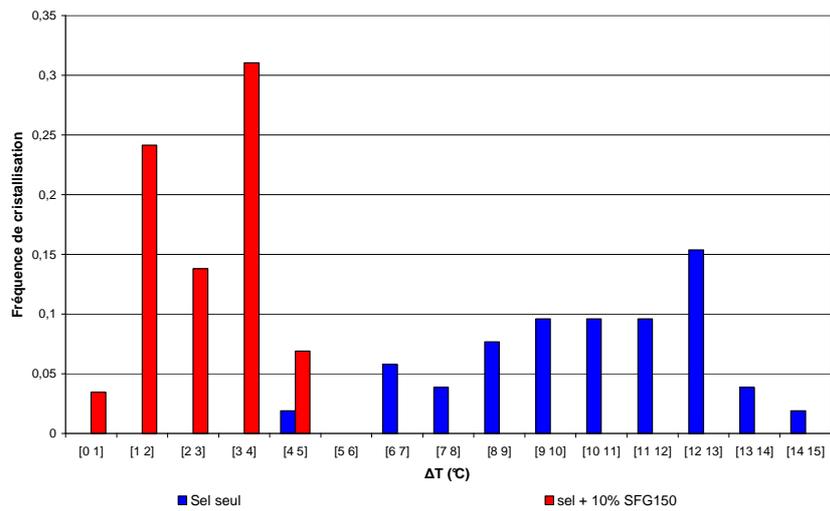


Figure 3.51 : Comparaison entre la fréquence de cristallisation du binaire NaCl/MgCl_2 (en bleu) et celle des composites contenant 10% de SFG150 (en rouge).

Le tableau 3.23 rassemble les températures de fusion, de cristallisation et les degrés de surfusion évalués lors des tests effectués avec des vitesses de balayage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. On remarque que le degré de surfusion est d'autant plus petit que la quantité de graphite dans le composite est élevée. Il diminue également quand la diminution de la taille des particules de SFG. D'autre part la présence du graphite diminue la température de fusion du sel de l'ordre de 2 à 3°C .

	Fusion	Cristallisation	ΔT (°C)
	T_{onset} (°C)	T_{onset} (°C)	
NaCl/MgCl ₂	444	431.7	12.3
SFG150 5%	442.1	436.1	6
SFG150 10%	440.5	438.6	2.4
SFG15 10%	441.2	437.5	3.7

Tableau 3.23 : Valeurs des températures de transitions de phases pour le binaire NaCl/MgCl₂ et ses composites à base de SFG lors de tests préliminaires effectués à des vitesses de rampes importantes (20°C/min).

Malgré ces premiers résultats encourageants, des tests à des vitesses de balayage plus faibles (5, 1 et 0.1 °C/min) ont dévoilé quelques problèmes majeurs. En effet, on constate :

- o La présence de trois pics de fusion/cristallisation (voir figure 3.52). Ils pourraient être la matérialisation d'états métastables. La composition de mélange choisie se situe dans la région du diagramme de phases comprises en deux composés définis à fusion incongruente (figure 3.48) et dont le prolongement des courbes d'équilibres peut aboutir à la présence de trois composés métastables (figure 3.53 points bleus) proches aussi bien au niveau de la température que de la concentration (figure 3.53 point rouge).

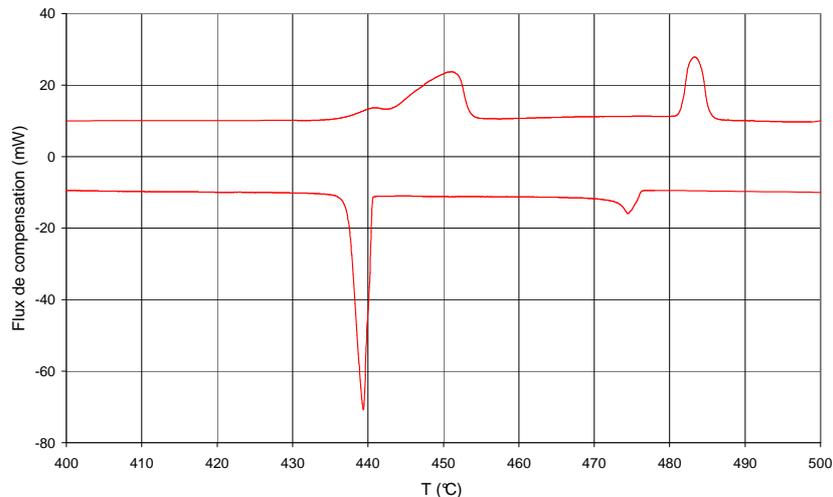


Figure 3.52 : Flux de compensation vs température pour le binaire NaCl/MgCl₂ ayant subi un cycle de refroidissement (valeur négative) et de réchauffement (valeur positive) à 5°C/min.

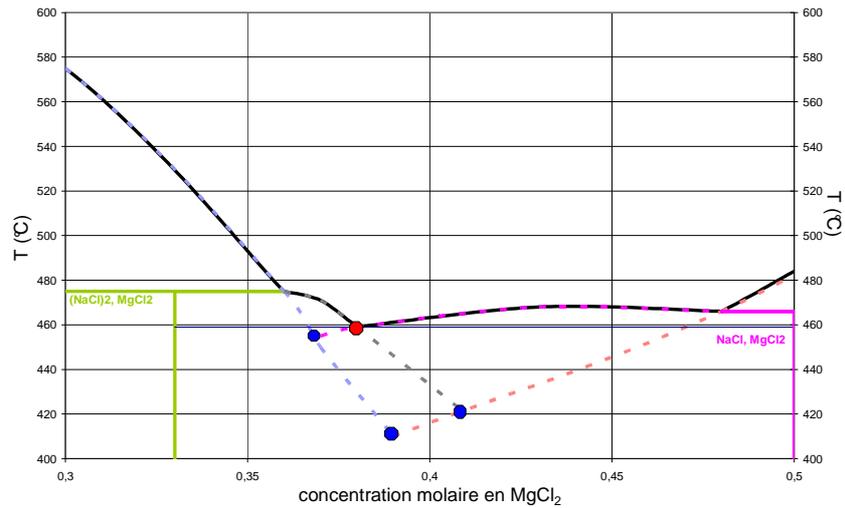


Figure 3.53 : Schéma intuitif du diagramme de phases du binaire NaCl/MgCl₂ : prolongement du liquidus donnant lieu à des états métastables.

- o De plus la température d'apparition de ces pics, ainsi que leur hauteur, varie significativement d'un échantillon à l'autre et d'un cycle à l'autre. La figure 3.54 montre les thermogrammes correspondant à 4 cycles différents de fusion/cristallisation d'un même échantillon.

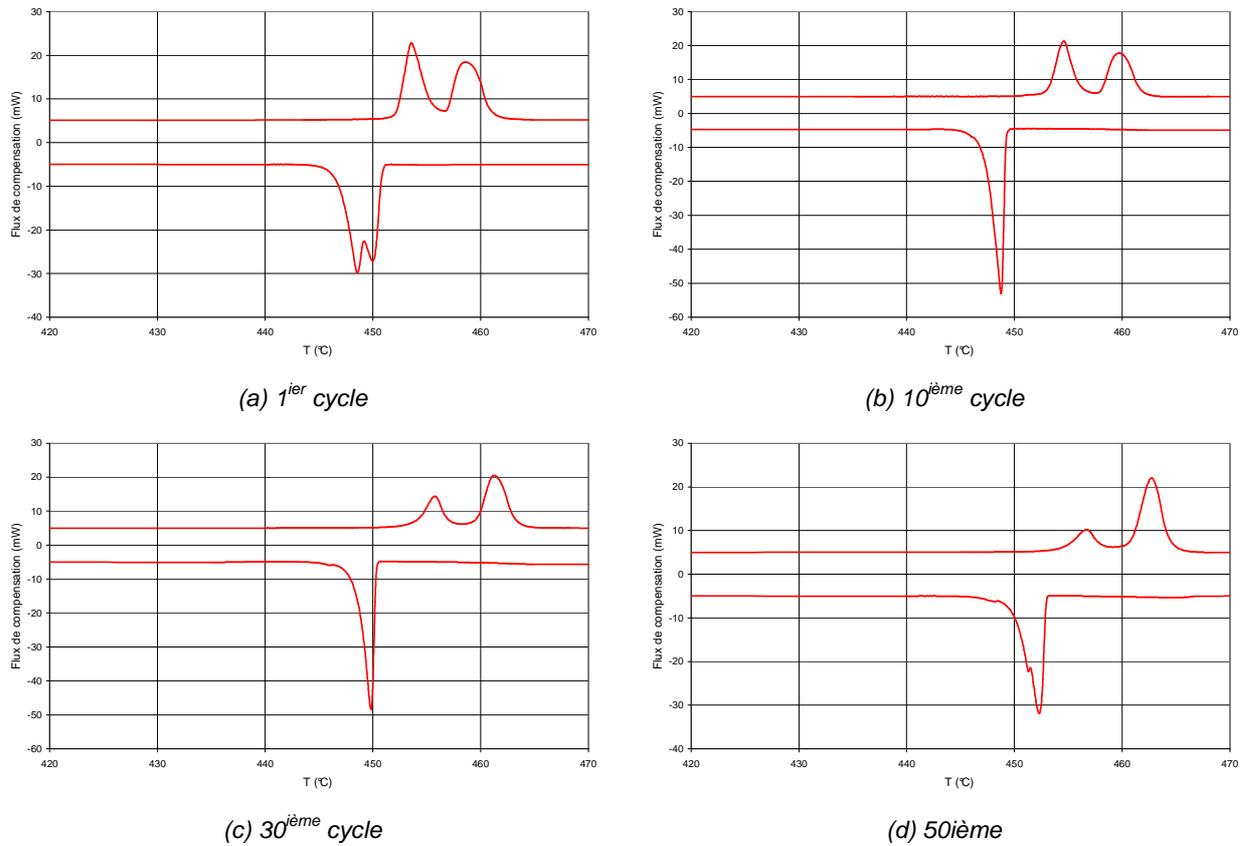


Figure 3.54 : Evolution de l'allure des thermogrammes du binaire NaCl/MgCl₂ en fonction des cycles (cycles effectués à des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C/min).

- o On observe également une diminution significative des enthalpies de fusion (figure 3.55 trait noir) et de cristallisation (figure 3.55 trait vert) au cours des cycles successifs, ce qui coïncide avec la disparition progressive du premier pic de fusion. Ces comportements sont accentués par la présence de graphite dispersé dans le sel (figure 3.55 traits bleu et rouge).

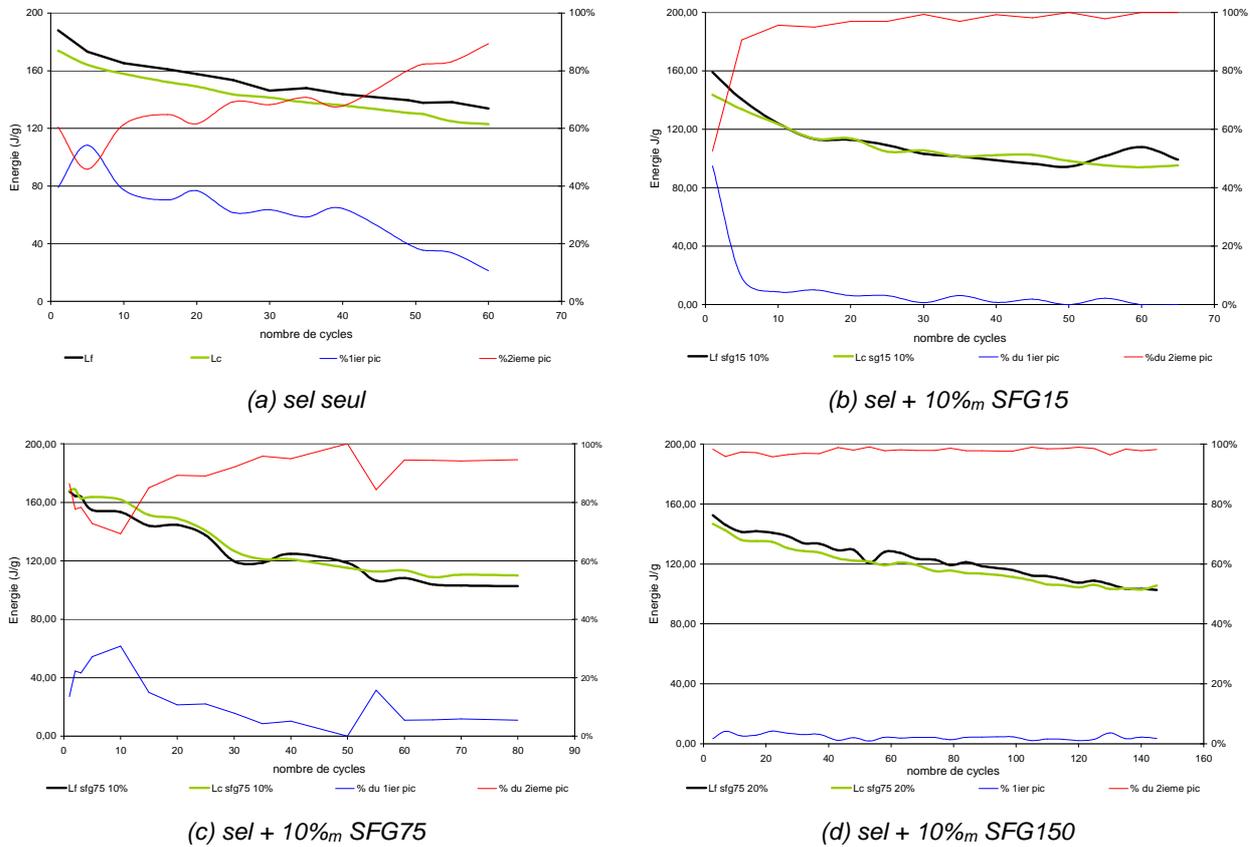


Figure 3.55 : Evolution de la chaleur latente de fusion, de l'aire du premier pic et du second pic au cours des cycles.

- o Dans les composites obtenus par compression uniaxiale (2.7, 5.4 et 8% en masse de graphite), on observe toujours une perte significative de densité énergétique (figure 3.56). Ce phénomène est encore plus accentué que pour les composites élaborés par dispersion. En effet, au bout de cinq cycles les matériaux obtenus par compression ont perdu la moitié de leur capacité de stockage par chaleur latente. La figure 3.57 montre l'évolution de la quantité d'énergie absorbée/dégagée lors du premier cycle de fusion/cristallisation en fonction de la quantité de GNE dans le composite. Outre la diminution des énergies mises en jeu avec le pourcentage en masse de graphite ajouté, on observe des différences importantes entre l'énergie emmagasinée lors de la fusion et l'énergie délivrée par l'échantillon lors de la cristallisation. Ceci fait penser aux problèmes déjà évoqués de fusion sous contraintes (voir sections 3.3.2) et qui seront abordé en détails dans le chapitre 5. L'expansion relative de volume du NaCl/MgCl₂ lors de la fusion est 30% environ.

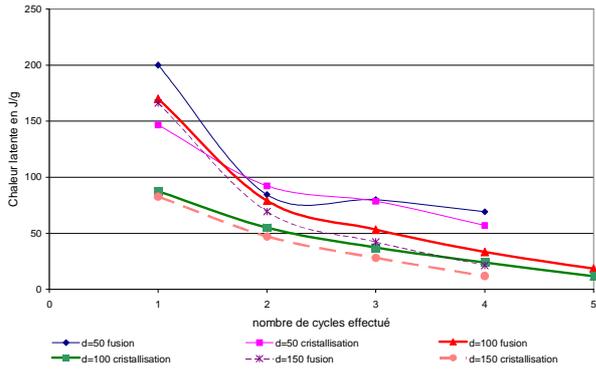


Figure 3.56 : Evolution de la chaleur latente des composites NaCl/MgCl₂ – GNE en fonction des cycles.

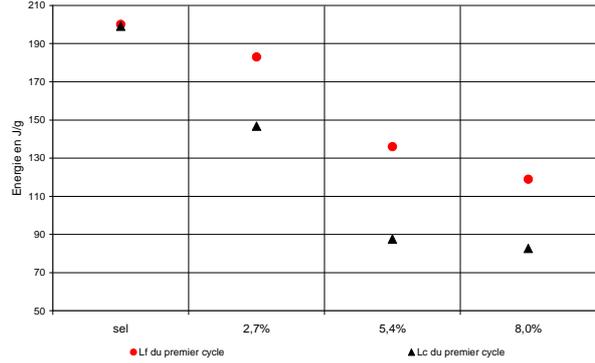


Figure 3.57 : Influence de la quantité de GNE sur les composites à base de NaCl/MgCl₂.

3.5.3. Cas du NaOH, KOH, KCl, CaCl₂

Les hydroxydes de sodium et de potassium ont posé des problèmes de mouillabilité avec le graphite. Une démixtion importante entre graphite et sel après cyclage a été observée par le laboratoire PROMES dans le cadre du projet HTPSTOCK.

Les systèmes binaires KCl/MgCl₂ et KCl/MnCl₂ possèdent des diagrammes de phases intéressants (figure 3.58), avec plusieurs points de fusion à composition fixe (points de fusion eutectique, péritectique et/ou congruente). Comme signalé au chapitre 2, cette caractéristique apporte une « thermo-ajustabilité » qui serait un atout pour l'industrialisation et la commercialisation de ces produits. Malgré cela, les produits à base de chlorure de potassium (KCl/MgCl₂ et KCl/MnCl₂) ont été écartés pour des raisons de corrosion importante (voir Figure 3.59).

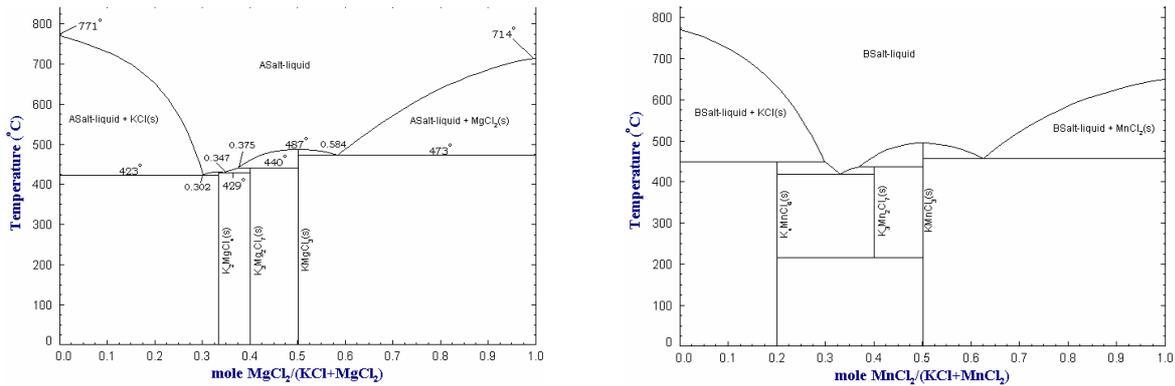


Figure 3.58 : Diagramme de phases des binaires (KCl/MgCl₂ (à gauche) et KCl/MnCl₂ (à droite)).



Figure 3.59 : Corrosion liée au chlorure de potassium : (a) sur un creuset en nickel, (b) sur un bécher en Pyrex et (c) sur de l'acier inoxydable.

Quant aux composés à base de chlorure de calcium ($\text{LiCl}/\text{CaCl}_2$ et $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$), qui possèdent des diagrammes de phase eutectiques simples, il a été remarqué une mauvaise stabilité thermochimique au cours des cycles ainsi qu'une mauvaise tenue mécanique des matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

[49] E.S. WATSON, M.J. O'NEILL, J. JUSTIN and N. BRENNER, A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis, *Anal. Chem.*26, 1233 – 1238, (1964).

[50] M.J. O'NEILL, The analysis of a temperature controlled scanning calorimeter, *Anal. Chem.*26, 1238–1245, (1964).

[51] A.P. GRAY, A simple generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurements, *Analytical Calorimetry* 1, 209, (1968).

[52] L. ELEGANT, J. ROUQUEROL, Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'Ingénieur, R3010.

[53] JP. DUMAS, Etude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme de corps organiques, Thèse de l'UPPA, (1976).

[54] U. HERRMANN, B. KELLY, H. PRICE, Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants. Energy 29 (5-6), 883-893, (2004).

[55] M. KAMIMOTO, Thermodynamic properties of 50 mole % NaNO_3 – 50% KNO_3 , Thermochemica Acta, 49, 319-331, (1981).

[56] Logiciel F.A.C.T., <http://www.crct.polymtl.ca/fact>

Chapitre 4: Bilan sur l'analyse des composites

Dans cette première partie, les nouveaux matériaux composites graphite/sel ont été présentés et étudiés expérimentalement par analyse calorimétrique différentielle afin d'évaluer l'influence du graphite sur les propriétés de changement de phase du sel, leurs densités énergétiques ainsi que leurs stabilités au cours des cycles. Seules les températures et les enthalpies de changement de phase (fusion et cristallisation) ont été mesurées. Il serait intéressant de mesurer également les masses volumiques et les chaleurs massiques à pression constante du sel en phase solide et liquide, ainsi que la variation relative de volume lors du changement de phase ($\Delta V/V$) ; ce dernier paramètre étant crucial pour les composites élaborés par compression.

Plusieurs voies d'élaboration des matériaux composites graphite/sel ont été testées : la dispersion de lamelles de graphite synthétique dans le sel fondu, la compression uniaxiale à froid d'un mélange de sel en poudre avec des vermicules de graphite naturel expansé et la compression isostatique à froid de sel en poudre avec du GNE rebroyé. Il a été remarqué que chaque mise en forme aboutissait à des microstructures de composites complètement différentes en terme d'agencement des phases, de porosité, de qualité de contacts entre phases, etc...

Parmi la cinquantaine de sels (cf. figure 4.1) (purs, binaires ou ternaires) identifiés comme potentiellement utilisables pour le stockage dans la gamme de température comprise entre 200°C et 650°C, quatorze ont été testés : six ont montré une bonne affinité (pas de problèmes de démixtion, bonne cohésion sel solide/graphite) avec le graphite ainsi qu'une bonne stabilité au cours des cycles. Par contre huit ont relevé des problèmes d'affinité avec le graphite, de ségrégation entre le graphite et le sel en phase liquide, de stabilité thermochimique, de corrosion ou d'hygroscopicité. Le tableau 4.1 rassemble les propriétés mesurées (T_f , Δh_f et ΔT) par ACD ainsi que les valeurs de $\Delta V/V$ issues de la littérature pour les six sels ayant montré des propriétés intéressantes lors des tests effectués.

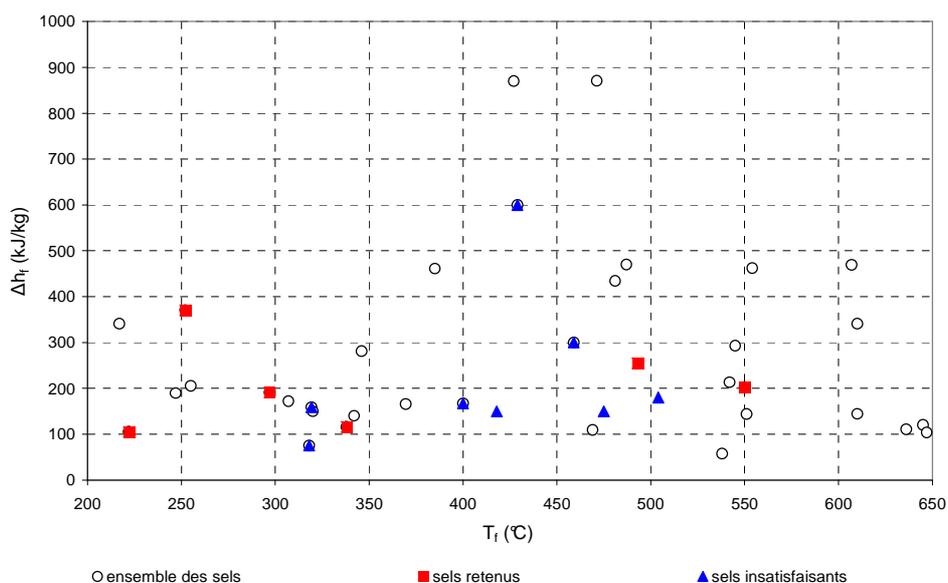


Figure 4.1 : Enthalpie de fusion en fonction de la température de fusion des sels répertoriés.

	T _f (°C)	Δh _f (kJ/kg)	Δh _f (MJ/m ³)	ΔT (°C)	ΔV/V (%)
NaNO ₃ /KNO ₃	222	105	198	inexistant	4.6
LiNO ₃	252	360	641	important	21.4
NaNO ₃ /NaCl	295	170	315	faible	--
KNO ₃	337	115	215	inexistant	3.3
Li ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃	493	255	561	faible	--
LiBr	546	205	514	faible	--

Tableau 4.1 : Sels purs et systèmes binaires (eutectiques) retenus dans notre étude.

Parmi ces six sels, trois (NaNO₃/KNO₃, LiNO₃ et Li₂CO₃/ Na₂CO₃) ont été étudiés systématiquement en jouant sur la nature, la quantité de graphite et la taille des particules de graphite. Les trois autres (NaNO₃/NaCl, KNO₃ et LiBr) ont subi une analyse préliminaire permettant de vérifier leur compatibilité avec le graphite.

Les résultats de l'analyse de ces six sels sont présentés de deux manières différentes ci-dessous : d'abord on présente les résultats en fonction du sel (tableau 4.2) puis en fonction de la méthode d'élaboration (tableau 4.3).

Tableau 4.2 : Bilan des observations faites sel par sel.

<p>NaNO₃/KNO₃ (eutectique)</p>	<p>Ce binaire a été testé avec les trois méthodes d'élaboration adoptées.</p> <ul style="list-style-type: none"> ☞ Les propriétés de changement de phase du sel restent inchangées quels que soient le type, la quantité et/ou la taille des particules (dans le cas de la dispersion) de graphite. ☞ Le degré de surfusion est faible ou quasi nul que ce soit pour le sel seul ou pour les composites ; on observe parfois des températures de cristallisation inférieures à celle de fusion. ☞ Une attention particulière doit être donnée aux matériaux composites élaborés par compression afin de ne pas confiner excessivement le sel lui laissant la place pour l'expansion volumique lors de la fusion (voir chapitre 5).
<p>LiNO₃</p>	<p>Ce sel a été utilisé pour produire des composites dispersés et comprimés uniaxialement.</p> <ul style="list-style-type: none"> ☞ Lorsque ce sel est mélangé avec des lamelles de graphite synthétique, on n'observe pas de modification significative de enthalpies de changement de phase. ☞ Ce sel montre des degrés de surfusion importants. Le graphite synthétique n'a pas d'effet significatif sur la température de cristallisation moyenne. Cependant comme la température de fusion diminue, le degré de surfusion vu par le système de stockage est significativement réduit. La diminution de la température de fusion est d'autant plus importante que la quantité de graphite est élevée et dans une moindre mesure que la taille des particules de graphite est faible (chapitre 6). ☞ Pour les composites mis en forme par compression uniaxiale, l'avancement de fusion est moins marqué que précédemment et ne dépend pas de la quantité de GNE. On observe d'autre part que le GNE favorise la nucléation hétérogène du nitrate de lithium. On observe une légère perte de densité énergétique qui est la conséquence de la forte expansion volumique de ce sel lors de la fusion (voir chapitre 5).
<p>Li₂CO₃/ Na₂CO₃ (eutectique)</p>	<p>Ce sel a été utilisé pour produire des composites dispersés et comprimés uniaxialement.</p> <ul style="list-style-type: none"> ☞ Aucun des graphites utilisés (SFG et GNE) ne modifie significativement les températures de fusion et les enthalpies de transition de phases des composites. ☞ Le graphite (synthétique et GNE) permet de diminuer le degré de surfusion du sel au sein du composite (~2°C) par rapport à celui du sel seul (~3.3°C).
<p>NaNO₃/NaCl (eutectique), KNO₃ et LiBr</p>	<p>Seuls des composites obtenus par dispersion ont été étudiés lors de tests préliminaires.</p> <ul style="list-style-type: none"> ☞ Comme pour le binaire NaNO₃/KNO₃, on observe une température de fusion légèrement inférieure à celle de cristallisation. ☞ Les propriétés (température et enthalpie) de changement de phase du sel ne sont pas modifiés par la présence du graphite synthétique.

Tableau 4.3 : Comportement observés pour chaque type d'élaborations.

Pour les composites élaborés par dispersion de lamelles de graphite synthétique dans le sel fondu, trois comportements ont été observés.

Le graphite synthétique n'a pas d'effet significatif sur les propriétés de transition de phase du sel. C'est le cas des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$. Quelle que soit la taille des particules et/ou la quantité de graphite ajoutée, les températures et les enthalpies de transition de phase (fusion et solidification) du sel restent inchangées.

Le graphite synthétique joue le rôle d'agent nucléant et modifie les cinétiques de cristallisation. Pour des sels non retenus tels que le ZnCl_2 ou le mélange eutectique $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$, ainsi que le mélange de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, on observe que le graphite ajouté favorise le phénomène de nucléation hétérogène et diminue significativement le degré de surfusion du sel. Pour le LiNO_3 , on observe une diminution de la gamme de température de cristallisation sans toutefois modifier la température moyenne de cristallisation.

Le graphite synthétique modifie les températures de fusion. C'est le cas du LiNO_3 , où le comportement du sel seul et des composites diffèrent significativement : la température de fusion du sel au sein du composite est plus faible que celle du sel seul. Ces effets étant significativement amplifiés si l'on augmente la quantité de graphite ou dans une moindre mesure si l'on diminue la taille des particules de graphite. Par contre les enthalpies de changement de phase du sel restent inchangées. Le sixième chapitre est consacré à l'étude de ces phénomènes. Notons que des conséquences pratiques de intéressantes découlent de ce comportement, puisque la température de cristallisation du sel et de ces composites associés restent en moyenne inchangées alors que celle de fusion est avancée. En effet, le degré de surfusion « vu » par un système de stockage comportant du graphite serait fortement réduit par rapport à celui dans un système de stockage à base de sel seul.

Pour les composites élaborés par compression à froid d'un mélange de particules de GNE et de sel, deux comportements distincts aux précédents ont été observés. Notons que le GNE joue aussi le rôle d'agent nucléant pour le LiNO_3 .

Si l'expansion de volume du sel lors de la fusion est inférieure à la porosité libre du composite (et accessible au sel), le changement de phase a lieu normalement. C'est le cas des composites à base de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ et de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, où il a été montré que le confinement de ces sels n'induit pas de modifications significatives des températures et des enthalpies de changement de phase du sel. Il s'agit de sels avec des faibles expansions volumiques.

Si l'expansion de volume du sel lors de la fusion est supérieure à la porosité libre du composite, le changement de phase est contraint par la matrice de graphite. C'est le cas des composites à base de LiNO_3 où l'on observe une légère diminution de l'énergie emmagasinée. Notons que pour ce sel elle vaut 21.6%, à comparer par exemple au 4.6% du $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$. Du fait, on observe des échantillons fortement déformés en fin d'expérience (voir chapitre 5).

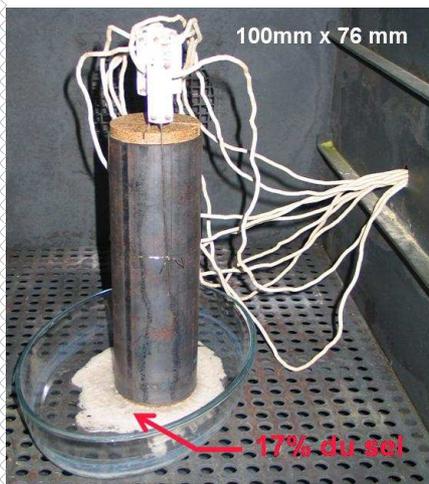
Les composites obtenus par compression isostatique à froid d'un mélange de particules de GNE rebroyés et de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$:

La densification du GNE rebroyé effectuée lors de cette élaboration étant extrême, le graphite constitue une phase homogène, continue et dense où viennent s'incruster aléatoirement des billes de sel. La porosité du composite étant négligeable, la fusion du sel est contrainte par la matrice de graphite. Ceci étant particulièrement contraignant puisque lors de tests de prototype laboratoire on a observé des fuites significatives de sel. Malgré ce problème, cette voie d'élaboration n'est pas abandonnée car elle constitue la meilleure solution d'amélioration des propriétés de transfert de chaleur du composite. C'est pourquoi dans le chapitre suivant, nous proposons d'étudier la fusion de sels dans un milieu confiné afin de proposer des solutions pour améliorer ces matériaux.

PARTIE 2:
COMPREHENSION DE PHENOMENES PARTICULIERS
RENCONTRES LORS DE L'ETUDE CALORIMETRIQUE

Chapitre 5: Changement de phase des sels en milieu confiné

Ce chapitre est dédié à l'analyse des problèmes rencontrés lors des tests effectués sur les matériaux composites obtenus par compression isostatique ou uniaxiale. Comme le montre la figure ci-dessous, une perte significative de sel peut apparaître au cours de la première fusion de ces matériaux. Sachant qu'il s'agit des composites ayant les propriétés de transfert les plus intéressantes, l'objectif de ce chapitre est de comprendre



qu'est-ce qui provoque cette fuite de sel et de proposer des voies d'amélioration des matériaux qui seraient susceptibles de l'éviter. Pour ce faire, une approche mixte combinant l'expérimentation et la modélisation sera développée.

La première section rappelle l'ensemble des tests calorimétriques réalisés et détaille les résultats marquants. La deuxième section propose des modèles dynamiques tentant d'expliquer les résultats expérimentaux observés. Dans un premier temps, on s'intéresse à décrire l'effet de la pression

sur les propriétés thermodynamiques des sels. On propose ensuite plusieurs modèles thermomécaniques permettant d'émuler la dynamique de changement de phase du sel dans des milieux à géométrie simple telle que celle d'un pore fermé, d'un pore ouvert ou d'une série de pores. La section suivante est dédiée à la validation qualitative et à l'analyse paramétrique des modèles proposés. Une attention particulière est donnée aux problèmes d'arrêt de fusion et de perte de densité énergétique qui serait la conséquence d'un confinement excessif du sel dans la matrice du graphite. Les analyses paramétriques effectuées permettent d'identifier l'ensemble des paramètres ayant une influence significative sur la pression liquide dans les pores. Elles permettent également de dégager des pistes intéressantes à suivre pour améliorer le comportement de ces matériaux.

5.1. RAPPEL SUR LES EXPERIENCES EFFECTUEES

Les problèmes auxquels on s'intéresse concernent aussi bien les matériaux élaborés par compression isostatique que les matériaux issus de la compression uniaxiale. Néanmoins, une attention particulière est accordée aux premiers, car ils subissent une forte densification lors de leur mise en forme et possèdent une structure favorisant le stress mécanique.

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des essais expérimentaux (une partie de ceux-ci ont déjà été présentée dans le chapitre 3) réalisés sur les matériaux mis en forme par la société SGL dans le cadre du projet DISTOR. La substance à changement de phase est le système binaire $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ en proportion eutectique et le graphite utilisé est du GNE broyé avec une taille des particules de 500 μm . Dans la suite de ce chapitre, nous désignerons cet eutectique par « sel » pour simplifier : tous nos raisonnements seront relatifs à une transformation monovariante.

Comme il a été déjà signalé, le composite graphite/sel est obtenu par compression à froid, dans une presse isostatique, d'un mélange de particules de graphite et du sel. Les pressions appliquées sont voisines de 2000 bar. Les matériaux testés ne diffèrent entre eux que par la pureté des sels utilisés, ce qui peut impliquer des expansions volumiques différentes lors du changement de phase. Le pourcentage en masse de graphite est 20% dans tous les échantillons.

La notation adoptée pour la désignation des matériaux testés est la suivante $\text{K}_x\text{Na}_y\beta_z$ où x représente la pureté de KNO_3 , y est celle de NaNO_3 et z est la vitesse ($^\circ\text{C}/\text{min}$) à laquelle l'échantillon a été chauffé.

Matériau/Essais	Pureté de KNO_3 (%)	Pureté de NaNO_3 (%)	Vitesse de balayage ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Nombre de cycles effectués
$\text{K}_{nc}\text{Na}_{nc}\beta_5$	nc	nc	5	15
$\text{K}_{nc}\text{Na}_{nc}\beta_1$	nc	nc	1	10
$\text{K}_{99.8}\text{Na}_{99.6}\beta_5$	99.8	99.6	5	10
$\text{K}_{99.8}\text{Na}_{99.6}\beta_1$	99.8	99.6	1	10
$\text{K}_{98.0}\text{Na}_{99.6}\beta_5$	98.0	99.6	5	15
$\text{K}_{98.0}\text{Na}_{99.6}\beta_1$	98.0	99.6	1	10

Tableau 5.1 : Matériaux et testés calorimétriques effectués.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sur les figures 5.1 à 5.6. Pour chacun des échantillons, on fournit :

- un thermogramme représentant la puissance fournie par le calorimètre ou dégagée par l'échantillon (flux de compensation) en fonction de la température imposée ;
- un graphe donnant l'évolution de l'énergie apportée ou dissipée par l'échantillon lors des cycles successifs de fusion/cristallisation. Notons que cette énergie est ramenée à la masse du sel.

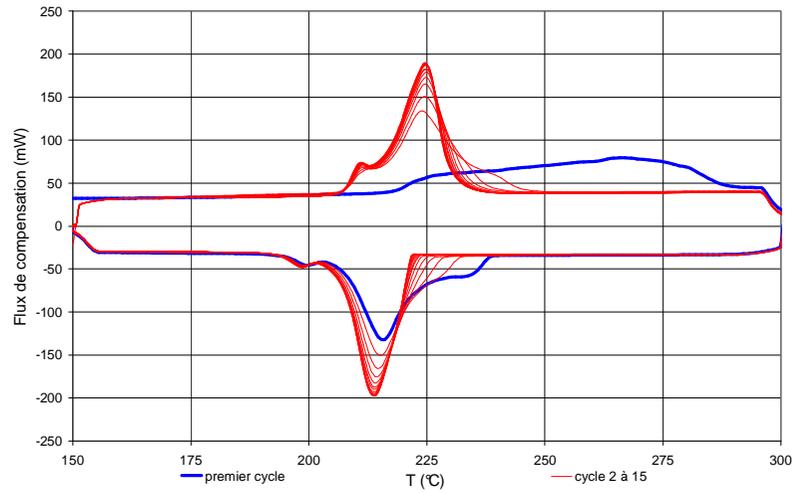
L'analyse de ces figures permet de faire quelques constats communs aux différents échantillons :

- a) Il faut toujours un à plusieurs cycles pour atteindre un régime établi de fusion/cristallisation. Par exemple, on peut voir que la forme du thermogramme ne devient stable qu'après cinq cycles sur la figure 5.1 (a) ; de même sur la figure 5.1 (b), on constate qu'il faut 5 cycles pour atteindre une valeur du flux de compensation de 105 kJ/kg. Cette valeur correspond à l'enthalpie de fusion du sel dans des conditions standard de pression.
- b) L'énergie fournie par le calorimètre à l'échantillon lors de la première fusion est significativement supérieure à l'énergie requise pour fondre la même quantité de sel dans des conditions standard, plus de 140 kJ/kg pour les composites K_99.8_Na_99.6 (figures 5.3 (b) et 5.4 (b)) et K_98.0_Na_99.6 (figures 5.5 (b) et 5.6 (b)).
- c) L'énergie libérée lors de la première cristallisation est nettement inférieure à celle absorbée lors de la première fusion, avec des différences de plus de 40 kJ/kg. Il peut même arriver qu'elle soit inférieure au 105 kJ/kg qui caractérisent l'enthalpie de fusion du sel à pression atmosphérique. On observe ce comportement pour l'échantillon K_nc_Na_nc_β_5 (Figure 1.1a), chauffé à 5°C/min jusqu'à 300°C.
- d) L'allure du thermogramme n'est plus celle d'un pic, mais plutôt d'un plateau. La fusion n'a plus lieu à une température déterminée mais sur une large plage de températures.
- e) Si l'on diminue la vitesse de balayage, notée β , alors la gamme de température sur laquelle la fusion a lieu diminue significativement. Le tableau 5.2 présente, en fonction du matériau, la valeur de la température de fin de fusion (T_f^{fin}), de l'énergie de fusion/cristallisation en régime établi ($E_{\text{établie}}$) et le nombre de cycles nécessaire pour y arriver.

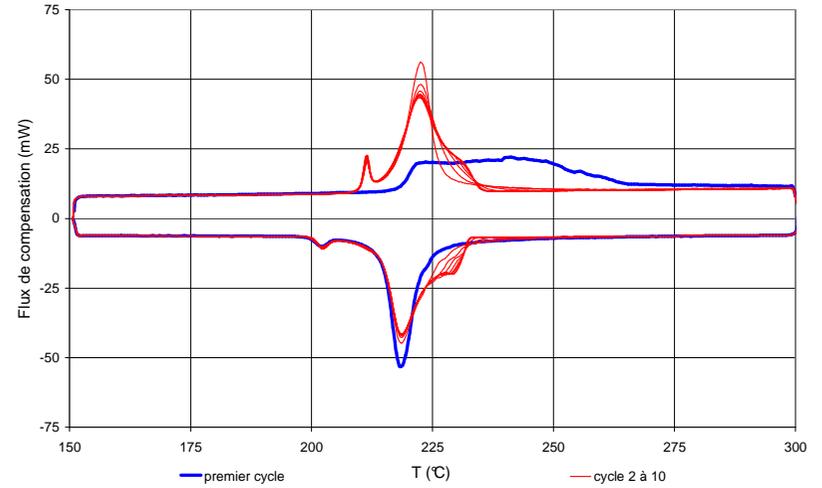
C'est l'ensemble de ces comportements qu'on essaiera de comprendre à l'aide des modèles.

Matériau	T_f^{fin} (°C)	$E_{\text{établie}}$ (kJ/kg)	Premier cycle stable
K_nc_Na_nc_β_5	280	105	5
K_nc_Na_nc_β_1	265	100	4
K_99.8_Na_99.6_β_5	325	90	2
K_99.8_Na_99.6_β_1	270	100	5
K_98.0_Na_99.6_β_5	305	102	2
K_98.0_Na_99.6_β_1	270	105	2

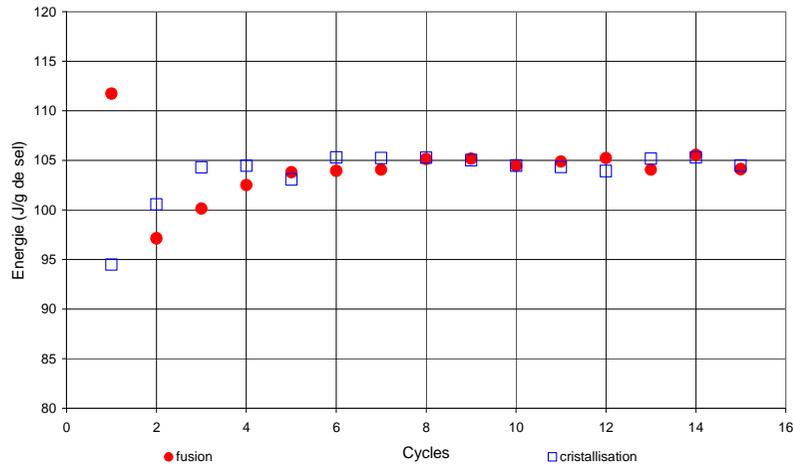
Tableau 5.2 : Valeur de la température de fin de fusion, de l'enthalpie de fusion en régime établi et du premier cycle stable.



(a) Thermogramme.

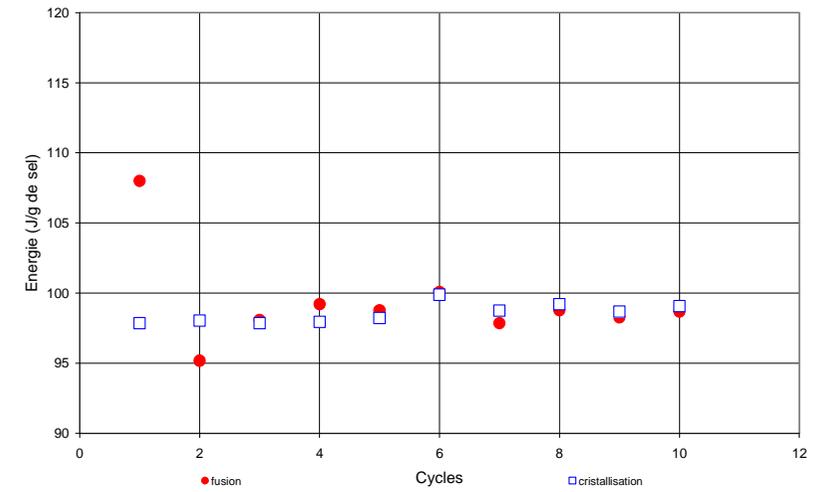


(a) Thermogramme.



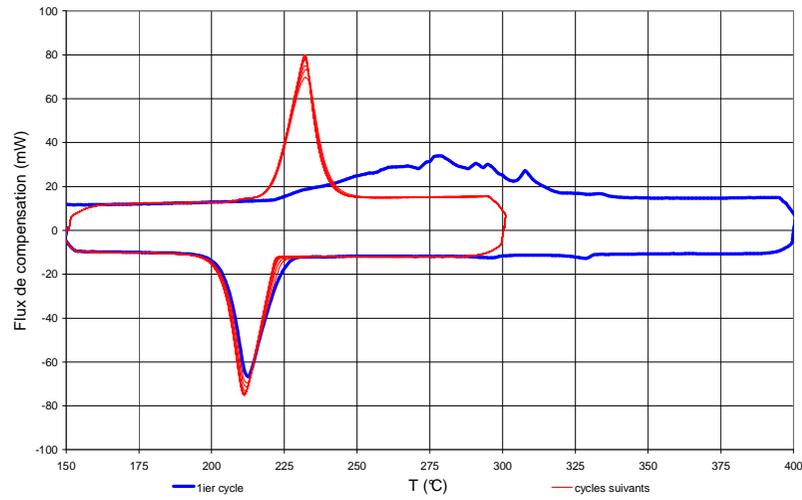
(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.1 : Résultats calorimétriques pour $K_{nc}Na_{nc}\beta_5$.

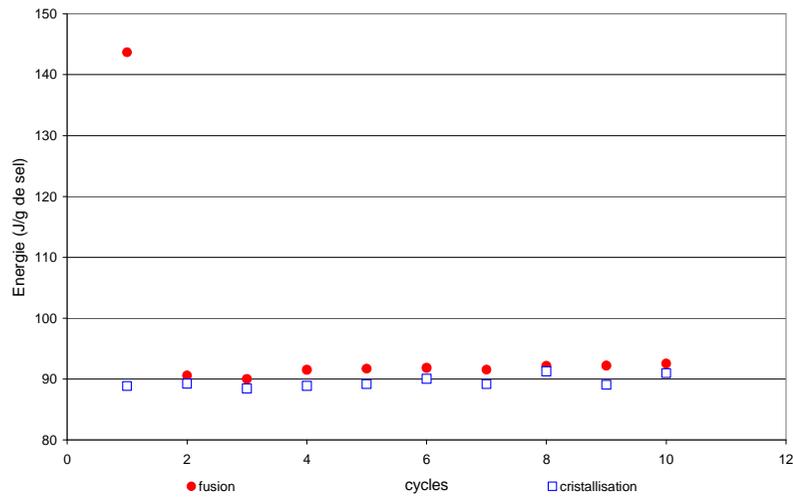


(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.2 : Résultats calorimétriques pour $K_{nc}Na_{nc}\beta_1$.

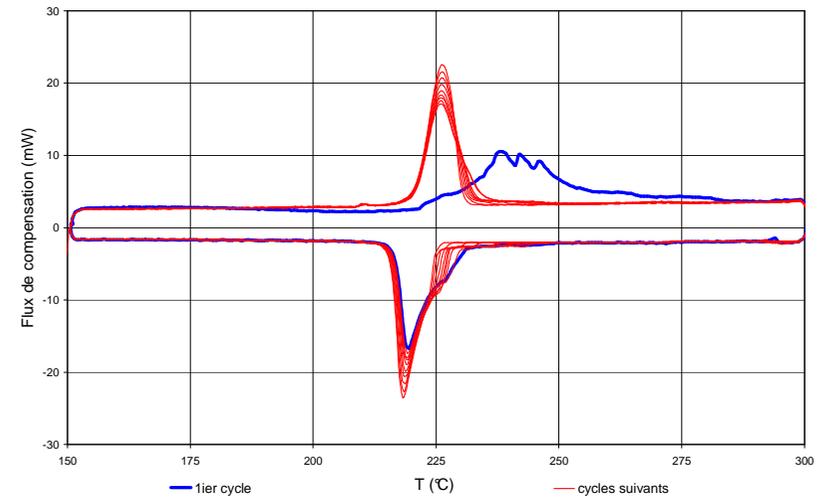


(a) Thermogramme.

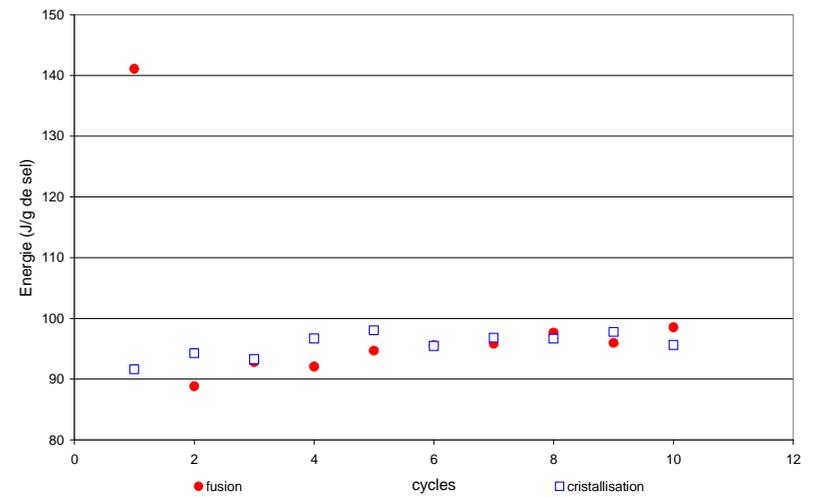


(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.3 : Résultats calorimétriques pour $K_{99.8}Na_{99.6}\beta_5$.

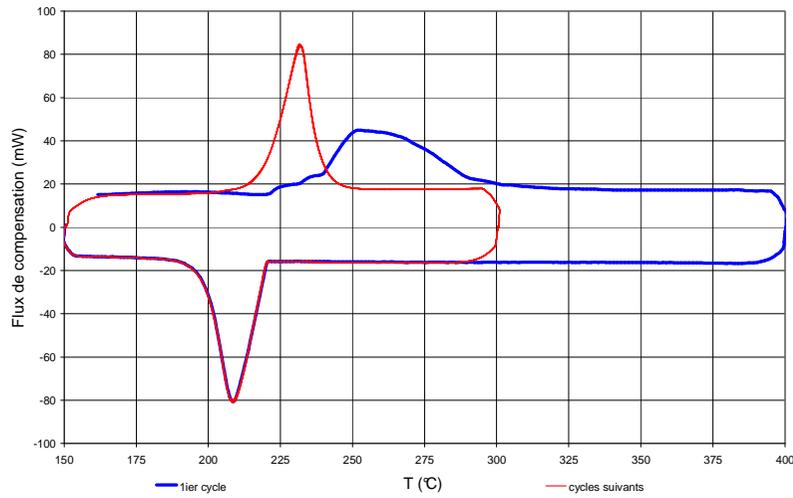


(a) Thermogramme.

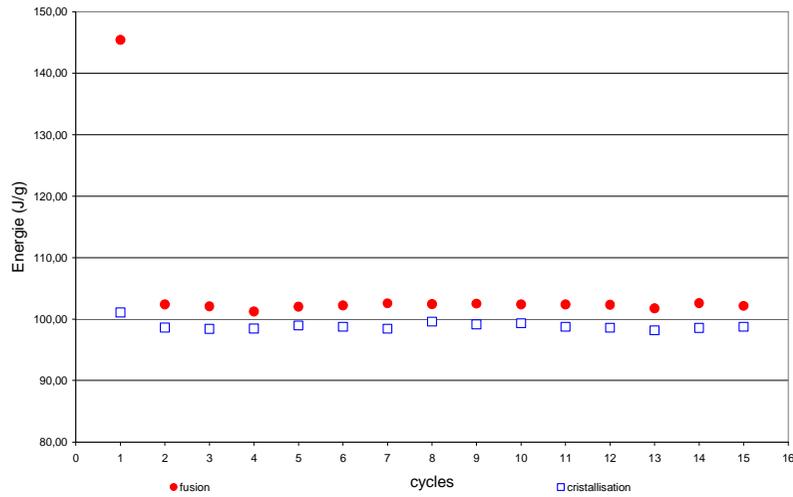


(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.4 : Résultats calorimétriques pour $K_{99.8}Na_{99.6}\beta_1$.

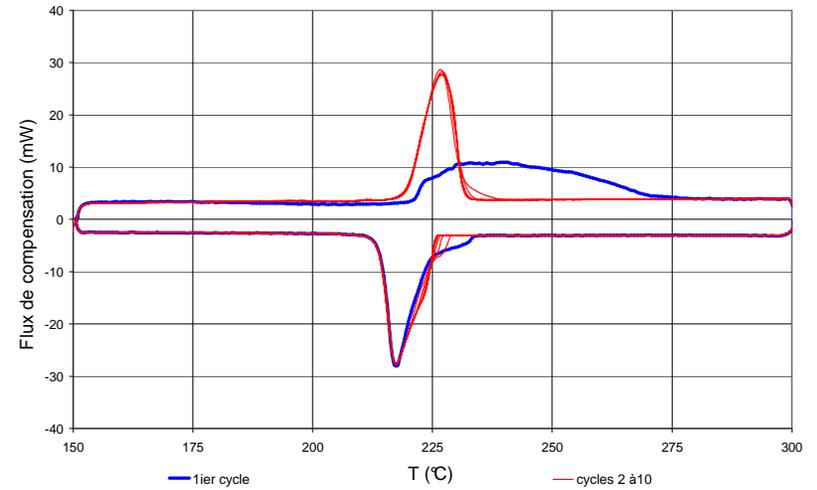


(a) Thermogramme.

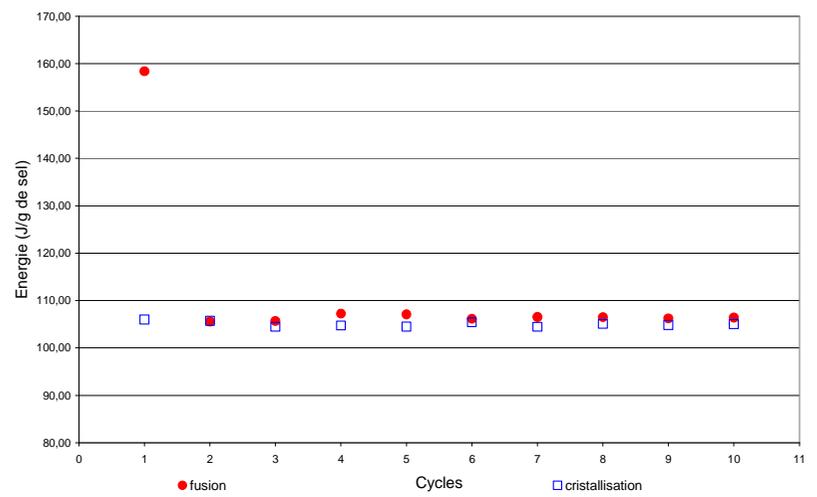


(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.5 : Résultats calorimétriques pour $K_{98.0}Na_{99.6}\beta_5$.



(a) Thermogramme.



(b) Evolution de l'énergie en fonction du cycle.

Figure 5.6 : Résultats calorimétriques pour $K_{98.0}Na_{99.6}\beta_1$.

5.2. MODELES SIMPLES POUR LA COMPREHENSION DE LA FUSION DU SEL DANS UN MILIEU POREUX

Le premier objectif de la modélisation est de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques qui déterminent le comportement des matériaux obtenu par compression lors de leur fusion. Par conséquent, on exigera aux modèles d'expliquer les résultats calorimétriques présentés dans la section 5.1. Le deuxième objectif est de proposer des voies d'amélioration de ces matériaux.

La modélisation du problème de changement de phase solide↔liquide en tenant compte du couplage thermomécanique est un sujet abondamment traité dans le domaine de la sidérurgie, notamment pour les procédés de coulée (cf. [57, 58, 59, 60]) et des alliages à mémoire de forme (cf. [61, 62, 63]). Le changement de phase solide↔liquide en milieu poreux a également fait l'objet de nombreuses publications, en particulier dans le domaine de l'eau en rapport avec la dégradation du milieu lors du gel (cf. [64, 65]). Néanmoins, il faut noter que ces travaux se placent dans un cadre « milieu continu équivalent » qui serait difficilement défendable pour représenter le comportement des nos échantillons, dont les dimensions macroscopiques (5mmx10mm) sont du même ordre de grandeur que les dimensions des hétérogénéités (les billes de sel ont un diamètre de l'ordre du mm). Par ailleurs, tous ces travaux portent l'accent sur la mécanique, délaissant souvent les couplages entre les températures de transformation (voire les enthalpies) et les contraintes (voire la pression). Nous montrerons dans la section 5.2.2 que les variations de pression induites par l'expansion du sel lors de sa fusion modifient fortement les conditions thermodynamiques de coexistence de phases. Des augmentations significatives de la température de fusion avec la pression, ainsi qu'une diminution non négligeable de l'enthalpie de transformation, peuvent être observées. Ce couplage mécanique – thermodynamique est un aspect fondamental du problème et constitue la partie originale du travail de modélisation effectué.

5.2.1. Géométrie du problème

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les matériaux mis en forme par la société SGL dans le cadre du projet DISTOR présentent une structure particulière. A l'échelle de l'échantillon (images 5.7 (a) et 5.7 (b)), on observe des billes de sel dispersées aléatoirement dans une matrice de graphite d'apparence continue et dense. Le diamètre des billes varie approximativement de 0.5 à 3 mm. Ces images montrent aussi la faible régularité de l'espace inter-billes, la distance entre les billes allant de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres. A l'échelle millimétrique, les figures 5.7 (c) et 5.7 (d) présentent des images prises par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés en surface du matériau (figure 5.7 (c)) et au cœur du matériau (figure 5.7 (d)). Elles indiquent une morphologie plus complexe que celle observée à l'échelle supérieure, avec des contacts imparfaits entre le graphite et le sel. A l'échelle micrométrique, les figures 5.7 (e) et 5.7 (f),

avec deux grossissements différents, montrent que le sel n'est pas une phase continue mais un amas d'agrégats cristallins. On note également que la matrice de graphite est discontinue et poreuse.

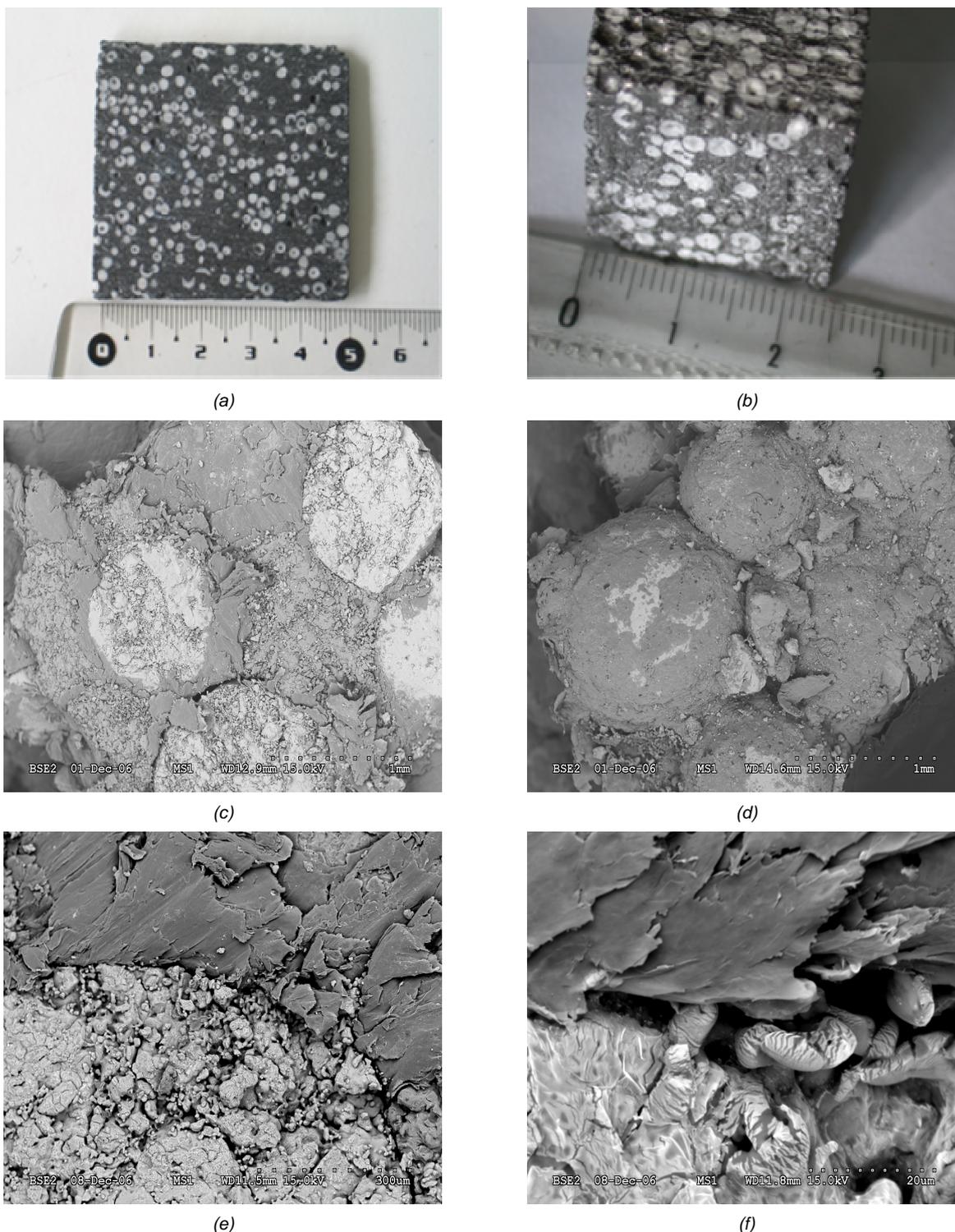


Figure 5.7 : Images des matériaux compressés à froid par le SGL à diverses échelles

(a) et (b) Photographies de deux matériaux du SGL différents en surface, (c) Image MEB en rétrodiffusion de la surface du matériau préparé par le SGL, (d) Image MEB en rétrodiffusion du cœur du matériau préparé par le SGL, (e) et (f). Images MEB en rétrodiffusion de l'interface sel/graphite avec deux grossissements différents.

La géométrie du problème que nous allons traiter s'inspire fortement des constats précédents. Cependant elle introduit quelques simplifications majeures. Comme montré sur le schéma 5.8, notre étude portera dans un premier temps sur la fusion d'une bille de sel entourée d'une paroi sphérique de graphite comportant ou pas des tubes capillaires. Toutes les phases mises en jeu (sel solide, sel liquide et graphite) seront supposées homogènes et le contact entre elles comme étant parfait.

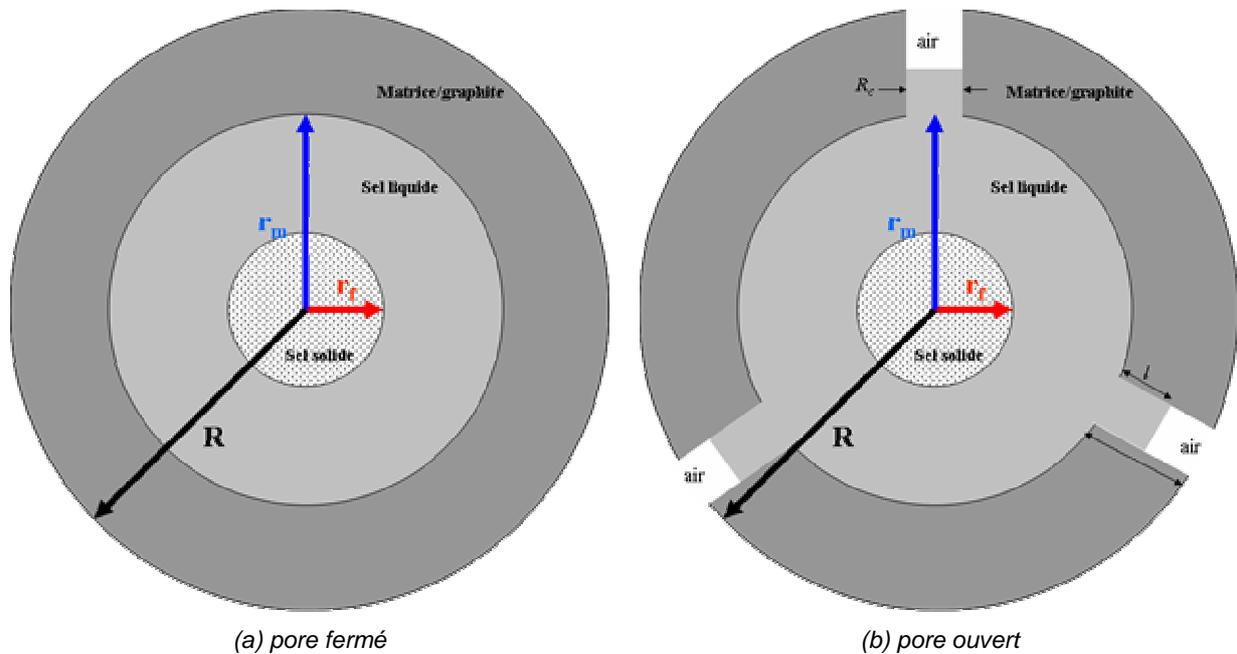


Figure 5.8 : Bille de sel enfermée dans une paroi sphérique (fermée ou ouverte) de graphite.

Dans un deuxième temps, nous étudierons le cas d'une série de billes de sel emprisonnées dans une matrice continue de graphite telle que montrée dans le schéma 1.9. Contrairement aux autres géométries (pore fermé ou ouvert), celle-ci permettra d'analyser les effets des gradients thermiques macroscopiques sur la dynamique de fusion. Il s'agit de 3 billes dans une matrice rectangulaire chauffée sur la face $x = 0$, les autres faces étant adiabatiques.

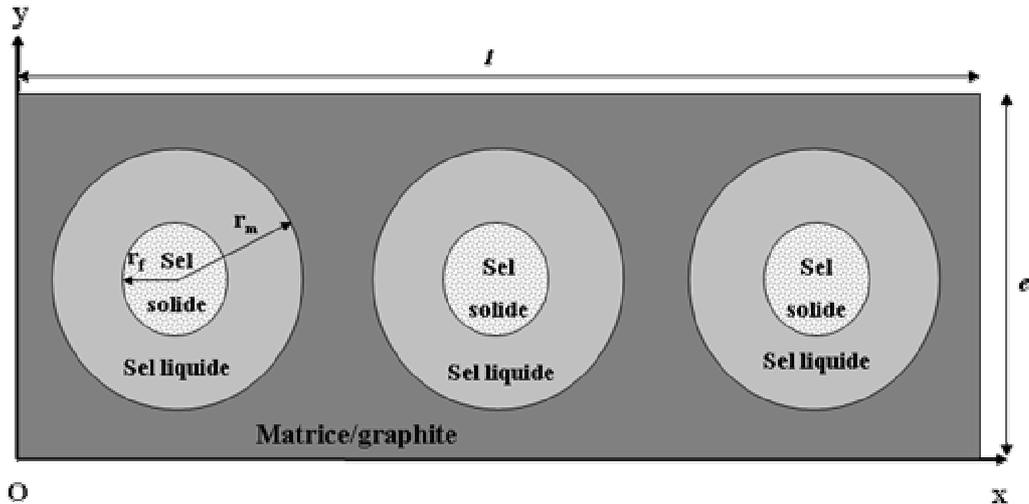


Figure 5.9: Représentation de la géométrie 2D adoptée pour l'étude de la fusion d'une série de billes de sel.

5.2.2. Effet de la pression sur les équilibres thermodynamiques

La pression comme la température exerce une influence sur les équilibres de phases. Les seules transformations abordées dans ce travail sont les transformations de premier ordre solide \leftrightarrow liquide. Par ailleurs, on s'intéresse uniquement aux équilibres univariants simples (équilibres entre phases de composition fixe), pour lesquels les phases concernées coexistent le long d'une courbe sur le plan pression-température (T, P) . La pente de cette courbe est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta v}{\Delta s} \quad (5.1)$$

où $\Delta v \equiv \Delta(1/\rho)$ et Δs représentent respectivement la variation incrémentielle de volume et d'entropie spécifiques lors de la transformation liquide \leftrightarrow solide. A l'équilibre, il est possible de relier l'entropie et l'enthalpie de transformation par :

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} \quad (5.2)$$

La relation de Clapeyron devient :

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{\Delta v}{\Delta h} \quad (5.3)$$

Pour les corps, tels que les sels étudiés, où la phase liquide est moins dense que la phase solide, la variation de volume lors de la fusion, Δv , est toujours positive. Comme par ailleurs la variation d'entropie est positive, la pente de la courbe d'équilibre est positive. Par conséquent, la température de fusion augmente avec la pression.

5.2.2.1. Relation entre la pression et la température de fusion

Si les fonctions $\Delta v \equiv \Delta(1/\rho)$ et Δs étaient connues, la courbe d'équilibre solide→liquide pourrait être obtenue par intégration de la relation de Clapeyron 5.3. Faute de ces informations, nous allons l'estimer en faisant appel à quelques relations formelles et moyennant certaines hypothèses.

La relation de Gibbs-Duhem relie les variables intensives définissant l'état thermodynamique d'une phase ($i = l$ pour la phase liquide ; $i = s$ pour la phase solide) :

$$d\mu^i = -s_i dT + \frac{1}{\rho_i} dP \quad (5.4)$$

où μ_i, T et P sont respectivement le potentiel chimique, la température et la pression. s_i est l'entropie spécifique et ρ_i la masse volumique. De l'égalité précédente on déduit :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_P = -s_i \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{\rho_i} \quad (5.5)$$

Un développement de Taylor d'ordre 2 de l'équation 5.4 autour de $\mu_{i0} = \mu_i(T_0, P_0)$ aboutit à :

$$\begin{aligned} \mu_i = \mu_{i0} + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P_0} (T - T_0) + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T_0} (P - P_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2} \right|_{P_0} (T - T_0)^2 + \\ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial P^2} \right|_{T_0} (P - P_0)^2 + \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T \partial P} \right|_{T_0, P_0} (T - T_0)(P - P_0) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Compte tenu des relations 5.5 et des définitions thermodynamiques :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2} \right|_P = - \left. \frac{\partial s_i}{\partial T} \right|_P = - \frac{c_{pi}}{T} \\ \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial P^2} \right|_T = \left. \frac{\partial(1/\rho_i)}{\partial P} \right|_T = - \frac{\beta_i}{\rho_i} \\ \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial P \partial T} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial(1/\rho_i)}{\partial T} \right|_{T,P} = \frac{\alpha_i}{\rho_i} \end{cases} \quad (5.7)$$

où c_{pi} , α_i et β_i représentent respectivement la chaleur spécifique à pression constante, le coefficient de dilatation thermique à pression constante et la compressibilité isotherme. L'équation 5.6 peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \mu_i = \mu_{i0} - s_{i0}(T - T_0) + \frac{1}{\rho_{i0}}(P - P_0) - \frac{1}{2} \frac{c_{pi0}}{T_0} (T - T_0)^2 \\ - \frac{1}{2} \frac{\beta_{i0}}{\rho_{i0}} (P - P_0)^2 + \frac{\alpha_{i0}}{\rho_{i0}} (T - T_0)(P - P_0) \end{aligned} \quad (5.8)$$

L'index 0 désigne les valeurs des paramètres correspondant à l'état de référence (T_0, P_0) . En supposant la valeur de la température de fusion T_{f0} à la pression atmosphérique P_0 connue, l'évolution de T_f avec la pression est obtenue à l'aide de l'équation 5.8 en imposant une condition d'équilibre de phases : $\mu_l = \mu_s$. On obtient donc :

$$0 = -(s_{l0} - s_{s0})(T - T_0) + \left(\frac{1}{\rho_{l0}} - \frac{1}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0) - \frac{1}{2} \left(\frac{c_{pl0}}{T_0} - \frac{c_{ps0}}{T_0} \right) (T - T_0)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_{l0}}{\rho_{l0}} - \frac{\beta_{s0}}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0)^2 + \left(\frac{\alpha_{l0}}{\rho_{l0}} - \frac{\alpha_{s0}}{\rho_{s0}} \right) (T - T_0)(P - P_0) \quad (5.9)$$

où T_f représente la température de fusion à la pression P . Remarquons qu'à (T_{f0}, P_0) , $\mu_{l0} = \mu_{s0}$. La solution de l'équation ci-dessus est :

$$T_f(P) = T_{f0} + \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (5.10)$$

avec :

$$\begin{cases} a = -\frac{1}{2} \left(\frac{c_{pl0}}{T_0} - \frac{c_{ps0}}{T_0} \right) \\ b = -(s_{l0} - s_{s0}) + \left(\frac{\alpha_{l0}}{\rho_{l0}} - \frac{\alpha_{s0}}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0) \\ c = \left(\frac{1}{\rho_{l0}} - \frac{1}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0) - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_{l0}}{\rho_{l0}} - \frac{\beta_{s0}}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0)^2 \end{cases} \quad (5.11)$$

5.2.2.2. Enthalpies et entropies de changement de phase

L'enthalpie est définie par :

$$h_i = s_i T + \mu_i \quad (i = l, s) \quad (5.12)$$

La différence d'enthalpie entre la phase liquide et la phase solide s'écrit alors :

$$h_l - h_s = (s_l - s_s)T + \mu_l - \mu_s \quad (5.13)$$

A l'équilibre thermodynamique ($\mu_l - \mu_s = 0$), on a donc :

$$\Delta h_f(T_f, P) = \Delta s_f(T_f, P) T \quad (5.14)$$

Pour estimer la différence d'entropie $\Delta s_f(T_f, P)$, on fait appel à la relation formelle 5.7 reliant l'entropie au potentiel chimique et à l'approximation du potentiel chimique donnée par l'équation 5.8. On obtient :

$$s_i \equiv \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_P = s_{i0} + \frac{c_{pi0}}{T_{f0}} (T_f - T_{f0}) - \frac{\alpha_{i0}}{\rho_{i0}} (P - P_0) \quad (5.15)$$

ce qui aboutit :

$$\Delta s_f = (s_{l0} - s_{s0}) + \left(\frac{c_{pl0}}{T_{f0}} - \frac{c_{ps0}}{T_{f0}} \right) (T_f - T_{f0}) - \left(\frac{\alpha_{l0}}{\rho_{l0}} - \frac{\alpha_{s0}}{\rho_{s0}} \right) (P - P_0) \quad (5.16)$$

Cette expression montre que la différence d'entropie Δs_f , et par conséquent la différence d'enthalpie Δh_f diminue avec la pression si $(\alpha_{l0} / \rho_{l0}) > (\alpha_{s0} / \rho_{s0})$. Ceci étant vrai pour les sels étudiés.

5.2.2.3. Les masses volumiques

Il est possible, à partir des relations 5.5 et 5.8, d'obtenir l'équation constitutive linéarisée pour la masse volumique (on choisit comme état de référence la température de fusion T_{f0} à pression atmosphérique P_0) :

$$\frac{1}{\rho_i} = \frac{1}{\rho_{i0}} \left[1 + \alpha_i (T - T_{f0}) - \beta_i (P - P_0) \right] \quad (5.17)$$

5.2.3. Modélisation du changement de phase dans un pore fermé

Nous établissons ici les équations qui gouvernent l'évolution de l'état thermodynamique du sel lors de sa fusion dans un pore sphérique à paroi déformable. On note R le rayon externe de la paroi (voir schéma 5.8 (a), que l'on suppose constant, $r_m(t)$ la position de l'interface entre le sel et la paroi à l'instant t , qui se déplace au cours de la fusion, et $r_f(t)$ la position du front de fusion.

Les hypothèses de travail adoptées sont ici présentées de façon structurée, phase par phase.

Pour le sel à l'état liquide :

- a)** On considère que la masse volumique ρ_l , la chaleur spécifique à pression constante c_{pl} et la conductivité thermique λ_l sont constantes, indépendantes de la pression et de la température. La figure 5.10 montre que les variations de ρ_l avec la pression sont relativement faibles, inférieures à 3% pour une augmentation de pression de 500 MPa ;
- b)** on suppose que la pression du liquide dans le pore est uniforme ;
- c)** compte tenu de la viscosité élevée du sel ($6 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et des dimensions des cavités considérées (~mm), on néglige les transferts d'énergie par convection ;
- d)** enfin, on néglige l'énergie thermique générée par dissipation visqueuse.

Pour le sel à l'état solide :

e) on considère que la phase solide est homogène et que sa masse volumique ρ_s , sa chaleur spécifique à pression constante c_{ps} et sa conductivité thermique λ_s sont constantes;

f) on suppose également qu'à l'état solide le sel est indéformable ;

Pour la paroi du pore :

g) on considère la paroi homogène, isotrope et montrant un comportement élastique linéaire ;

h) on suppose que la température dans la paroi est uniforme et connue par ailleurs ;

Aux interfaces :

i) au front de fusion, on considère qu'il y a continuité de température et non accumulation d'énergie ;

j) à l'interface sel/paroi, on applique une condition d'égalité de température et de pression.

On notera que les hypothèses b) et h) confèrent au problème une symétrie sphérique qui permet de réduire l'étude des transferts à un problème monodimensionnel.

Compte tenu des hypothèses a) à f), l'équation de conservation de l'énergie dans le sel s'écrit :

$$\begin{cases} \rho_l c_{pl} \frac{\partial T_l(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_l r^2 \frac{\partial T_l(r,t)}{\partial r} \right) & r_f(t) < r < r_m(t) \\ \rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_s r^2 \frac{\partial T_s(r,t)}{\partial r} \right) & 0 < r < r_f(t) \end{cases} \quad (5.18)$$

où $T_l(r,t)$ et $T_s(r,t)$ représentent, respectivement, la température des phases liquide et solide au point r à l'instant t . A l'interface entre les deux phases, l'hypothèse i) nous permet d'écrire :

$$\begin{cases} T_l(r,t) = T_s(r,t) = T_f & r = r_f(t) \\ \lambda_l \frac{\partial T_l(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_f(t)} - \lambda_s \frac{\partial T_s(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_f(t)} = -\rho_s \Delta h_f \frac{dr_f(t)}{dt} \end{cases} \quad (5.19)$$

où $T_f \equiv T_f(P)$ et $\Delta h_f \equiv \Delta h_f(T_f, P)$ représentent la température et l'enthalpie de fusion du sel à la pression P . Elles sont calculées comme indiqué dans la section 5.2, à l'aide des équations 5.28, 5.14, 5.10.

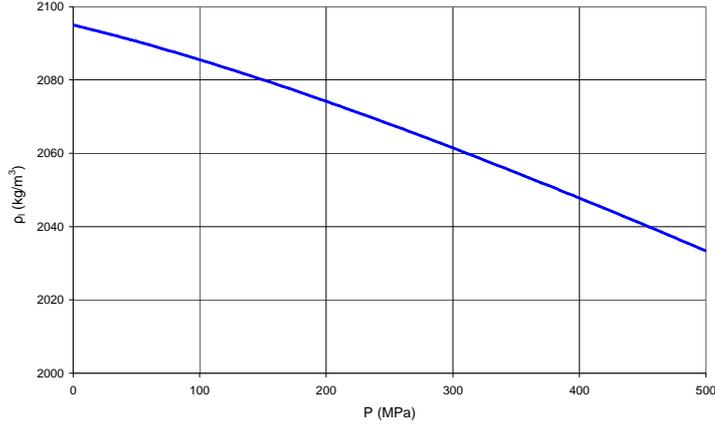


Figure 5.10: Evolution de la masse volumique de liquide en fonction de la pression. Calculée à partir de l'équation 5.17 avec $\alpha_l = 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\beta_l = 1.86 \times 10^{-20} \text{ Pa}^{-1}$.

Les équations (5.18) et (5.19) peuvent s'exprimer sous la forme enthalpique équivalente (cf. [66]) :

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{eq} r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) - \rho_s \Delta h_f \frac{df_s(r,t)}{dt} \quad 0 < r < r_m(t) \quad (5.20)$$

où :

- $T(r,t)$ est la température du sel au point r à l'instant t .
- $f_s(r,t)$ est la fraction solide au point r à l'instant t . Pour des substances à changement de phase monovariant, elle est donnée par : $f_s = 1 - \mathcal{H}(T - T_f)$, où \mathcal{H} représente la fonction de Heaviside. Pour éviter les problèmes numériques liés à la non dérivabilité de la fonction \mathcal{H} au point $T = T_f$, la fraction solide est souvent approchée par :

$$f_s(r,t) = 0.5 \left[\tanh \left(\frac{T_f(P) - T(r,t)}{\Delta T} \right) + 1 \right] \quad (5.21)$$

où ΔT définit l'intervalle de température sur lequel on lisse la fonction. Dans nos calculs, on adoptera $\Delta T = 0.05^\circ\text{C}$.

- $(\rho c_p)_{eq}$ et λ_{eq} représentent, respectivement, la capacité calorifique et la conductivité thermique équivalentes du sel. Elles sont données par :

$$\begin{aligned} (\rho c_p)_{eq} &= \rho_l c_{pl} (1 - f_s) + \rho_s c_{ps} f_s \\ \lambda_{eq} &= \lambda_l (1 - f_s) + \lambda_s f_s \end{aligned} \quad (5.22)$$

Les conditions aux limites du problème sont :

$$\forall t, \begin{cases} T(r,t) = T_m(t) & r = r_m(t) \\ -\lambda_{eq} \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 & r = 0 \end{cases} \quad (5.23)$$

où $T_m(t)$ est la température (supposée connue et uniforme) de la paroi du pore.

On considère un pore sphérique fermé, délimité par une paroi élastique vérifiant la loi de Hooke. Ce pore est rempli, initialement, de sel à l'état solide. On suppose la paroi immobile côté extérieur ; côté intérieur, la paroi est soumise à une pression uniforme lors de la fusion du sel. Dans ces conditions, on peut montrer que le tenseur des déformations dans la paroi est sphérique et que la variation de volume de celle-ci est donnée par :

$$\frac{V_m - V_{m0}}{V_{m0}} = -\frac{P - P_0}{K_m} \quad (5.24)$$

où P_0 représente la pression standard, K_m est le module de rigidité de la paroi, V_{m0} est le volume initial de la paroi (avant toute déformation) et V_m le volume de celle-ci correspondant à la pression P .

La déformation de la paroi du pore ($V_m - V_{m0}$) est :

$$-(V_m - V_{m0}) = V_l + V_s - V_{s0} \quad (5.25)$$

où V_l et V_s représentent, respectivement, le volume de sel liquide et solide à l'instant t . V_{s0} est le volume de sel solide à l'instant initial.

Le volume de sel en phase solide à l'instant t est donné par : $V_s = (1 - f^*)V_{s0}$, où f^* est la fraction du volume initial de sel ayant fondu à l'instant t . Par ailleurs, la masse de sel dans le pore doit satisfaire l'équation de conservation :

$$\rho_l V_l + \rho_s V_s = \rho_{s0} V_{s0} \quad (5.26)$$

Ainsi l'expression 5.25 devient :

$$-(V_m - V_{m0}) = V_{s0} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^* \quad (5.27)$$

Et donc :

$$P(t) = P_0 + K_m \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) f^* \quad (5.28)$$

Cette expression nous permet de calculer la pression dans le pore en fonction de quantité de sel qui a fondu. Connaissant la pression, on peut ensuite calculer la température et l'enthalpie de fusion correspondantes grâce aux relations 5.10 et 5.14.

A partir de l'équation (5.27), il est aisé de montrer que :

$$\Delta r_m(t) = r_{s0} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^*(t)} - 1 \right] \quad (5.29)$$

$\Delta r_m(t) = r_m(t) - r_{m0}$ représente le déplacement de la paroi interne du pore par rapport à sa position initiale $r_{m0} = r_{s0} = r_m(t=0)$.

Pour fermer complètement le problème, une expression reliant $f^*(t)$ à la fraction de solide $f_s(r,t)$ est nécessaire. Compte tenu de la définition de ces grandeurs, le volume de sel à l'état solide $V_s(t)$ dans le pore à l'instant t peut s'exprimer :

$$V_s(t) = (1 - f^*(t))V_{so} = \iiint_V f_s(r,t) dV \quad (5.30)$$

avec $V_{so} = V_s(t=0)$. Or

$$\iiint_V f_s(r,t) dV = \int_0^{r_f(t)} 4\pi r^2 f_s(r,t) dr \quad (5.31)$$

et :

$$V_{so} = \frac{4}{3}\pi r_{mo}^3 \quad (5.32)$$

il vient donc :

$$f^*(t) = 1 - \frac{3}{r_{mo}^3} \int_0^{r_f(t)} r^2 f_s(r,t) dr \quad (5.33)$$

Notre problème est alors complètement défini à travers les équations dans l'encadré ci-dessous :

Conservation de l'énergie dans le pore	
$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{eq} r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) - \rho_s \Delta h_f \frac{df_s(r,t)}{dt}$	$0 < r < r_m(t)$
$-\lambda_{eq} \left. \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right _{r=0} = 0$	$r = 0$
$T(r,t) = T_m(t)$	$r = r_m(t)$
avec :	
$\text{Fraction solide } \left\{ f_s(r,t) = 0.5 \left[\tanh \left(\frac{T_f(P) - T(r,t)}{\Delta T} \right) + 1 \right] \right.$	
$\text{Variables globales } \left\{ \begin{aligned} P(t) &= P_0 + K_m \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) f^*(t) \\ f^*(t) &= 1 - \frac{3}{r_{m0}^3} \int_0^{r_f} r^2 f_s(r,t) dr \end{aligned} \right.$	
$\text{Propriétés équivalentes } \left\{ \begin{aligned} (\rho c_p)_{eq} &= \rho_l c_{pl} (1 - f_s) + \rho_s c_{ps} f_s \\ \lambda_{eq} &= \lambda_l (1 - f_s) + \lambda_s f_s \end{aligned} \right.$	
$\text{Déplacement de la paroi } \left\{ \Delta r_m(t) = r_{s0} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^*} - 1 \right] \right.$	
$\text{Coexistence des phases } \left\{ \begin{aligned} T_f &\equiv T_f(P) && \text{voir éq.(5.11)} \\ \Delta h_f &\equiv \Delta h_f(T_f, P) && \text{voir éq.(5.15) et (5.17)} \end{aligned} \right.$	

Tableau 5.3 : Equations gouvernant la fusion du sel dans un pore fermé.

5.2.4. Modélisation du changement de phase dans un pore ouvert

L'objectif de cette section est d'étendre le modèle présenté précédemment au cas d'un pore ouvert, comportant des tubes capillaires qui traversent la paroi (voir schéma dans la figure 5.8 (b) et dans lesquels le sel à l'état liquide pourrait s'écouler. Cet écoulement aura pour effet de relaxer la pression dans le pore lors du changement de phase du sel. Les modifications que nous allons apporter au modèle de pore fermé ne se traduiront que par un calcul différent de la pression de liquide dans le pore.

Les hypothèses explicitées dans la section 5.2.3 sont complétées par quelques considérations additionnelles concernant aussi bien la géométrie que la physique :

- k)** on suppose que les capillaires sont des cylindres à section circulaire uniforme, orientés radialement, et de longueur égale à l'épaisseur de la paroi ;
- l)** l'écoulement biphasique liquide (sel) /gaz (air) dans le capillaire est supposé permanent ;
- m)** on suppose que le liquide se comporte comme un fluide newtonien non pesant et que son écoulement dans le capillaire est laminaire ;
- n)** on admet que l'air se comporte comme un gaz parfait ;
- o)** on néglige la déformation de la paroi du tube capillaire.

Compte tenu des hypothèses l) et m), le débit volume de liquide q_v s'écoulant dans le capillaire à l'instant t est donné par l'équation de Washburn [67] :

$$q_v = 4\pi R_c^2 \frac{dl}{dt} = \frac{\pi(R_c^4 + 4\varepsilon R_c^3) \Delta P}{8\eta l} \quad (5.34)$$

qui constitue une extension de la loi de Hagen-Poiseuille au cas d'écoulements biphasiques. R_c représente le rayon du capillaire et l est la hauteur du liquide dans le tube (voir schéma 5.11). η est la viscosité du fluide et ε est le coefficient de glissement. Si le liquide mouille la paroi du capillaire (hypothèse adoptée par la suite), on a $\varepsilon = 0$. Le moteur de l'écoulement est la différence de pressions :

$$\Delta P = P - P_{gaz} + \Delta P_c \quad (5.35)$$

où P est la pression du liquide dans le pore, P_{gaz} est la pression du gaz et P_c représente la pression capillaire liée à l'interface liquide-gaz (voir schéma 5.11).

Si le capillaire est en contact avec l'atmosphère, alors : $P_{gaz} = P_o$; autrement (hypothèse n) on a :

$$P_{gaz} = \rho_{gaz} \mathfrak{R} T_{gaz} \quad (5.36)$$

où ρ_{gaz} est la masse volumique du gaz, \mathfrak{R} est la constante universelle du gaz considéré et T_{gaz} est la température du gaz, que l'on suppose uniforme et égale à celle de la paroi du pore : $T_{gaz} = T_m(t)$.

Dans ce dernier cas de figure, un simple bilan de masse de gaz dans le capillaire permet d'écrire :

$$\rho_{gaz} = \rho_{gaz0} \frac{L}{L-l} \quad (5.37)$$

où L est la longueur du tube et ρ_{gaz0} est la masse volumique du gaz à l'état initial ($t = 0$). Ainsi, en remplaçant cette expression dans 5.36, on obtient l'évolution de la pression dans le gaz en fonction de la hauteur de liquide qui a pénétré dans le tube capillaire :

$$P_{gaz} = \rho_{gaz0} \frac{L \mathfrak{R} T_{gaz}}{L-l} \quad (5.38)$$

La loi de Laplace est utilisée pour décrire la différence de pression engendrée par le contact de deux fluides non miscibles (sel liquide avec du gaz) à travers l'interface. Cette loi s'exprime dans le cas d'une interface sphérique :

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma_{lg}}{R_c} \cos \alpha \quad (5.39)$$

où σ_{lg} est la tension superficielle entre le liquide et le gaz et α est l'angle de contact entre la paroi du tube et le liquide (voir schéma 5.11). Si le liquide est mouillant : $0 \leq \alpha \leq 90$, si il est non mouillant : $90 \leq \alpha \leq 180$. Le signe de la pression capillaire est uniquement lié à la mouillabilité du liquide.

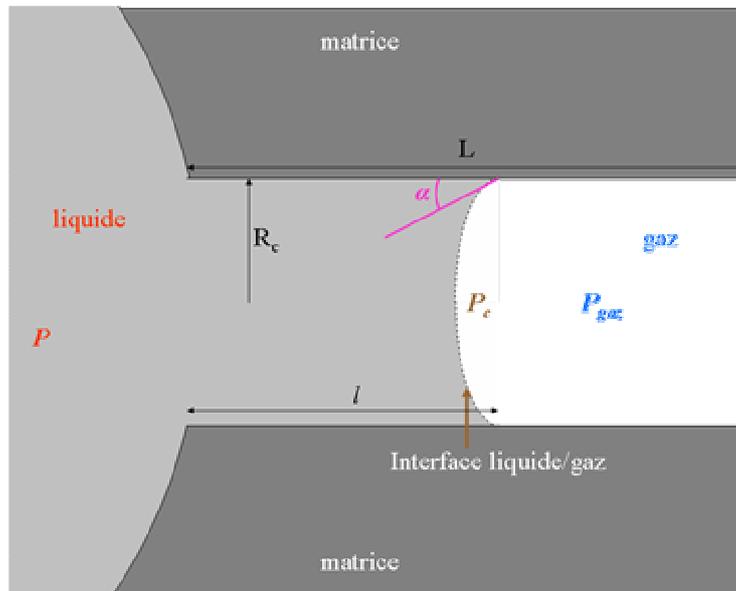


Figure 5.11: Description du tube capillaire.

L'équation de Washburn 5.34 combinée aux expressions 5.35, 5.38 et 5.39 permet d'obtenir finalement l'expression de la vitesse de pénétration du liquide dans le capillaire :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{R_c^2}{8\eta l} \left(P - \rho_{gaz0} \frac{L \mathfrak{R} T_{gaz}}{L-l} + \frac{2\gamma_{lg}}{R_c} \cos \alpha \right) \quad (5.40)$$

En suivant la même démarche que dans le paragraphe 5.2.3, on exprime maintenant la déformation de la paroi du pore ($V_m - V_{m0}$) comme :

$$-(V_m - V_{m0}) = V_l^{pore} + V_s - V_{s0} \quad (5.41)$$

où V_l^{pore} et V_s représentent, respectivement, le volume de sel à l'état liquide et le volume de sel à l'état solide dans le pore à l'instant t . V_{s0} est le volume de sel dans le pore à l'instant initial. Nous rappelons qu'à $t = 0$ le pore est rempli de sel en phase solide.

Comme précédemment, le volume de sel en phase solide à l'instant t est donné par : $V_s = (1 - f^*)V_{s0}$. Par ailleurs, la masse de sel dans le système pore-capillaires doit satisfaire l'équation de conservation :

$$\rho_l V_l + \rho_s V_s = \rho_{s0} V_{s0}$$

avec $V_l = V_l^{pore} + V_l^{cap}$. L'expression (5.41), devient alors :

$$-(V_m - V_{m0}) = V_{s0} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^* - \frac{V_l^{cap}}{V_{s0}} \right) \quad (5.42)$$

La combinaison des équations 5.42 et 5.28, permet d'obtenir l'expression recherchée de variation de la pression liquide dans le pore $P(t)$ en fonction de la hauteur du liquide dans le capillaire $l(t)$ (en notant que le volume de liquide dans le capillaire est : $V_l^{cap} = n \pi R_c^2 l$, où n est le nombre de capillaires connecté au pore sphérique) :

$$P = P_0 + K_m \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) f^* - \frac{n \pi R_c^2 l}{V_{m0}} \right) \quad (5.43)$$

L'ensemble des équation décrivant la fusion du sel dans en pore ouvert sont données dans l'encadré ci-dessous.

Conservation de l'énergie dans le pore

$$\begin{aligned}
 (\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{eq} r^2 \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) - \rho_s \Delta h_f \frac{df_s(r,t)}{dt} & 0 < r < r_m(t) \\
 -\lambda_{eq} \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 & r = 0 \\
 T(r,t) &= T_m(t) & r = r_m(t)
 \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \text{Fraction solide} & \left\{ f_s(r,t) = 0.5 \left[\tanh \left(\frac{T_f(P) - T(r,t)}{\Delta T} \right) + 1 \right] \right. \\
 \text{Variables globales} & \left\{ \begin{aligned}
 P(t) &= P_0 + K_m \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) f^* - \frac{n\pi R_c^2 l}{V_{m0}} \right) \\
 \frac{dl(t)}{dt} &= \frac{R_c^2}{8\eta l} \left(P - \rho_{gaz0} \frac{L \Re T_{gaz}}{L-l} + \frac{2\gamma_{lg}}{R_c} \cos \alpha \right) \\
 f^*(t) &= 1 - \frac{3}{r_{m0}^3} \int_0^{r_f} r^2 f_s(r,t) dr
 \end{aligned} \right. \\
 \text{Propriétés équivalentes} & \left\{ \begin{aligned}
 (\rho c_p)_{eq} &= \rho_l c_{pl} (1 - f_s) + \rho_s c_{ps} f_s \\
 \lambda_{eq} &= \lambda_l (1 - f_s) + \lambda_s f_s
 \end{aligned} \right. \\
 \text{Déplacement de la paroi} & \left\{ \Delta r_m(t) = r_{s0} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^*} - 1 \right] \right. \\
 \text{Coexistence des phases} & \left\{ \begin{aligned}
 T_f &\equiv T_f(P) && \text{voir \acute{e}q.(5.11)} \\
 \Delta h_f &\equiv \Delta h_f(T_f, P) && \text{voir \acute{e}q.(5.16) et (5.17)}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Tableau 5.4 : Equations gouvernant la fusion du sel dans un pore ouvert.

5.2.5. Modélisation du changement de phase d'une série de pores fermés remplis de sel dans une matrice continue de graphite

Comme nous le verrons par la suite, les deux modèles (pore fermé et pore ouvert) proposés précédemment ne permettent pas d'expliquer l'effet de la vitesse de balayage sur la forme des thermogrammes issus des tests calorimétriques. Ceci est dû au fait que ces modèles, de par leur nature, ne peuvent pas appréhender l'effet des gradients macroscopiques de température et/ou des gradients de contraintes. Le modèle proposé dans cette section est une extension du modèle de pore fermé à une série de pores dans une matrice continue de graphite. Par souci de mémoire et de temps

de calcul, nous adopterons une géométrie bidimensionnelle d'étude. Elle est décrite dans le schéma 5.8.

Compte tenu des hypothèses a) à f), i) et j) introduites dans la section 5.2.3, l'équation de conservation de l'énergie dans le sel s'écrit :

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T_{sel}(x,y,t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{eq} \vec{\nabla} T_{sel}(x,y,t)) - \rho_s \Delta h_f \frac{df_s(x,y,t)}{dt} \quad (5.44)$$

où $T_{sel}(x,y,t)$ est la température du sel aux coordonnées (x,y) à l'instant t . Les autres paramètres ont été déjà définis lors de la description du modèle de pore fermé.

La matrice de graphite est supposée être homogène, avec des valeurs constantes de masse volumique ρ_m , chaleur spécifique à pression constante c_{pm} et conductivité thermique λ_m . Nous allons négliger toute dissipation d'énergie liée aux déformations. L'équation de conservation de l'énergie dans le graphite s'écrit alors :

$$\rho c_{pm} \frac{\partial T_m(x,y,t)}{\partial t} = \lambda_m \nabla^2 T_m(x,y,t) \quad (5.45)$$

où $T_m(x,y,t)$ est la température du graphite au point (x,y) à l'instant t .

Aux interfaces graphite/sel, nous supposons que le contact thermique est parfait. On y impose donc des conditions classiques de continuité en température et en flux. Quant aux conditions aux limites, elles sont données par :

$$\forall t \begin{cases} T_m(x=0,y) = T_{ext}(t) \\ \frac{\partial T_m}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 & \frac{\partial T_m}{\partial y} \Big|_{y=e} = 0 & \frac{\partial T_m}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0 \end{cases}$$

Elles ont été choisies de façon à se rapprocher de ce qui pourrait être une expérience calorimétrique, avec une température imposée sur un des bords et des conditions adiabatiques rendant compte de symétries partout ailleurs.

Pour l'étude des déformations, nous nous plaçons dans un cadre de petites déformations linéaires et nous négligeons les effets inertiels et gravitationnels. L'équation de conservation de la quantité de mouvement dans la matrice de graphite, se résume à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = \vec{0} \quad (5.46)$$

où $\vec{\sigma}$ est le tenseur du champ des contraintes. Pour une matrice 2D élastique, la loi de Hooke nous autorise à écrire :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} \end{bmatrix} \quad (5.47)$$

avec dans le cas d'une déformation plane :

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\nu}{(1-\nu)} \frac{\partial u_y}{\partial y} \right] \\ \sigma_{yy} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[\frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\nu}{(1-\nu)} \frac{\partial u_x}{\partial x} \right] \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{1}{2} \frac{E}{(1+\nu)} \left[\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right] \end{cases} \quad (5.48)$$

σ_{xx} et σ_{yy} représentent les contraintes sur les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} respectivement, τ_{xy} est le cisaillement sur le plan (\vec{Ox}, \vec{Oy}) et u_x, u_y représentent les déplacements du solide dans les directions \vec{Ox} et \vec{Oy} . Les propriétés rhéologiques du milieu sont définies par le module de Young E et le coefficient de Poisson ν .

Nous rappelons que les déformations linéaires et angulaires du milieu sont données par :

$$\begin{cases} \epsilon_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial i} \\ \gamma_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \end{cases} \quad (i, j = x, y) \quad (5.49)$$

Aux bords $x=0$, $x=l$, $y=0$ et $y=e$ on considère que les déplacements de la matrice sont nuls ($u_x = u_y = 0$).

Nous supposons que le volume des pores de sel augmente lors de la fusion, mais qu'elles gardent leur forme. Comme dans le modèle de pore fermé, le déplacement $\Delta r_m(t) = r_m(t) - r_{s0}$ de la surface des billes est alors donné par :

$$\Delta r_m(t) = r_{s0} \left[\sqrt{1 + \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^*(t)} - 1 \right] \quad (5.50)$$

En imposant des conditions d'égalité des déplacements aux interfaces graphite/sel, on obtient dans un repère polaire (r, θ) centré dans la bille de sel :

$$\begin{cases} u_x(x, y, t) = \Delta r_m(t) \cos(\theta) \\ u_y(x, y, t) = \Delta r_m(t) \sin(\theta) \end{cases}$$

avec $x = r_m \cos \theta$ et $y = r_m \sin \theta$.

L'expression qui relie la fraction du volume initial d'une bille de sel ayant fondu à l'instant t , noté f^* , avec la fraction solide locale $f_s(x, y, t)$ est :

$$f^*(t) = 1 - \frac{I}{\pi r_{m0}^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_f(t)} f_s(\theta, r, t) r dr d\theta \quad (5.51)$$

avec $x = r \cos\theta$ et $y = r \sin\theta$ dans le repère (r, θ) centré dans la bille.

La pression dans le pore est supposée uniforme et elle est déterminée à partir du champ de contraintes dans la matrice de graphite par la relation suivante :

$$P(t) = - \frac{\iint_S (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) \cdot \vec{n} ds}{S} + P_0 \quad (5.52)$$

où S est la superficie de l'interface graphite/sel et \vec{n} est le vecteur normal à cette interface sortant du volume.

Ainsi le problème de fusion d'une série de billes de sel dans une matrice continue de graphite est complètement défini et se résume à :

Equations de conservation de l'énergie

$$\begin{aligned}
 (\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T_{sel}(x, y, t)}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{eq} \vec{\nabla} T_{sel}(x, y, t)) - \rho_s \Delta h_f \frac{df_s(x, y, t)}{dt} && \text{sel} \\
 (\rho c_p)_m \frac{\partial T_m(x, y, t)}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (\lambda_m \vec{\nabla} T_m(x, y, t)) && \text{graphite} \\
 \begin{cases} \lambda_m \vec{\nabla} T_m \cdot \vec{n} - \lambda_{eq} \vec{\nabla} T_{sel} \cdot \vec{n} = 0 \\ T_m = T_{sel} \end{cases} &&& \text{interface sel/graphite}
 \end{aligned}$$

Conservation de la quantité de mouvement dans le graphite

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

avec :

$$\text{Fraction solide } \left\{ f_s(x, y, t) = 0.5 \left[\tanh\left(\frac{T_f(P) - T(x, y, t)}{\Delta T}\right) + 1 \right] \right.$$

$$\text{Variables globales } \left\{ \begin{aligned} & \iint (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) \cdot \vec{n} ds \\ P(t) &= -\frac{s}{S} + P_0 \\ f^*(t) &= \frac{1}{\pi r_{m0}^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_f(t)} f_s(\theta, r, t) r dr d\theta \end{aligned} \right.$$

$$\text{Propriétés équivalentes } \left\{ \begin{aligned} (\rho c_p)_{eq} &= \rho_l c_{pl} (1 - f_s) + \rho_s c_{ps} f_s \\ \lambda_{eq} &= \lambda_l (1 - f_s) + \lambda_s f_s \end{aligned} \right.$$

$$\text{Déplacement de la paroi } \left\{ \Delta r_m(t) = r_{s0} \left[\sqrt{1 + \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} f^*} - 1 \right] \right.$$

$$\text{Coexistence des phases } \left\{ \begin{aligned} T_f &\equiv T_f(P) && \text{voir \acute{e}q.(5.11)} \\ \Delta h_f &\equiv \Delta h_f(T_f, P) && \text{voir \acute{e}q.(5.15) et (5.17)} \end{aligned} \right.$$

Tableau 5.5 : Equations gouvernant la fusion d'une s\u00e9rie de billes de sel.

5.3. VALIDATION QUALITATIVE DES MODELES ET ANALYSES PARAMETRIQUES

Malgré la simplicité des modèles proposés dans la section 5.2, nous allons montrer qu'ils sont capables d'expliquer qualitativement les observations calorimétriques présentées au paragraphe 5.1. Autrement dit, ils arrivent à montrer que :

- L'énergie fournie par le calorimètre lors de la première fusion des échantillons est significativement supérieure à l'énergie requise pour fondre une même quantité de sel dans des conditions standard de pression.
- L'énergie libérée lors de la première cristallisation est très inférieure à celle absorbée lors de la première fusion, elle peut même être en dessous de ce qui correspondrait à une cristallisation complète de la totalité du sel contenu dans l'échantillon.
- Les thermogrammes correspondant à la première fusion ne présentent plus l'allure classique d'un pic, mais plutôt celle d'un plateau.
- Si l'on diminue la vitesse de balayage en température, alors la gamme de température sur laquelle la fusion a lieu diminue significativement.

Par ailleurs, l'analyse paramétrique effectuée sur chacun de ces modèles permettra d'identifier les paramètres de mise en forme sur lesquels on pourrait agir pour l'amélioration le comportement des matériaux graphite/sel obtenus par compression. La section 5.3.1 propose une première validation qualitative des modèles. Les sections 5.3.2 à 5.3.4 confirment la validation et montrent les résultats des analyses paramétriques.

5.3.1. Première validation qualitative sur le modèle de pore fermé

Dans le but d'une première validation qualitative des modèles proposés, nous allons considérer le problème d'un pore fermé avec les valeurs suivantes des modules de rigidité de la paroi de graphite, d'expansion relative de volume de sel lors de la fusion et du rapport initial entre le volume du sel et celui de la paroi :

$$K_m = 8 \times 10^9 \text{ Pa} \qquad \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} = 4.6 \times 10^{-2} \qquad \frac{V_{s0}}{V_{m0}} = 1.37$$

Ces valeurs nous rapprochent des composites élaborés par compression isostatique avec 20% en masse de graphite (GNE broyé, particules de 500 μ m) et des billes de KNO₃/NaNO₃ de 2mm de diamètre. Comme décrit dans le paragraphe 5.2.3, la pressurisation du pore pendant la fusion est gouvernée par l'équation 5.28 :

$$P = P_0 + K_m \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) f^*$$

La figure 5.12 montre comment la pression du pore augmente avec la fraction f^* de sel fondu. Ces valeurs de pression sont considérables. Rappelons que lors de tests effectués sur un pilote dans le cadre du projet, ces matériaux ont subi de forts endommagements. D'autre part Coussy [65] montre qu'il est possible d'atteindre des pressions de l'ordre de 70MPa dans un pore sphérique fermé qui rempli d'eau qui gèle. Enfin, la géométrie adoptée (pore fermé) et les conditions aux limites extérieures de non déplacement sont extrêmes. Sur les figures 5.13, et 5.14 sont représentées, respectivement, la température de fusion et l'enthalpie de fusion en fonction de f^* (calculées à partir des équations 5.10 et 5.14). On note que pour une matrice possédant un module de rigidité de 8×10^9 Pa, il est nécessaire de chauffer jusqu'à 300.9°C pour fondre la totalité du sel contenu dans le pore. Si le chauffage s'arrête à 245°C, il restera 65% du sel à l'état solide. Ces résultats expliquent une partie des observations calorimétriques réalisées :

- La fusion n'a plus lieu à une température fixe, mais sur une large plage de température. En effet, l'expansion volumique du sel provoque une pressurisation du pore et, par conséquent, une augmentation de la température de fusion du sel.
- Si la première fusion est incomplète, l'énergie libérée par l'échantillon durant la première cristallisation sera bien entendu inférieure à l'énergie correspondante au produit de la chaleur latente de fusion du sel par la quantité de sel contenu dans l'échantillon.

Quant à l'enthalpie de fusion (figure 5.14), elle diminue progressivement au fur à mesure que la fusion progresse. Ceci entraîne, même pour une fusion complète, une perte de capacité de stockage.

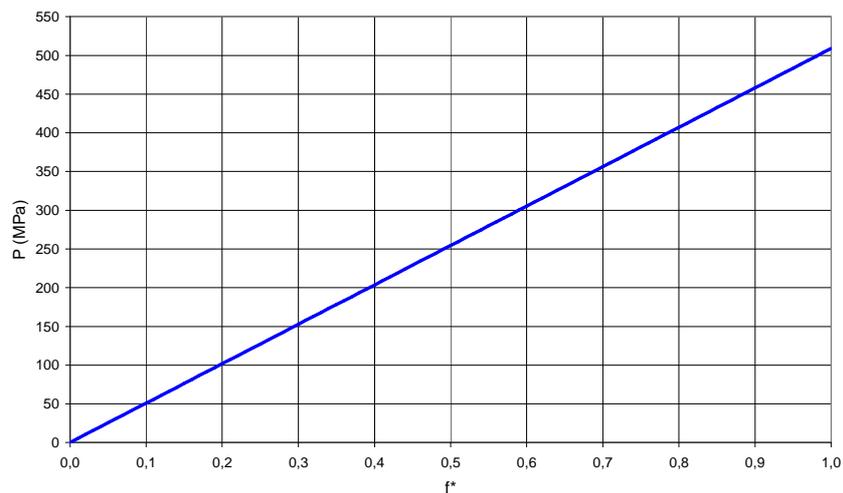


Figure 5.12 : Evolution de la pression dans le pore fermé en fonction de la fraction de sel fondu.

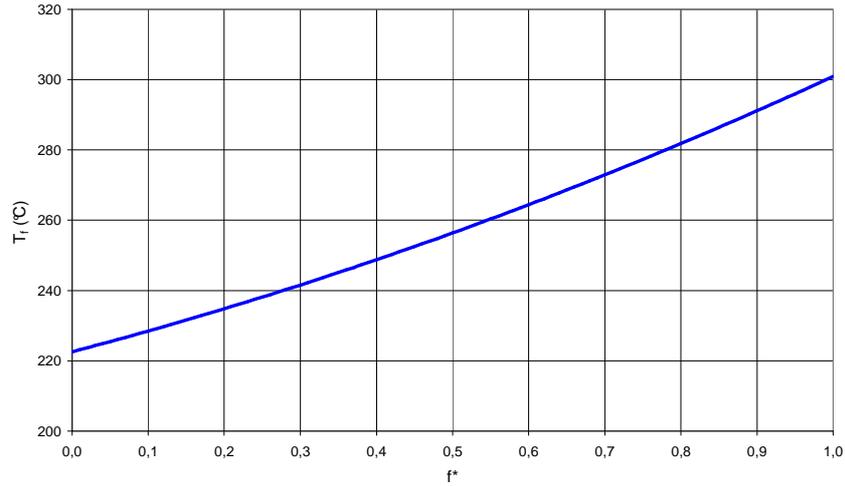


Figure 5.13 : Evolution de la température de fusion du sel en fonction de la fraction de sel fondu.

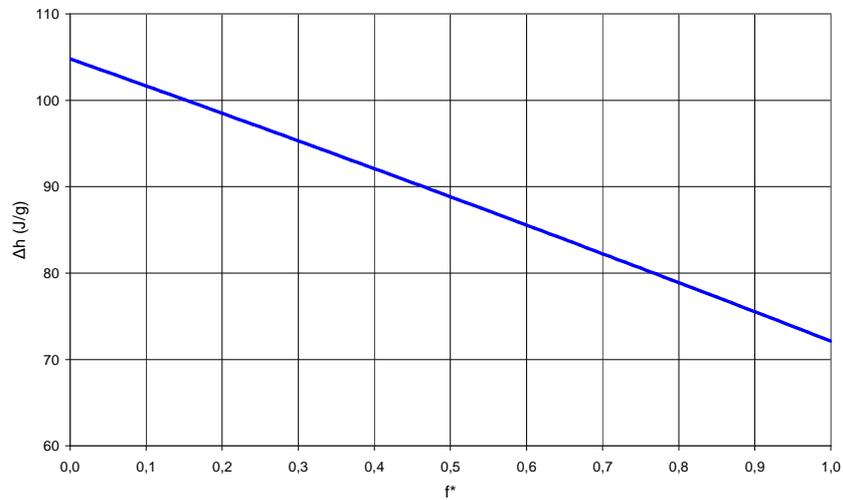


Figure 5.14 : Evolution de l'enthalpie de fusion du sel en fonction de la fraction de sel fondu.

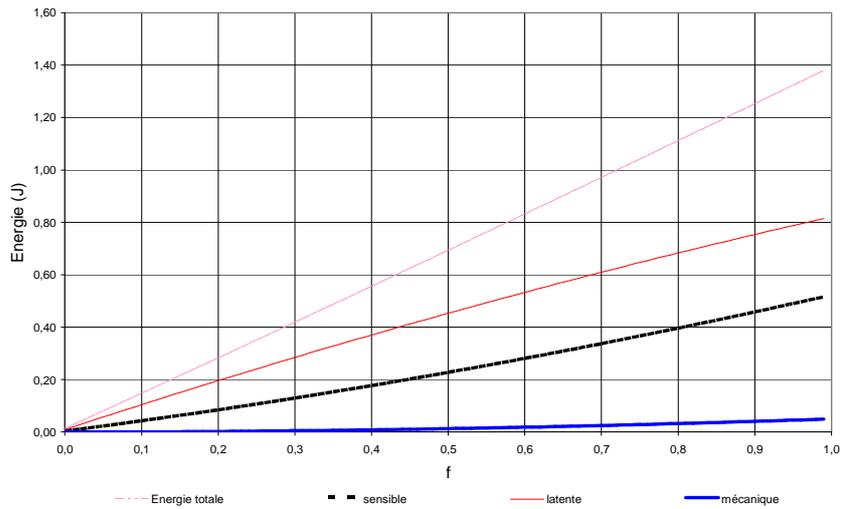
L'énergie totale stockée au cours du processus de fusion dans le pore peut s'écrire sous la forme :

$$E(f) = \underbrace{\int_0^f V_{s0} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} P d\xi}_{\text{mécanique}} + \underbrace{\int_0^f \rho_s V_{s0} \Delta h_f d\xi}_{\text{latente}} + \underbrace{\int_{T(f=0)}^{T(f)} V_{s0} (\rho_l c_{pl} f + \rho_s c_{ps} (1-f)) d\xi}_{\text{sensible}} \quad (5.53)$$

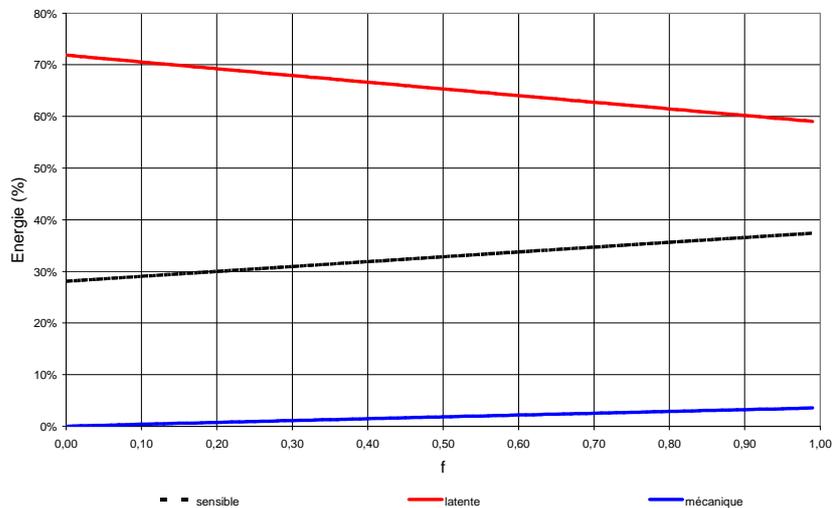
Le premier terme du membre à droite représente l'énergie utilisée pour déformer la matrice de graphite, le second est l'énergie nécessaire pour fondre la fraction f de sel et le troisième est un terme d'accumulation d'énergie par chaleur sensible.

La figure 5.15 (a) présente l'évolution de l'énergie totale stockée (E) (pointillé rose), ainsi que des termes associés au travail mécanique de déformation (trait épais bleu), à la chaleur latente (trait fin rouge) et à la chaleur sensible (trait noir gras et en pointillé) stockées. La figure 5.15 (b) présente le poids relatif de chacun de ces termes en fonction de la fraction du volume initial de sel fondu. On

constate que l'énergie mécanique stockée est négligeable face à l'énergie thermique (sensible et ou latente). On remarque que la part d'énergie stockée par chaleur sensible est importante (entre 30 et 40%) ; ceci explique pourquoi l'énergie fournie par le calorimètre lors de la première fusion est significativement supérieure à l'énergie requise pour fondre la même quantité de sel dans des conditions standards (remarque (b) du paragraphe 5.1). Nous rappelons encore une fois que la température de fusion se déplaçant avec l'augmentation de la pression dans le pore, il faut bien chauffer d'avantage l'échantillon pour qu'il puisse continuer de fondre.



(a)



(b)

Figure 5.15 : (a) Evolution de l'énergie stockée en fonction de la fraction de sel fondu ; (b) répartition entre énergie mécanique, sensible et latente ($K_m = 8 \times 10^9 Pa$).

5.3.2. Analyse détaillé du modèle de pore fermé

Cette section détaille les résultats des simulations effectués avec le modèle de fusion en pore fermé décrit dans la section 5.2.3 (Tableau 1.3). Le modèle a été discrétisé par la méthode des éléments finis et intégré en temps dans l'environnement de simulation COMSOL® 3.2.B. A l'instant $t = 0$, on suppose le système à l'équilibre thermodynamique avec :

$$\forall r, \begin{cases} T(r, t = 0) = T_m(t = 0) = T_{ini} < T_f(P_0) \\ P(t = 0) = P_0 \end{cases}$$

Le sel se trouve donc à l'état solide et remplit complètement le pore sphérique. Son volume est :

$$V_{s0} = \frac{4}{3} \pi r_{m0}^3$$

A $t > 0$, on fait évoluer la température de la paroi du pore $T_m(t)$ en émulant la régulation thermique des expériences calorimétriques :

$$T_m(t) = \begin{cases} T_{ini}, & 0 \leq t \leq t_{r0} \\ T_{ini} + \beta t, & t_{r0} \leq t \leq t_{rf} \\ T_{fin}, & t_{rf} \leq t \end{cases}$$

où β (°C/min) représente la vitesse à laquelle le graphite est chauffé dans l'intervalle de temps $[t_{r0} \ t_{rf}]$. Les températures initiales et finales du système vérifient :

$$T_{ini} < T_f(P_0) < T_{fin}$$

avec $T_{ini} = 150^\circ C$ et $T_{fin} = 300, 400^\circ C$. Différentes vitesses de balayage en température ont été étudiées : $\beta = 5^\circ C/min$, $\beta = 1^\circ C/min$ et $\beta = 0.1^\circ C/min$. L'ensemble des paramètres du modèle est recensé dans le tableau 5.6. Il comporte les propriétés thermodynamiques et thermiques du sel en phase liquide et en phase solide, les propriétés mécaniques de la paroi du pore et les paramètres définissant la géométrie de celui-ci.

	Propriétés	Symbole	Valeur	Source
Sel liquide	Masse volumique	ρ_{l0}^*	2096 $kg.m^{-3}$	[38]
	Chaleur spécifique	c_{pl}^*	1500 $J.kg^{-1}.K^{-1}$	[38]
	Compressibilité	β_l^*	$1.86 \times 10^{-20} Pa^{-1}$	[38]
	Dilatation thermique	α_l^*	$10^{-4} K^{-1}$	[38]
	Conductivité thermique	λ_l^*	0.8 $W.m^{-1}.K^{-1}$	fixé
Sel solide	Masse volumique	ρ_{s0}^*	2192 $kg.m^{-3}$	[38]
	Chaleur spécifique	c_{ps}^*	1430 $J.kg^{-1}.K^{-1}$	[38]
	Compressibilité	β_s^\ddagger	0	hypothèse
	Dilatation thermique	α_s^\ddagger	0	hypothèse
	Conductivité thermique	λ_s	1 $W.m^{-1}.K^{-1}$	[34]
S \leftrightarrow L	Température de fusion à (P_0)	T_{f0}	223 $^\circ C$	Chapitre 2
	Enthalpie de fusion à (T_{f0}, P_0)	Δh_{f0}	105 $kJ.kg^{-1}$	Chapitre 2
graphite	Module de rigidité	K_m^\bullet	[3 30] GPa	fixé
	Rayon externe	R^\bullet	[1.2 2] mm	fixé
	Rayon de la bille de sel	$r_{s0} = r_{m0}$	1 mm	fixé

Tableau 5.6 : Ensemble des paramètres physiques utilisés lors des simulations.

- u^* signifie que la propriété u a été calculée à partir des valeurs de u disponibles pour le KNO_3 et le $NaNO_3$.
- ‡ on considère le sel à l'état solide indéformable.
- $^\bullet$ sont les paramètres sur lesquels nous allons apporter une attention particulière dans le paragraphe suivant.

Parmi les paramètres qui contribuent à définir l'évolution de l'état thermodynamique du sel lors de sa fusion dans le pore (voir tableau 5.6), il y en a trois sur lesquelles on a des chances de pouvoir intervenir. Il s'agit de :

- Le module de rigidité de la paroi (K_m), dont la valeur pourrait être ajustée en contrôlant la densification du graphite lors de la compression. Nous rappelons que les composites analysés sont obtenus par compression isostatique d'un mélange de sel en poudre et de particules de GNE broyé. Plus la pression appliquée lors de la mise en forme est élevée, ou plus le volume final l'échantillon est petit (pour la même pression appliquée et des quantités identiques de

matières premières), plus on réduit la porosité de la phase en graphite et plus on lui confère de la rigidité.

- L'expansion volumique relative du sel lors de la fusion $((\rho_s - \rho_l) / \rho_l)$, dont la valeur peut varier significativement en fonction du degré de pureté du sel. En effet, dans le cadre du projet DISTOR, il a été remarqué que les impuretés dans le sel peuvent se dégrader sous forme gazeuse à haute température.
- Le rapport entre les volumes occupés, respectivement, par le sel et par la matrice de graphite dans le composite (V_{s0} / V_{m0}) .

L'objectif est d'étudier l'influence de ces trois paramètres sur la dynamique de changement de phase du sel et d'identifier des voies possibles d'amélioration des matériaux étudiés. Les simulations effectuées sont listées dans le tableau 5.7. Dans tous les cas la particule sphérique de sel à l'état solide a un rayon de $r_{s0} = 1 \text{ mm}$.

	$K_m \text{ (GPa)}$	$(\rho_s - \rho_l) / \rho_l$	V_{s0} / V_{m0}
Pour l'étude de l'influence de la rigidité de la paroi	3	4.6%	1.37
	8		
	30		
Pour l'étude de l'influence de l'expansion relative du volume du sel lors de la fusion	3	4.6%	1.37
	8	9.2%	
	30		
Pour l'étude de l'influence de rapport des volumes de phases sel/graphite	3	4.6%	1.37
	8		0.14
	30		

Tableau 5.7 : Paramètres étudiés lors des simulations du modèle en pore fermé.

Les simulations effectuées nous permettent de suivre l'évolution au cours du temps du champs de température dans le sel $T(r, t)$, de la pression dans le pore $P(t)$, de la température $T_f(P)$ et l'enthalpie de changement de phase $\Delta h_f(T_f, P)$, de la fraction solide locale $f_s(r, t)$ et de la fraction solide globale¹⁰ $F_s(t)$. Comme nous l'avons vu précédemment, la pression dans le pore est donnée par :

$$\begin{cases} P = P_0 + \theta f^* \\ \theta = K_m \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \left(\frac{V_{s0}}{V_{m0}} \right) \end{cases}$$

¹⁰ On définit la fraction solide globale $F_s(t)$ comme étant la fraction du volume initial de sel qui reste à l'état solide à l'instant t .

Il n'y a donc qu'un seul paramètre θ qui détermine l'évolution de la pression dans le pore au cours du temps et donc, en grande mesure, la dynamique du changement de phase. Malgré cette corrélation évidente entre les paramètres K_m , $(\rho_s - \rho_l)/\rho_l$ et V_{s0}/V_{m0} , nous avons décidé de présenter séparément l'influence de chacun d'entre eux. Ce choix se justifie par des raisons de clarté dans l'exposé, d'une part ; et par des raisons d'intérêt pratique, d'une autre. En effet, les chances que l'on a de modifier (voire contrôler) les valeurs de K_m et de V_{s0}/V_{m0} sont bien meilleures que celles qui permettraient de contrôler la valeur de $(\rho_s - \rho_l)/\rho_l$.

L'ensemble des résultats numériques obtenus est présenté sur les figures 5.16 à 5.19. Pour chacune des simulations effectuées, on représente :

- l'évolution de la pression en fonction de la température imposée,
- l'évolution de la fraction de solide globale en fonction de la température imposée,
- l'évolution de la température de fusion en fonction de la température imposée,
- et l'évolution de l'enthalpie de changement de phase en fonction de la température imposée.

Les figures 5.16 permettent d'analyser l'influence du module de rigidité de la paroi du pore sur la dynamique de fusion, tandis que les figures 5.16 et les figures 5.19 décrivent, respectivement, l'influence du coefficient d'expansion volumique du sel et du rapport entre les volumes initiaux de sel et du graphite. Le tableau 1.8 présente, en fonction des paramètres K_m , $(\rho_s - \rho_l)/\rho_l$, V_{s0}/V_{m0} et β , les valeurs en fin de simulation de la température de fusion T_f^{fin} , de la fraction de sel fondu f^{*fin} , de la pression dans le pore P^{fin} , et de l'enthalpie de fusion E^{fin} .

L'analyse des figures 5.16 à 5.19 et du tableau 1.8 permet de constater que tant que la totalité du sel n'a pas été fondu, la pression liquide dans le pore n'arrête pas de monter et, par conséquent, la température de fusion et l'enthalpie de fusion du sel n'arrêtent pas de se déplacer ; la première vers le haut, la deuxième vers le bas. On constate également que plus le paramètre θ est grand, plus la gamme de température sur laquelle a lieu la fusion est large, plus la pression en fin de fusion est élevée et plus l'enthalpie devient faible. Ainsi :

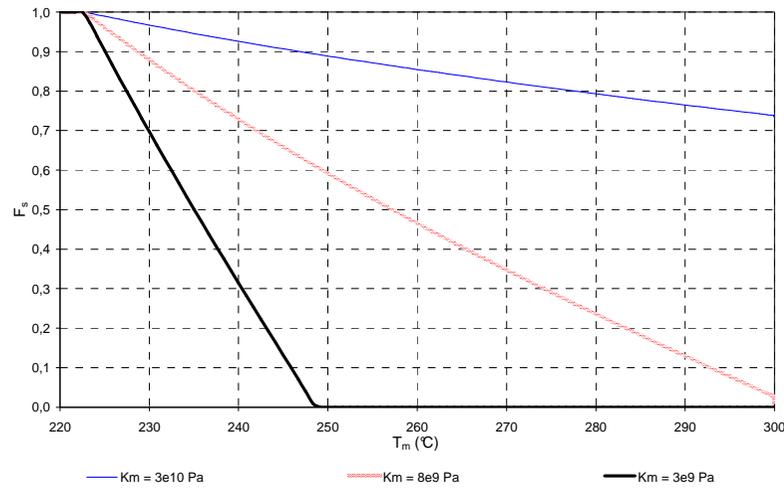
- Augmenter la rigidité de la matrice de graphite (lignes 2 à 4 du tableau 5.8 et figure 5.16) implique l'augmentation de la température de fin de fusion. Pour un module de rigidité de 8GPa, seulement 70% du sel aura fondu à 300°C. Par contre, la fusion du sel prend fin à 246.6°C quand le module de rigidité est 3 GPa. On notera que, dans les cas où on arrive à terminer complètement la fusion, la pression reste constante puisque nous avons l'hypothèse de ρ_l constante. Le calcul de l'enthalpie de changement d'état n'a alors, bien sûr, plus de signification.

- Si l'on double la valeur du coefficient d'expansion volumique du sel (lignes 5 à 7 du tableau 5.8 et figure 5.17) dans un pore à $K_m = 3GPa$, alors la pression en fin de fusion est doublée, l'enthalpie de fusion est fortement réduite et la gamme de température où la fusion a lieu s'élargie d'environ 30°C. L'influence de ce paramètre devient moins importante quand on travaille avec une paroi de pore bien plus rigide ($K_m = 30GPa$).
- Si on diminue le rapport des volumes initiaux sel/graphite (lignes 8 à 10 du tableau 5.8 et figure 5.18), ce qui revient à augmenter l'épaisseur de la paroi de graphite, les contraintes mécaniques seront plus faibles et la fusion du sel aura lieu sur une gamme de températures plus étroite. Comme précédemment, l'influence de ce paramètre est d'autant plus importante que le module de rigidité de la paroi du pore est faible.

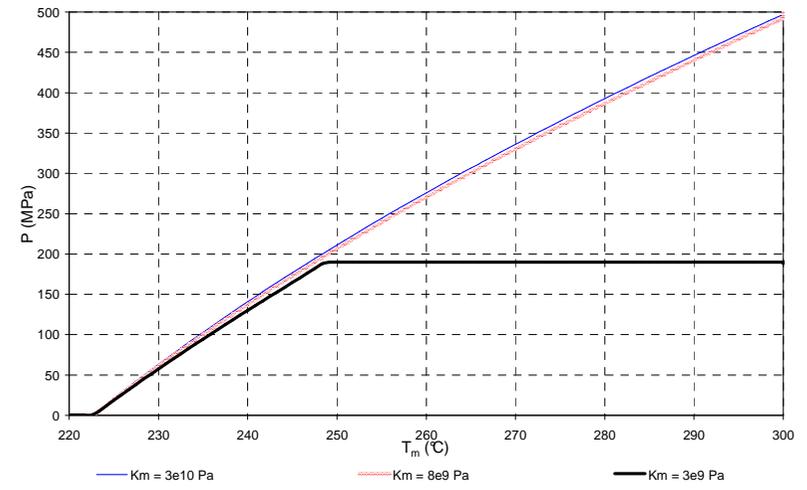
Quelque soit la valeur de θ , la vitesse de balayage β ne joue qu'un rôle mineur sur la dynamique de fusion du sel dans le pore fermé (lignes 11 à 16 du tableau 5.8 et figure 5.19).

K_m (GPa)	$(\rho_s - \rho_l) / \rho_l$	V_{s0} / V_{m0}	β (°C/min)	T_f^{fin} (°C)	f^{*fin}	P^{fin} (MPa)	E^{fin} (J/g)
3	4.6%	1.37	5	246.6	0%	189.7	92.9
8	4.6%	1.37	5	>300	1.2%	499.4	73.1
30	4.6%	1.37	5	>300	73.8%	499.7	73.1
3	9.2%	1.37	5	277.1	0%	379.2	80.8
8	9.2%	1.37	5	>300	50.6%	499.5	73.1
30	9.2%	1.37	5	>300	86.8%	499.8	73.1
3	4.6%	0.14	5	224.9	0%	19.8	103.6
8	4.6%	0.14	5	228.7	0%	52.7	101.6
30	4.6%	0.14	5	247.7	0%	197.2	92.4
3	4.6%	1.37	1	246.6	0%	189.7	92.9
8	4.6%	1.37	1	>300	1.2%	499.5	73.1
30	4.6%	1.37	1	>300	73.6%	499.7	73.1
3	4.6%	1.37	0.1	246.6	0%	189.7	92.9
8	4.6%	1.37	0.1	>300	1.2%	499.5	73.1
30	4.6%	1.37	0.1	>300	73.6%	499.7	73.1

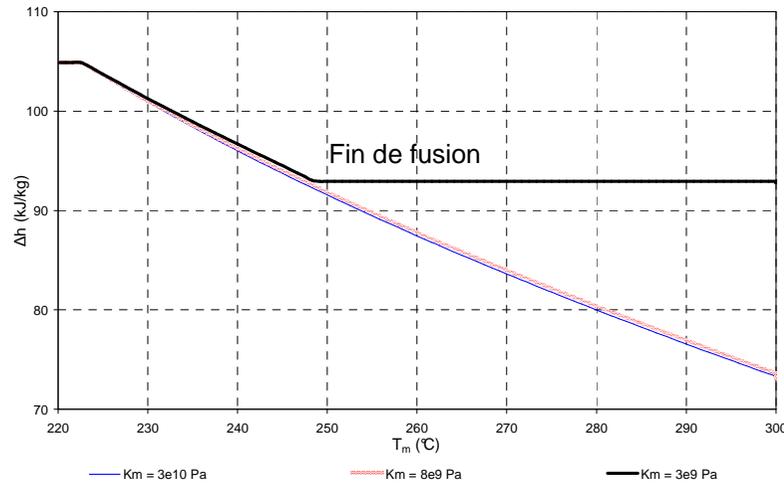
Tableau 5.8 : Valeurs de la température de fusion, de la fraction du volume initial de sel à l'état liquide, de la pression dans le pore et de l'enthalpie de fusion à la fin de l'expérience DSC simulée.



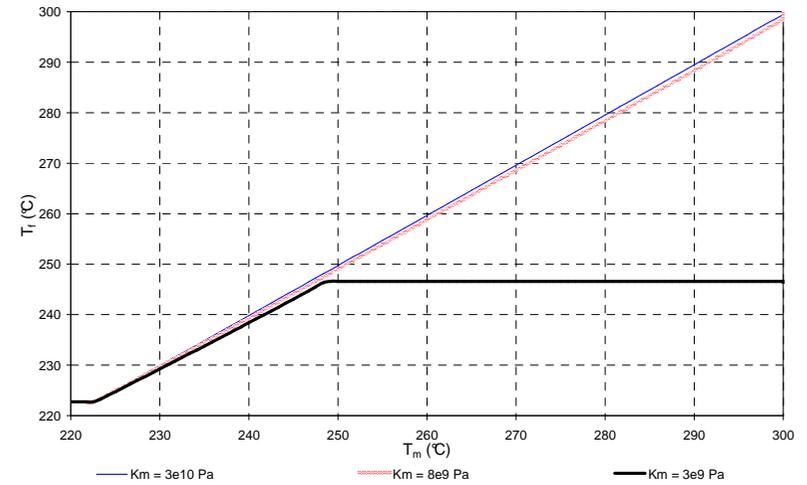
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.

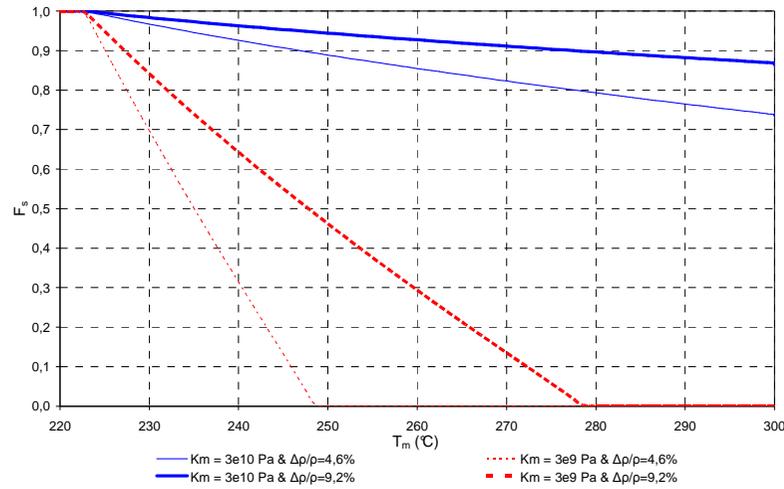


(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.

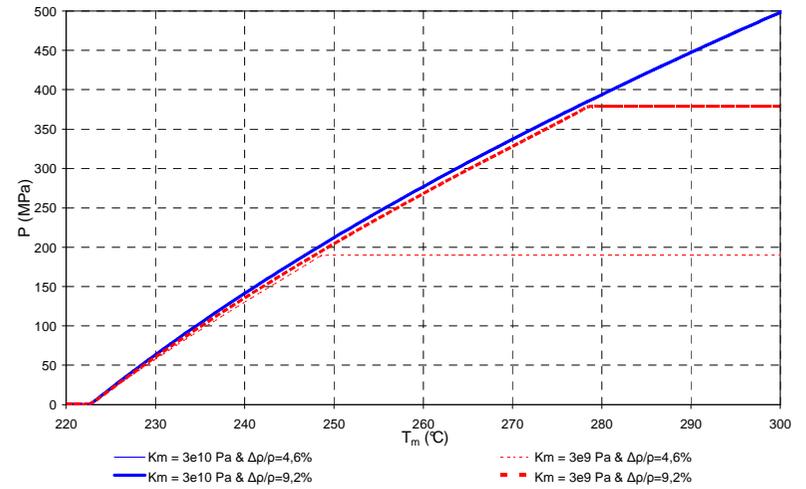


(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

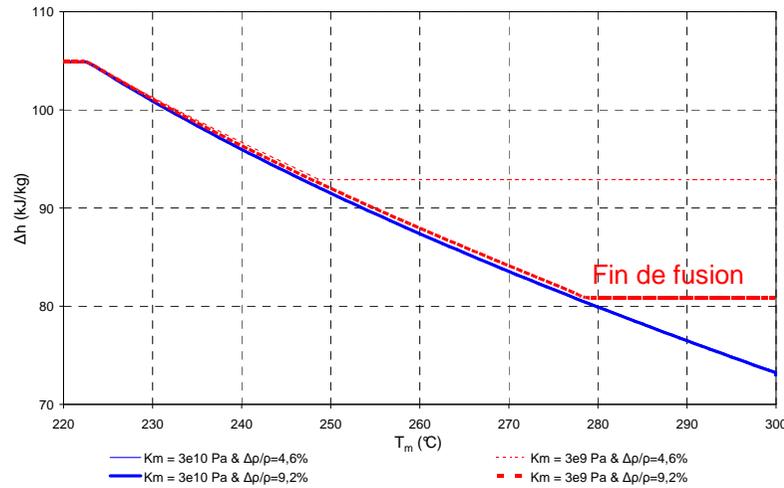
Figure 5.16 : Influence du module de rigidité.



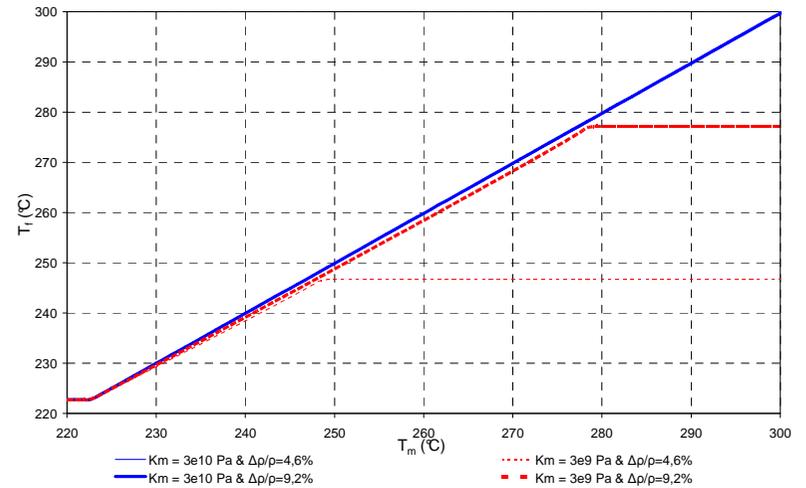
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.

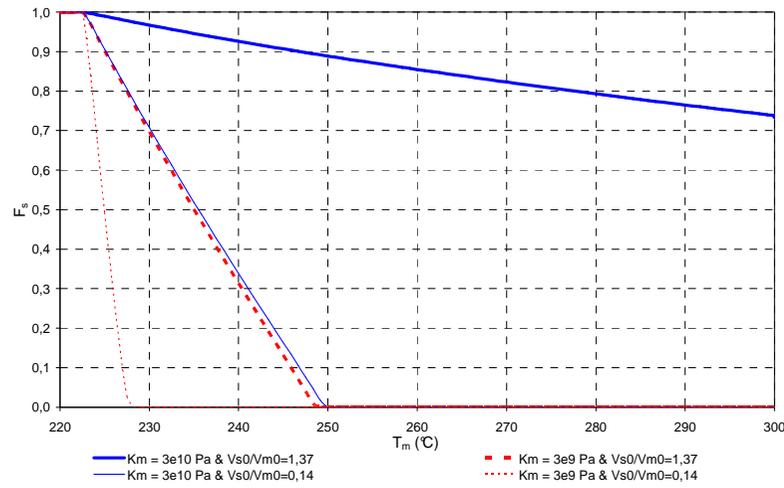


(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.

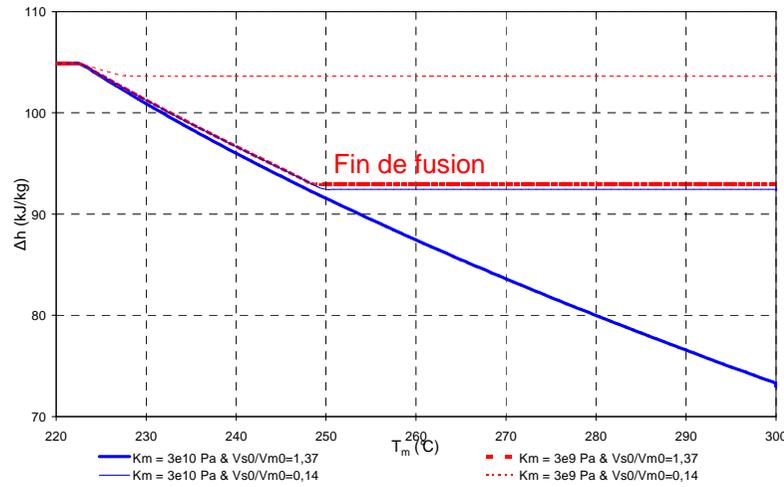


(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

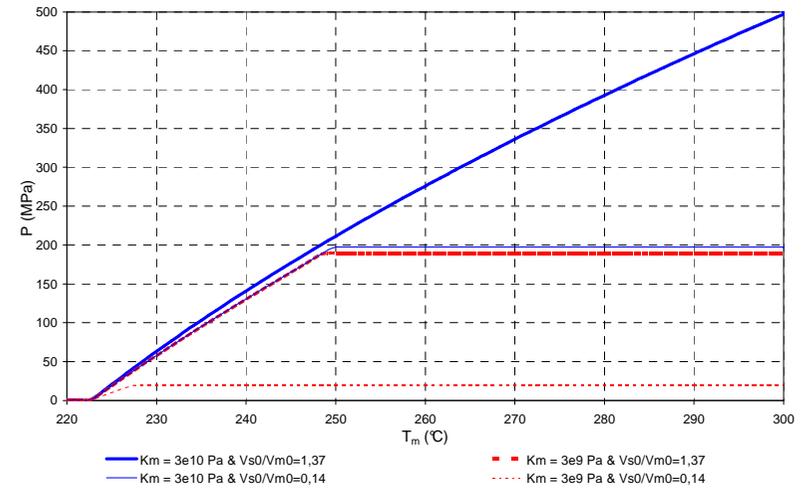
Figure 5.17 : Influence de l'expansion volumique lors de la fusion du sel.



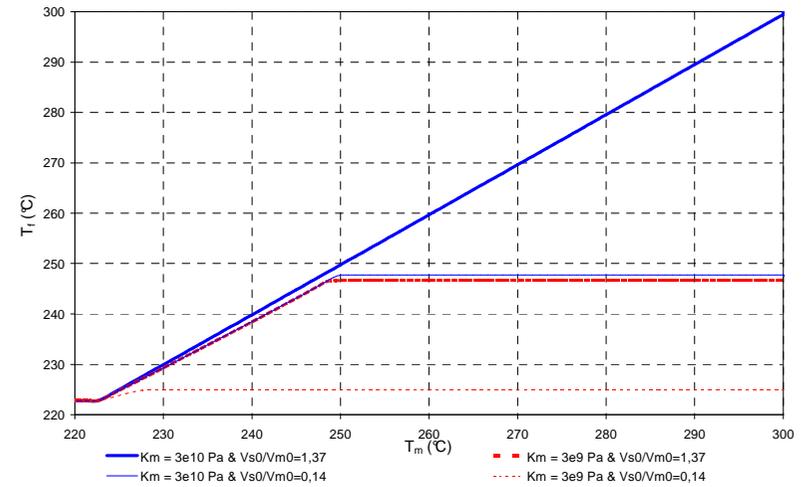
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.

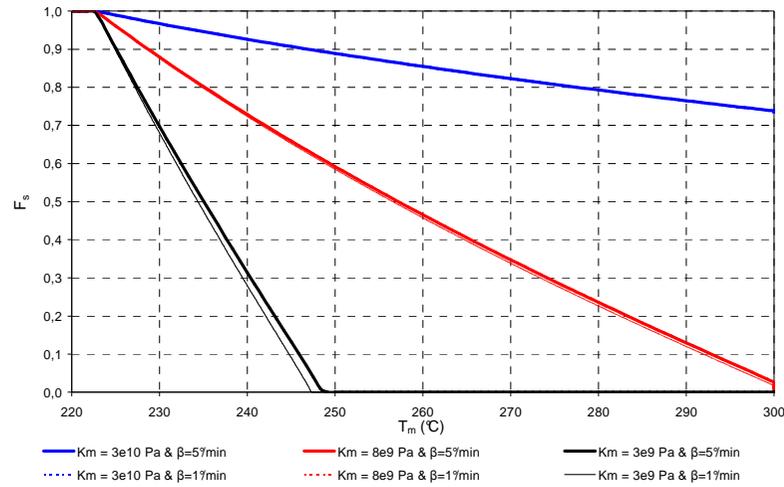


(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.

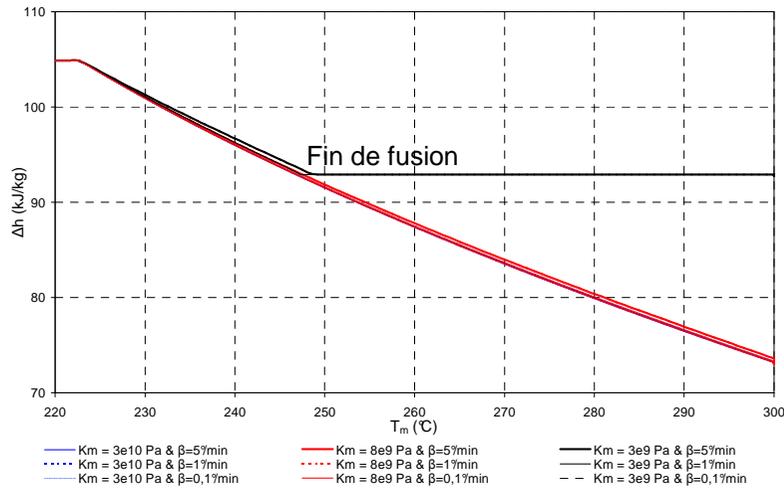


(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

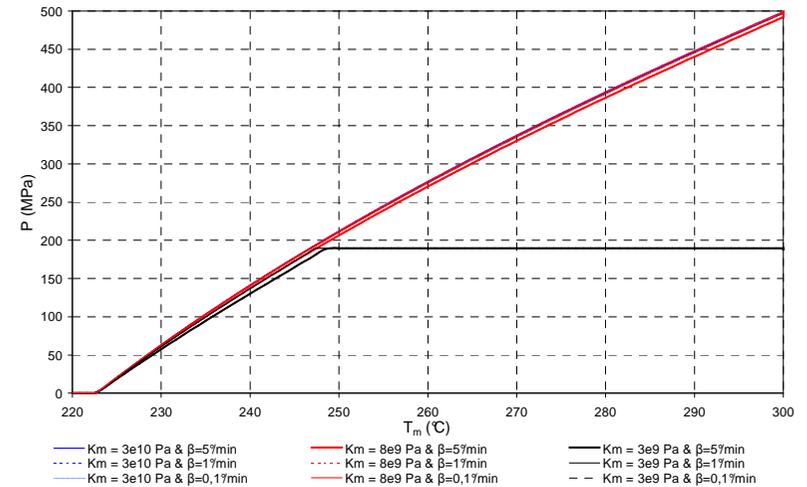
Figure 5.18 : Influence du rapport de volume initial entre la bille de sel et la paroi de graphite.



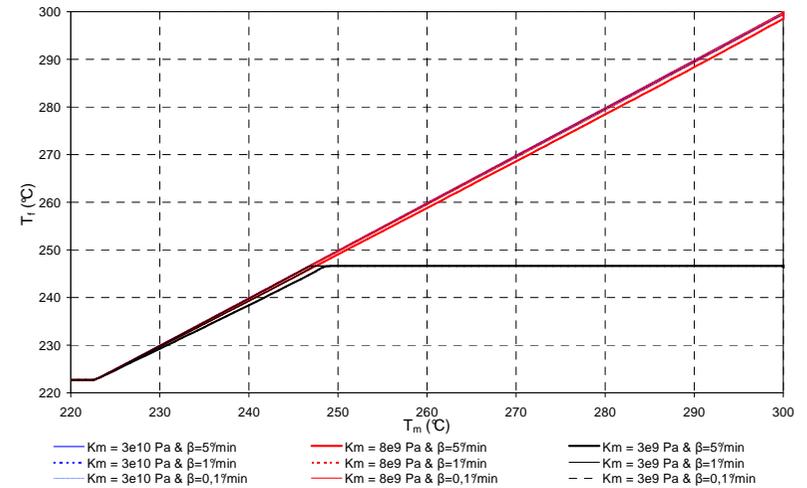
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.



(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.



(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

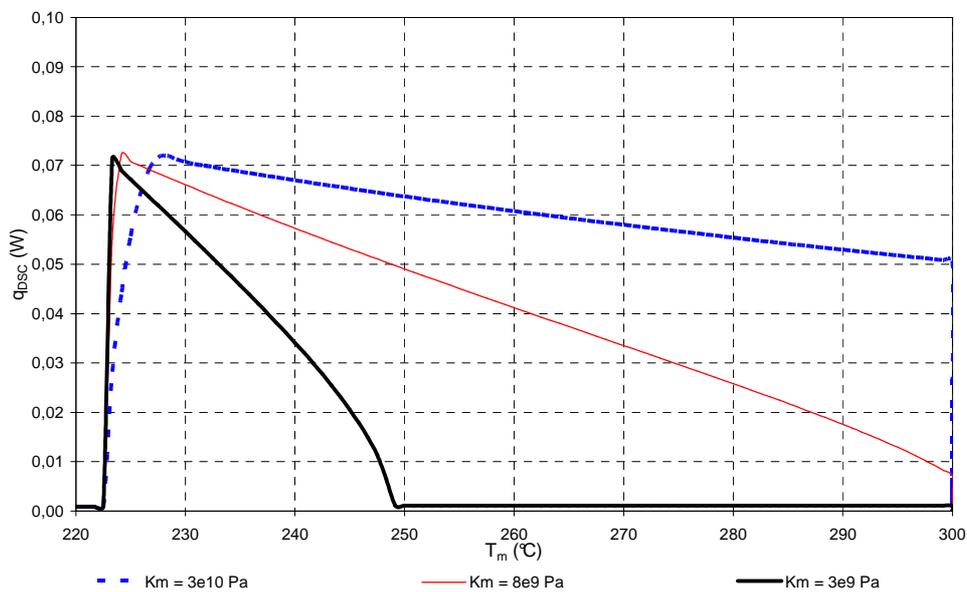
Figure 5.19 : Influence de la vitesse de balayage en température.

L'équivalent du flux de compensation d'une expérience DSC est le flux d'énergie thermique traversant l'interface graphite/sel. Il est donnée par :

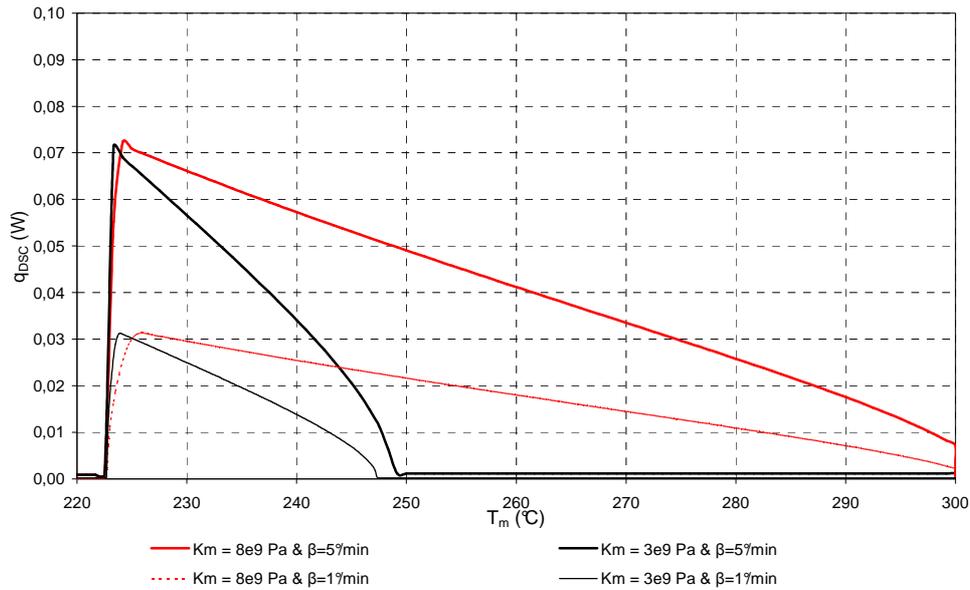
$$q_{DSC}(t) = 4\pi r_m^2 \lambda_{eq} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_m(t)} \quad (5.54)$$

La figure 5.20 (a) présente les thermogrammes (q_{DSC} en fonction de la température imposée) correspondant à trois valeurs différentes de K_m , avec $(\rho_s - \rho_l)/\rho_l = 4.6\%$, $V_{s0}/V_{m0} = 1.37$. On observe, comme dans les expériences DSC présentées dans la section 5.1, que le pic caractérisant un changement de phase monovariant tend à s'étaler et à prendre l'allure d'un plateau au fur et à mesure que la rigidité de la paroi du pore augmente. Des résultats similaires ont été observés en analysant l'influence de l'expansion relative de volume du sel ou de l'épaisseur de la paroi de graphite sur la forme du thermogramme.

Sur la figure 5.20 (b), sont représentés les thermogrammes correspondant à deux valeurs de K_m et deux vitesses de balayage différentes (1 et 5°/min). On remarque que la vitesse de balayage n'a pas d'effet significatif sur l'« allure » du thermogramme : la hauteur du thermogramme est naturellement diminuée lorsque la vitesse est plus faible, c'est-à-dire la durée de la transformation augmentée. On constate cependant que la plage de température où la fusion a lieu n'est que légèrement diminuée.



(a) influence du module de rigidité sur la forme du thermogramme.



(a) influence de la vitesse de balayage sur la forme du thermogramme

Figure 5.20 : Flux de compensation DSC simulé en pore fermé.

Un comportement particulier a été identifié lors de certaines simulations où l'on peut observer des phénomènes de recristallisation locaux. C'est le cas, par exemple, correspondant à $K_m = 30GPa$, $(\rho_s - \rho_l) / \rho_l = 4.6\%$ et $V_{s0} / V_{m0} = 1.37$. La figure 5.21 présente l'évolution au cours du temps de la fraction solide locale f_s sur cinq points différents appartenant au sel ($r = 0mm$, $r = 0.5mm$, $r = 0.9mm$, $r = 0.95mm$ et $r = 1mm$). Pour des temps supérieurs à 2000s environ, on constate une recristallisation partielle du pore qui coexiste avec la fusion progressive du cœur de celui-ci. Néanmoins, la figure 5.22 montre que le volume de sel fondu reste plus important que le volume de sel recristallisé. En effet, on constate que la fraction solide globale continue de diminuer jusqu'à la fin de l'expérience. Ceci implique qu'aussi bien la pression dans le pore que la température de fusion du sel continuent d'augmenter progressivement (voir figure 5.22). Par contre, à $t = 2000s$ la température de la paroi du graphite devient constante (fin de la rampe en température imposée) et le sel commence à se caler par endroits sur une température imposée qui est inférieure à la température de fusion déterminée par le niveau de pression dans le pore (voir figure 5.23). Ainsi, la partie du sel dont la température est inférieure à celle de fusion recristallise.

Ce comportement n'apparaît que pour des situations de fusion sous fortes contraintes mécaniques, où le palier en température imposée arrive avant que la fusion du sel ne soit pas terminée. Dans la figure 5.24, correspondant à $K_m = 3GPa$, $(\rho_s - \rho_l) / \rho_l = 4.6\%$ et $V_{s0} / V_{m0} = 1.37$, on peut constater qu'il n'y a pas de recristallisation du sel.

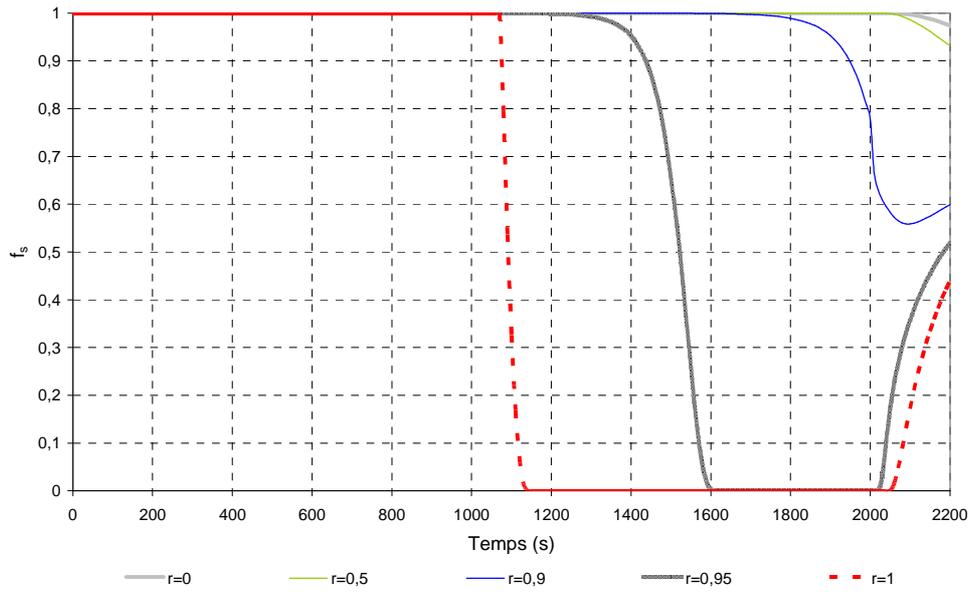


Figure 5.21: Evolution de la fraction solide locale au cours du temps ($K_m = 30GPa$, $(\rho_s - \rho_l) / \rho_l = 4.6\%$, $V_{s0} / V_{m0} = 1.37$).

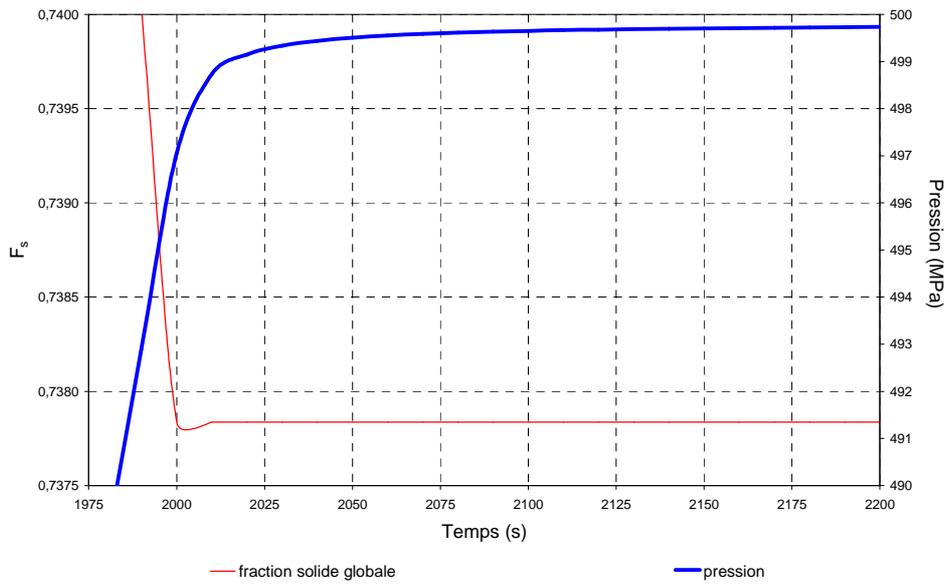


Figure 5.22: Evolution au cours du temps de la fraction solide globale et de la pression dans le pore.

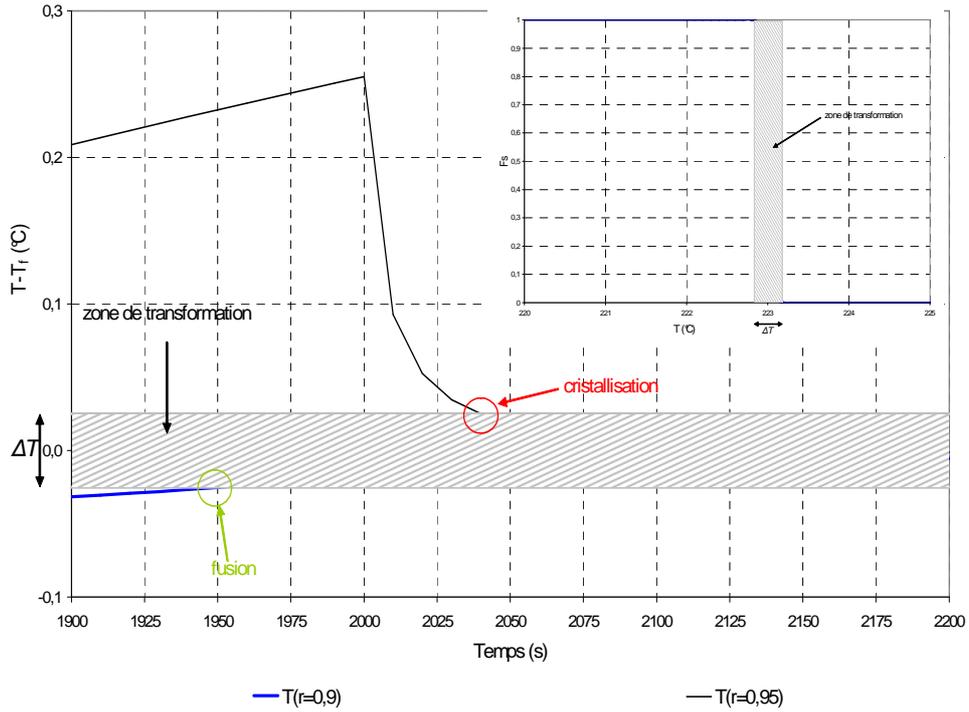


Figure 5.23: Evolution au cours du temps de la différence entre la température aux points $r = 0.9\text{ mm}$, $r = 0.95\text{ mm}$ dans le sel et la température de fusion.

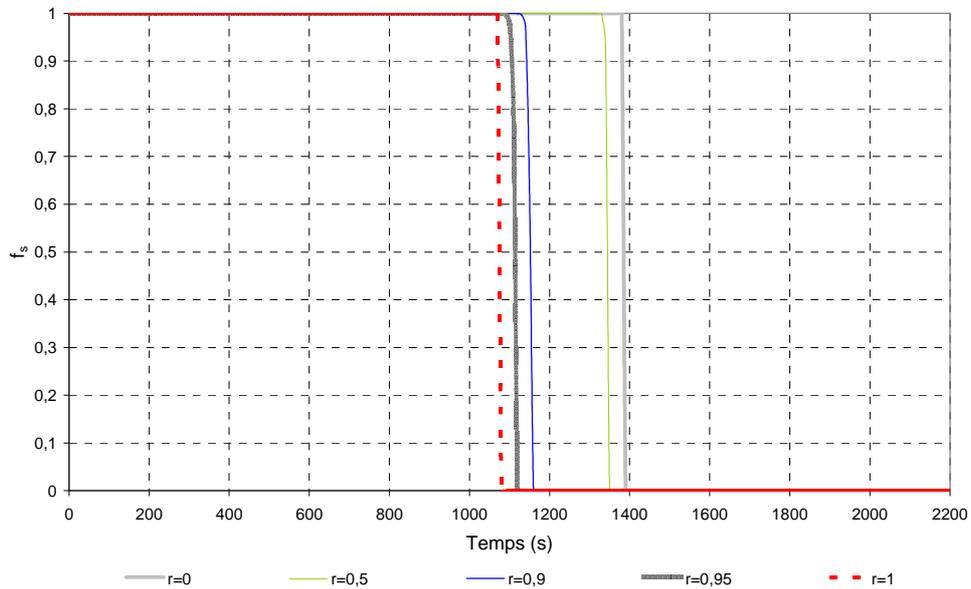


Figure 5.24: Evolution de la fraction solide locale au cours du temps ($K_m = 3\text{ GPa}$, $(\rho_s - \rho_l)/\rho_l = 4.6\%$, $V_{s0}/V_{m0} = 1.37$).

5.3.3. Analyse détaillée du modèle de pore ouvert

Le modèle décrit dans la section 5.2.4 (Tableau 5.4) est utilisé dans cette section pour étudier la dynamique du changement de phase d'un sel dans un pore ouvert. Comme précédemment, ce modèle a été implémenté dans l'environnement de modélisation/simulation COMSOL®. Les mêmes conditions initiales et les mêmes sollicitations que celles proposées dans la section 5.3.2 ont été utilisées, avec :

$$\begin{cases} T_{ini} = 150^{\circ}C \\ T_{fin} = 300^{\circ}C \\ \beta = 1 \text{ ou } 5 \text{ } ^{\circ}C/min \end{cases}$$

Aux propriétés données par le tableau 5.6, le tableau 5.9 ajoute quelques propriétés physiques du sel en phase liquide et du gaz, ainsi que des paramètres relatifs aux tubes capillaires.

	Propriétés	Symbole	Valeur	Source
Sel liquide	Viscosité	η^*	$6 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1} .s^{-1}$	Janz
	Tension superficielle	γ_{lg}^*	0.11 N.m^{-1}	Janz
capillaire	Rayon	R^{\bullet}	$[0.01, 0.1, 0.5] \text{ mm}$	fixé
	Nombre de capillaire	n^{\bullet}	$[1, 2, 3, 10] \text{ tubes}$	fixé
Gaz	Constante universelle de l'air	\mathfrak{R}	287 m.kg^{-1}	fixé
	Masse volumique	ρ_{gaz0}	1.2 kg.m^{-3}	fixé
graphite	Module de rigidité	K_m^{\bullet}	$[3, 8] \text{ GPa}$	fixé
	Rayon externe	R^{\bullet}	$[1.2, 2, 4] \text{ mm}$	fixé
	Rayon de la bille de sel	$r_{s0} = r_{m0}$	1 mm	fixé

Tableau 5.9 : Paramètres physiques supplémentaires utilisés lors des simulations en pore ouvert.

Les valeurs du coefficient d'expansion volumique du sel, du module de rigidité de la paroi du pore et le rapport entre les volumes initiaux de sel et du graphite ont été fixées à :

$$(\rho_s - \rho_l) / \rho_l = 4.6\% \quad K_m = 8 \times 10^9 \text{ Pa} \quad V_{s0} / V_{m0} = 1.37$$

Le rayon de la particule de sel en phase solide est : $r_{s0} = 1 \text{ mm}$.

L'objectif de cette section est d'étudier l'influence de l'écoulement du sel à travers les tubes capillaires sur la dynamique de fusion. Pour ce faire, des analyses paramétriques sur le nombre et sur le rayon des tubes capillaires ont été effectuées (voir Tableau 5.10).

	R_c (mm)	n	β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Pour l'étude de l'influence du rayon du tube capillaire	0.5 0.1 0.1	1	5
Pour étudier l'influence du nombre de capillaires connectés avec le pore	0.1	1 2 3 10	5
Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage	0.1	1	5 1

Tableau 5.10 : Paramètres étudiés lors des simulations en pore ouvert.

Les figures 5.26 à 5.28 synthétisent l'ensemble des résultats obtenus. Comme précédemment on représente F_s^{10} (a), Δh_f (b), P (c) et T_f (d) en fonction de la température imposée au graphite T_m .

Quand on compare ces résultats à ceux issus de la modélisation en pore fermé (section 5.3.2), on observe que l'augmentation du rayon ou du nombre de capillaires, facilitant l'écoulement du sel à l'état liquide à travers les tubes, contribuent à limiter l'augmentation de pression dans le pore induite par la fusion du sel. De ce fait, la plage de température sur laquelle la fusion du sel a lieu se voit également réduite (voir aussi Tableau 5.11). Par exemple, la pression en fin d'expérience dans un pore à 3 tubes capillaires (1mm de diamètre) est 7% moins élevée que la pression correspondante à celle du pore fermé équivalent, et l'intervalle de température de fusion se réduit de 6.5°C.

Comme dans les cas des pores fermés, la vitesse de balayage n'a pas d'influence significative sur la dynamique de fusion. (cf. lignes 12 et 13 du tableau 5.11 et figure 5.28).

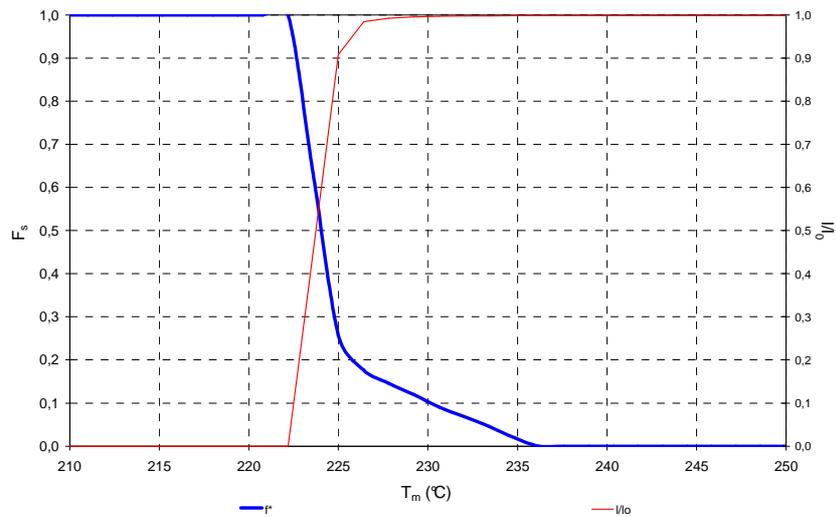
V_{s0}/V_{m0}	R_c (mm)	n	β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_f^{fin} ($^{\circ}\text{C}$)	f^{*fin}	P^{fin} (MPa)	E^{fin} (J/kg)
1.37	0.5	1	5	233.8	0%	94.4	98.9
1.37	0.1	1	5	297.9	0%	489.1	73.8
1.37	0.01	1	5	>300	1.2%	499.5	73.1
1.37	0.1	1	5	297.9	0%	489.1	73.8
1.37	0.1	2	5	294.6	0%	472.6	74.9
1.37	0.1	3	5	291.4	0%	456.2	75.9
1.37	0.1	10	5	270.4	0%	340.9	83.3
1.37	0.1	1	5	297.9	0%	489.1	73.8
1.37	0.1	1	1	297.9	0%	489.1	73.8

Tableau 5.11 : Valeurs de la température de fusion, de la fraction du volume initial de sel à l'état liquide, de la pression dans le pore et de l'enthalpie de fusion à la fin de l'expérience DSC simulée.

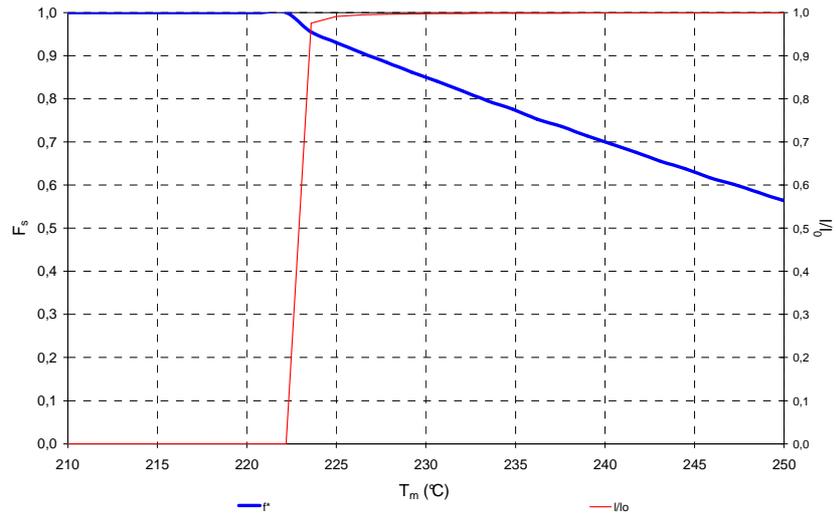
La figure 5.25 permet de mieux comprendre l'effet sur la dynamique de fusion de l'écoulement du sel à travers les tubes capillaires. On y a représenté l'évolution de la fraction solide globale et du taux de pénétration du sel dans les capillaires en fonction de la température imposée sur la paroi du pore. Le rayon du tube capillaire est la seule différence entre les graphiques (a) et (b). On identifie sur la figure 5.25 (a) deux dynamiques de fusion distinctes :

- Dans un premier temps, quand la fusion du sel commence, l'écoulement du sel liquide dans le capillaire permet d'atteindre rapidement un taux important de remplissage du tube. Ceci contribue sensiblement à limiter l'augmentation de la pression liquide dans le pore et la fusion avance rapidement.
- La vitesse de pénétration du sel dans le capillaire est ensuite ralentie par l'effet piston exercé par le gaz enfermé dans le tube. Le comportement du pore commence à ressembler à celui d'un pore fermé. La pression liquide augmente considérablement et le rythme de fusion est ralenti.

Ces deux dynamiques de fusion sont également observées sur la figure 5.25 (b). Le rayon du capillaire étant cette fois-ci plus petit, l'effet piston du gaz dévient tout de suite significatif car le capillaire se remplit à plus de 90% quasi instantanément. On notera que plus le rayon capillaire est petit, plus la pression liquide dans le pore sera élevée et le remplissage du capillaire se verra favorisé.

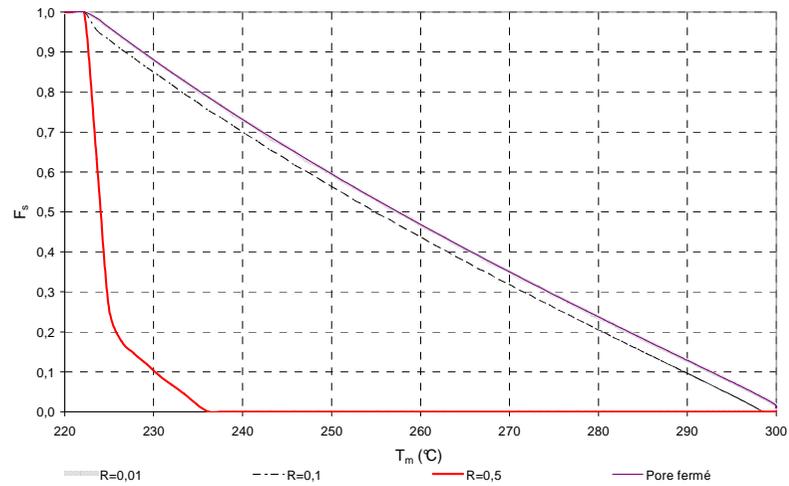


(a) simulation correspondant à la ligne 2 du tableau 5.11

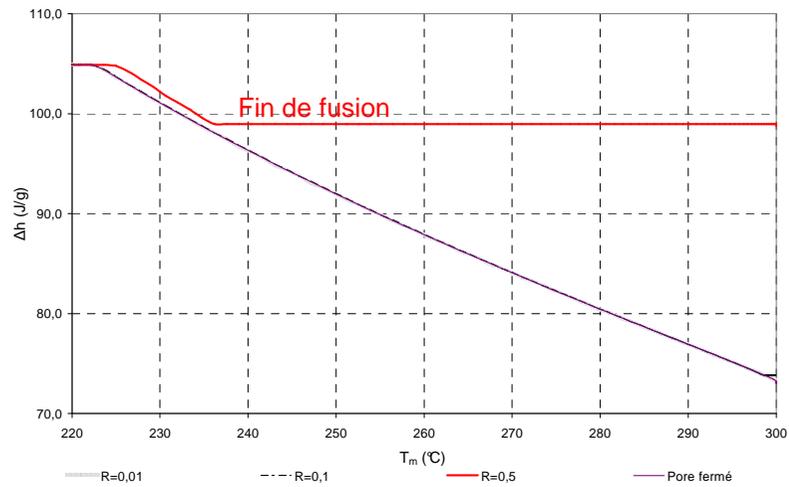


(b) simulation correspondant à la ligne 3 du tableau 5.11

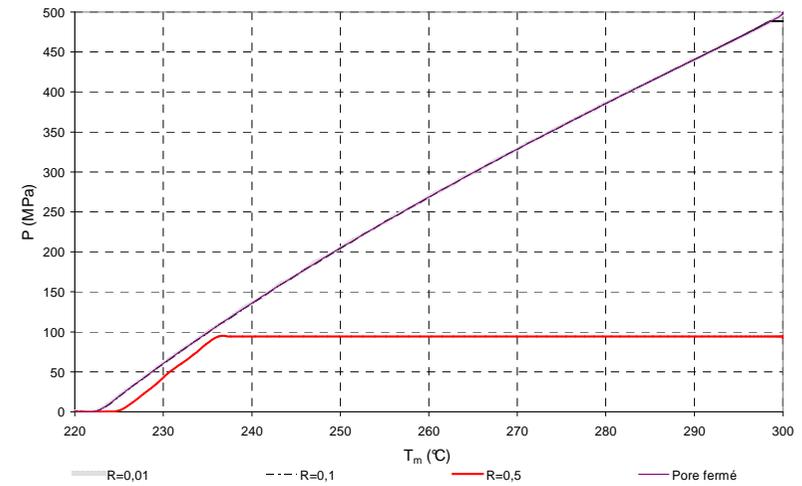
Figure 5.25 : Evolution de la fraction globale de solide (trait bleu épais) et du taux de remplissage du capillaire (trait rouge fin) en fonction de la température imposée



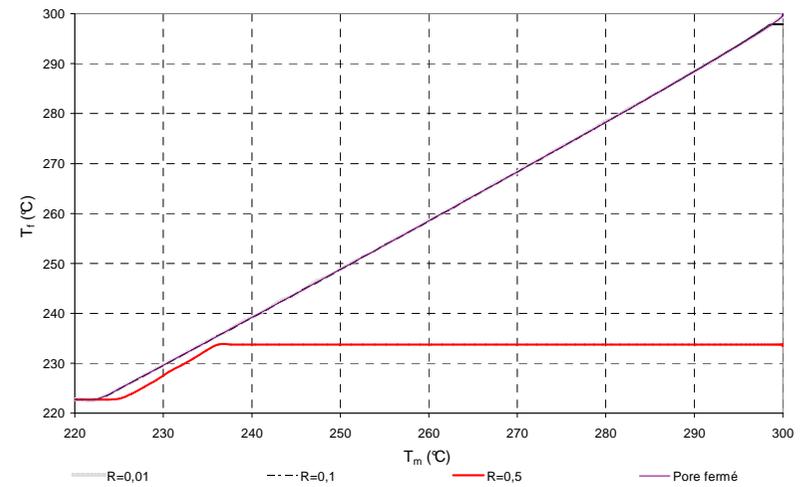
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.

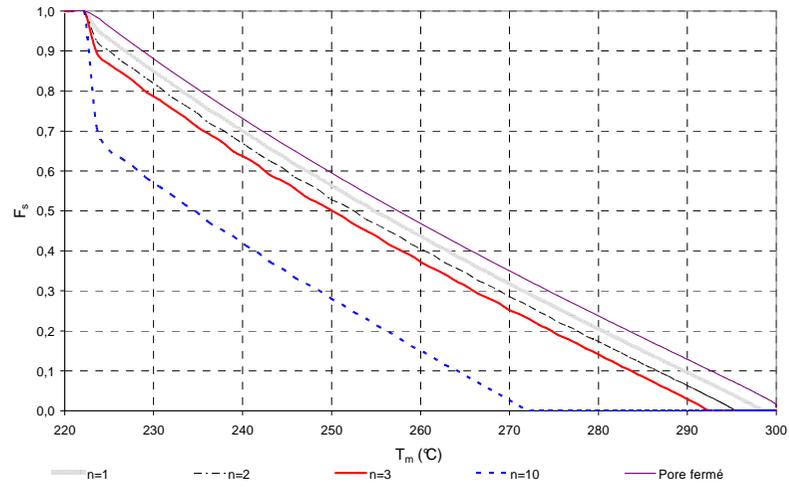


(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.

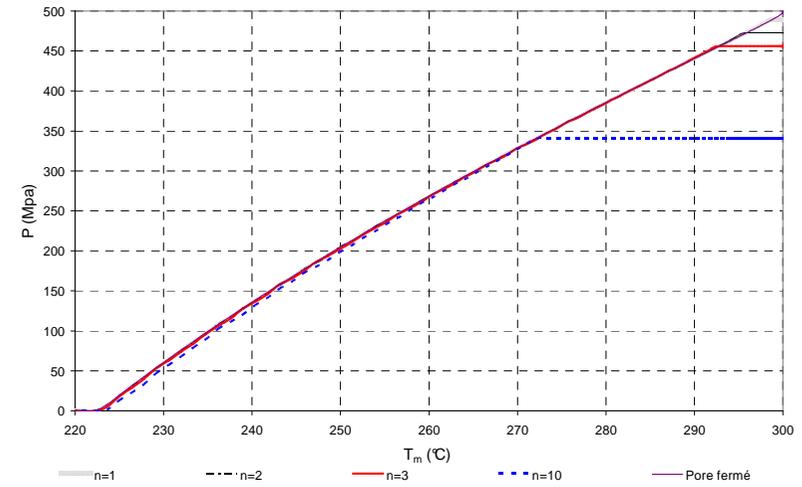


(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

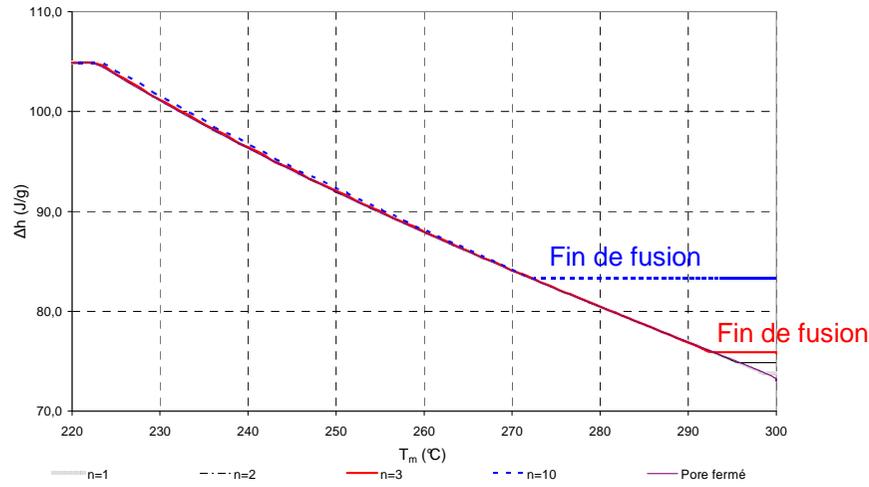
Figure 5.26 : Influence du rayon du tube capillaire.



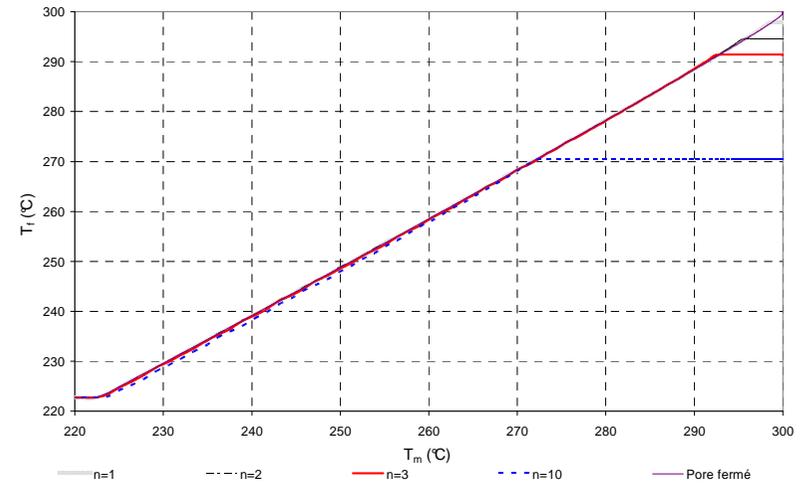
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.

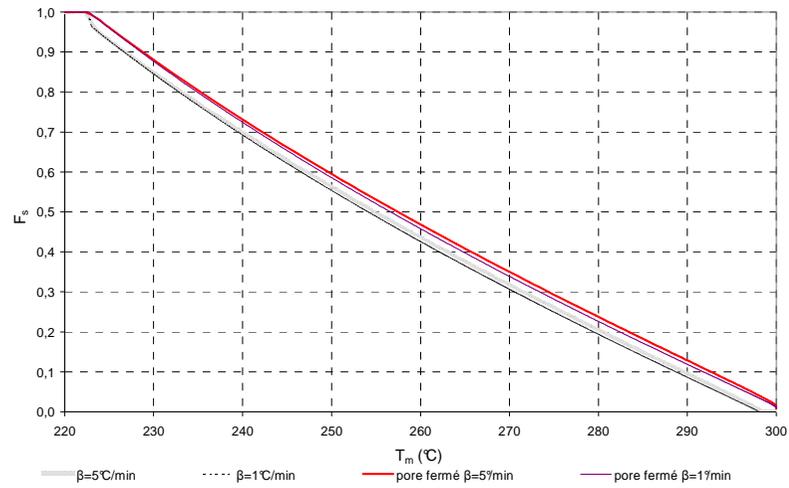


(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.

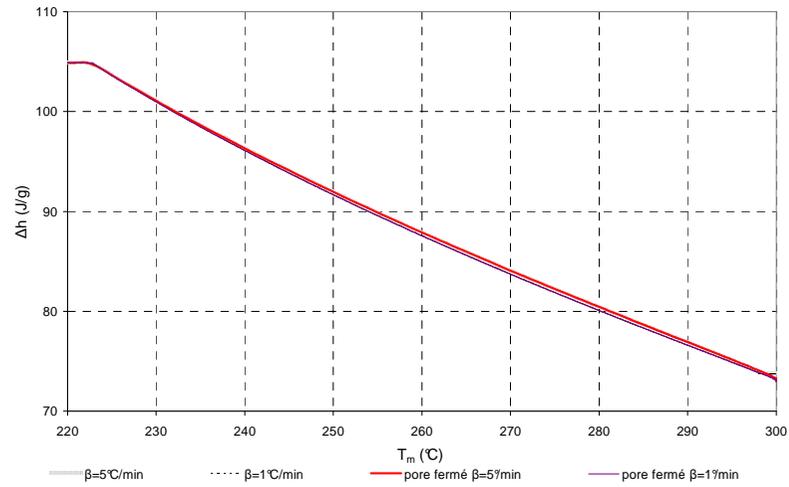


(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

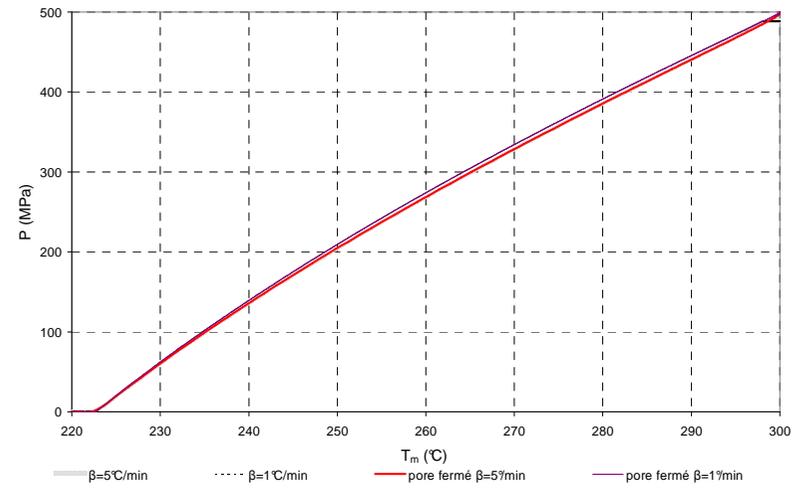
Figure 5.27 : Influence du nombre de tubes capillaire.



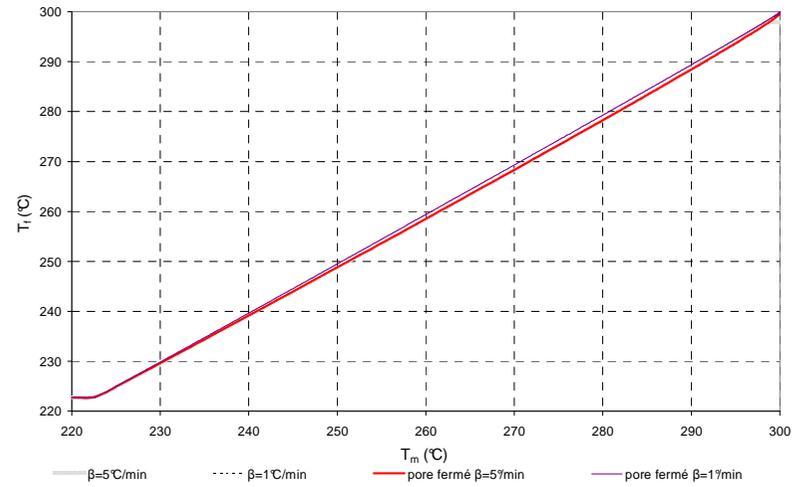
(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction de la température imposée.



(b) Evolution de l'enthalpie de fusion en fonction de la température imposée.



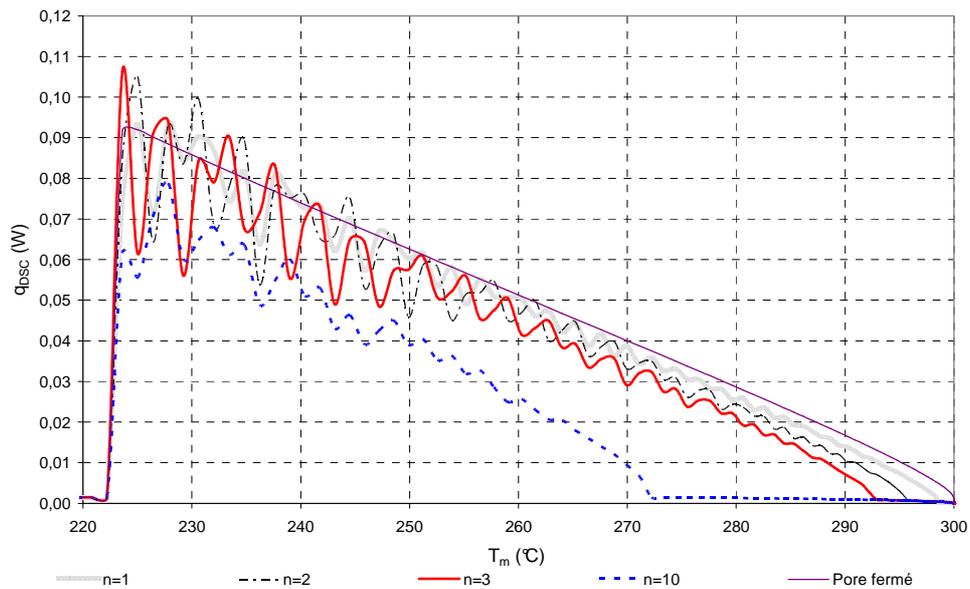
(c) Evolution de la pression en fonction de la température imposée.



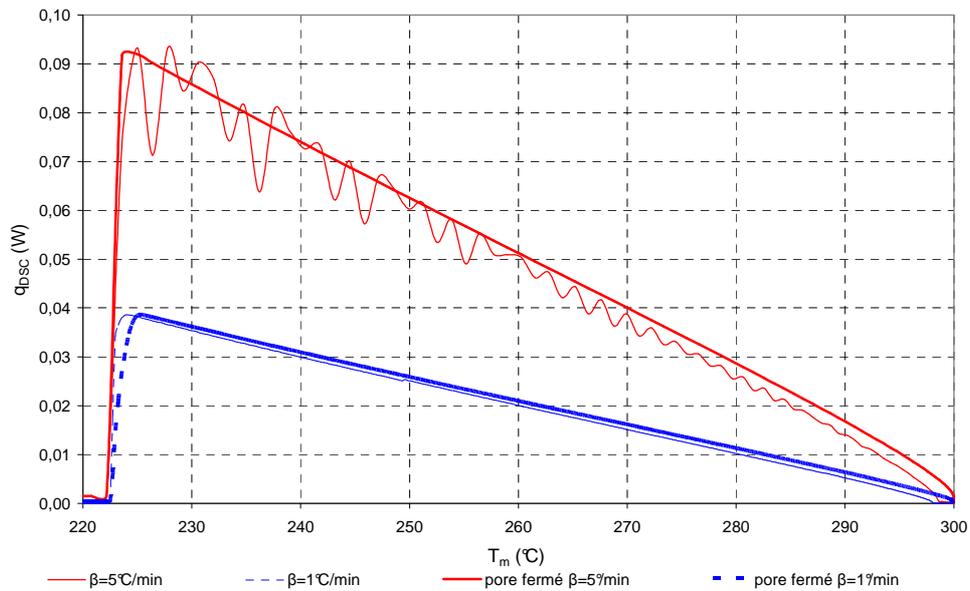
(d) Evolution de la température de fusion en fonction de la température imposée.

Figure 5.28 : Influence de la vitesse de balayage en température.

La figure 5.29 (a) représente les thermogrammes DSC simulés pour des pores comportant un nombre de tubes capillaires allant de 0 (pore fermé) à 10 (0.1 mm de diamètre). On remarquera qu'il faut un nombre élevé de tubes pour observer une influence réellement significative du nombre de capillaires sur la forme du thermogramme et sur la longueur du plateau. Des résultats similaires ont été obtenus en faisant varier le diamètre du tube capillaire (1 seul tube). Comme dans le cas du pore fermé, la figure 5.29 (b) montre que la vitesse de balayage n'a d'effet ni sur l' « allure » des thermogrammes et a peu d'influence sur la plage de température de la transformation. Les perturbations remarquées sont d'ordre numériques et non physiques.



(a) influence du nombre de tubes connectés au pore ouvert.



(b) influence de la vitesse de balayage.

Figure 5.29 : Flux de compensation DSC simulé en pore ouvert.

5.3.4. Analyse de la fusion d'une série de pores fermés

Les modèles de fusion en pore fermé et ouvert se sont avérés capables d'apporter des explications physiques à la plupart des comportements observés lors des expériences calorimétriques réalisées sur les composites obtenus par compression isostatique. Il n'y a que les effets de la vitesse de balayage sur la première fusion qui reste à comprendre. Cet effet se manifeste par une réduction de la plage des températures de fusion quand on réduit la vitesse de balayage. Il est probablement la conséquence des gradients thermiques macroscopiques et de pression (voire stress) dans le milieu, ce qui expliquerait pourquoi les modèles de pore sont incapables de le prédire. Nous essayons ici, à travers l'étude de la fusion d'une série de billes dans une matrice continue de graphite, de confirmer ou infirmer cette hypothèse. Pour cela, nous allons nous en servir du modèle décrit dans la section 5.2.5 et codé dans l'environnement COMSOL®.

Il s'agit donc de simuler le comportement dynamique à la fusion du problème schématisé dans la figure 5.9 (3 billes de sels dans une matrice rectangulaire de graphite), avec les types de conditions aux limites spécifiées dans la section 5.2.5. Les conditions initiales et les sollicitations utilisées sont identiques à celles proposées pour le modèle de fusion dans un pore fermé (section 5.3.2), avec :

$$\begin{cases} T_{ini} = 150^{\circ}C \\ T_{fin} = 300^{\circ}C \\ \beta = 1 \text{ ou } 5 \text{ } ^{\circ}C/min \end{cases}$$

Aux propriétés données par le tableau 5.6, le tableau 5.12 ajoute quelques propriétés physiques du graphite et les paramètres géométriques de la série de pores :

	Propriétés	Symbole	Valeur
graphite	Module de rigidité	K_m	3 GPa
	Coefficient de Poisson	ν	0.35
	Conductivité thermique	λ_m	100 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
	Longueur de la matrice	l	78 mm
	Epaisseur	e	26 mm
	Rayon des billes de sel	$r_{s0} = r_{m0}$	1 mm

Tableau 5.12 : Paramètres additionnels utilisés lors des simulations d'une série de pores. La valeur du module de Young du graphite $E = 30 \text{ GPa}$ est choisie de façon à satisfaire la relation : $K_m = 3E/(1-2\nu)$

Afin de mieux comprendre la part de responsabilité qui peut être attribuée aux gradients thermiques et aux gradients de pression (stress) dans les comportements observés vis-à-vis de la vitesse de balayage, nous avons réalisé deux types de simulations : a) des simulations sans contrainte mécanique (Equations 5.44 et 5.45 du modèle, avec des températures et des enthalpies de fusion constantes calculées à la pression atmosphérique) ; b) des simulations avec contraintes (modèle dans le Tableau 5.5).

Fusion sans contraintes mécaniques

La figure 5.30 présente les thermogrammes (flux de compensation vs. température imposée à $x=0$) simulés à des vitesses de balayage en température de 5°C/min (trait rouge continu) et 1°C/min (trait noir en pointillé). On observe que la largeur de la base du pic de fusion est significativement plus importante à 5°C/min [220°C 231.2°C] qu'à 1°C/min [220°C 224.8°C]. Il s'agit d'un effet bien connu en calorimétrie DSC qui peut s'expliquer tant avec des modélisations à température homogène de l'échantillon [68] ou avec des modélisations tenant compte de gradients thermiques au sein de l'échantillon [69, 70]. Plus on chauffe vite, plus les gradients thermiques à l'intérieur de l'échantillon seront forts (cf. figure 5.31). On aura alors des différences de plus en plus significatives entre la température imposée au bord de l'échantillon et la température au cœur de celui-ci au fur et à mesure que l'on augmente la vitesse de balayage en température. Ceci conduira à un allongement de la base du pic de fusion dans une représentation du flux de compensation en fonction de la température imposée. Cet allongement ne doit donc pas s'interpréter comme la conséquence d'une fusion ayant lieu sur une plage de températures, mais comme un simple effet thermique.

Les figures 5.32 et 5.33 viennent soutenir cet argument. On y a représenté les fractions solides globales (variable F_s) et les flux de chaleur pour la fusion par chacun des trois pores en fonction de la température imposée au bord de l'échantillon. Ces flux sont donnés par :

$$q_{latent} = -4\pi r_{so}^2 \rho_s \Delta h_f \frac{dF_s}{dt}$$

Les figures à gauche correspondent aux simulations faites avec une vitesse de balayage de 5°C/min, tandis que les figures à droite sont relatives aux simulations réalisées à 1°C/min. On nomme pore 1 le pore le plus proche de la face sollicitée, pore 2 le pore central et pore 3 le pore le plus éloigné de la sollicitation.

On observe que la fusion des trois pores commence bien à la température de fusion de l'eutectique (220°C). L'étalement des pics de fusion sur l'axe des abscisses est d'autant plus important que l'on s'éloigne du bord de l'échantillon, ce qui montre bien qu'il n'est que le reflet du gradient thermique au sein de l'échantillon car les propriétés de changement de phase des trois billes sont identiques.

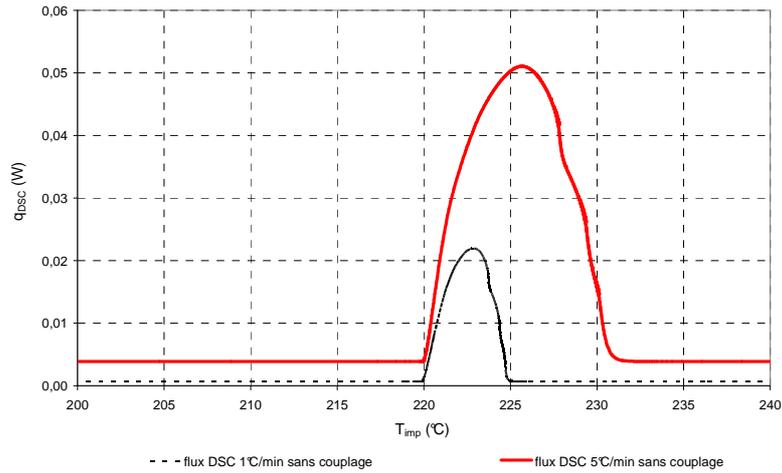


Figure 5.30 : Thermogramme DSC correspondant à la fusion (sans contrainte mécanique) d'une série de pores avec des vitesses de balayage de 1°C/min (pointillé noir) et de 5°C/min (rouge épais).

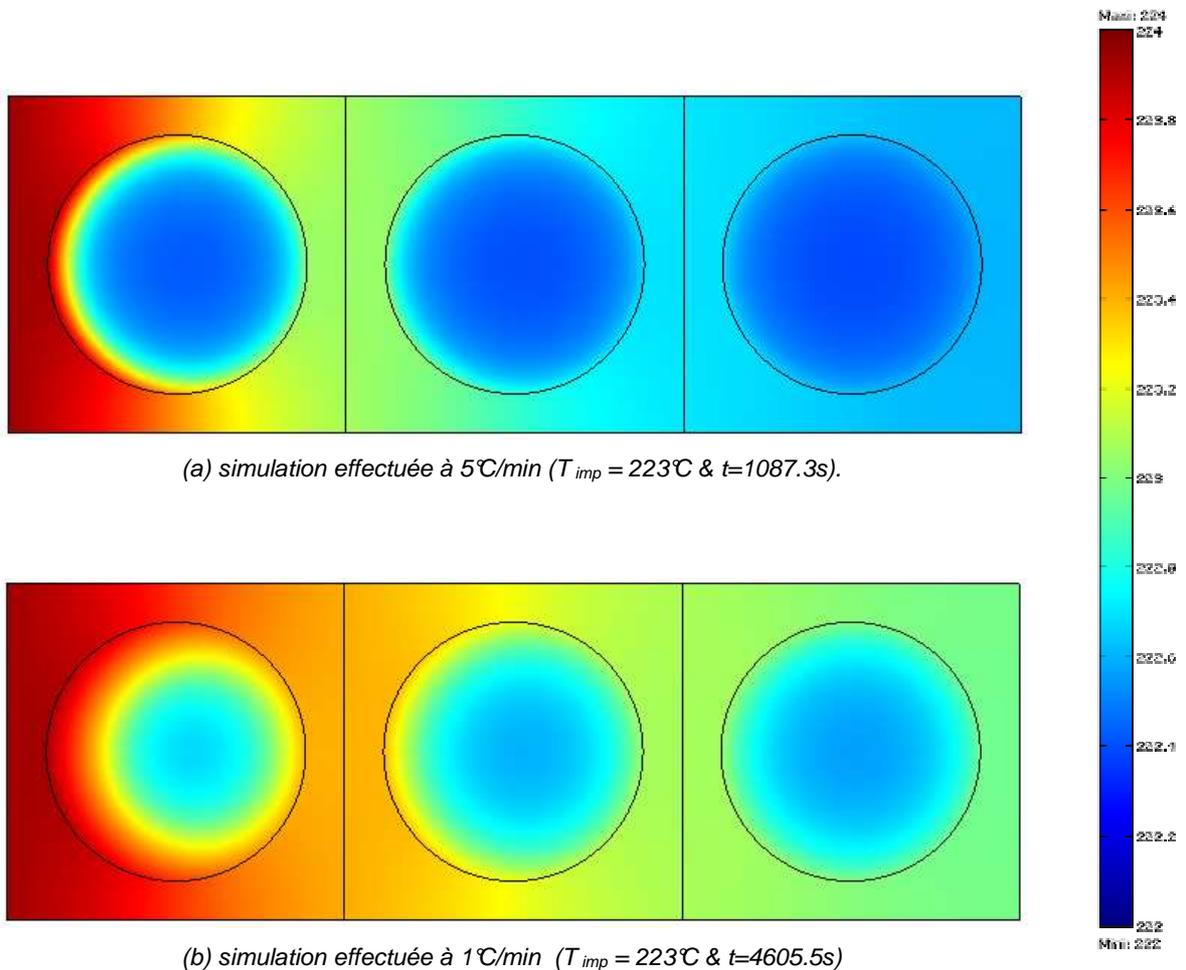
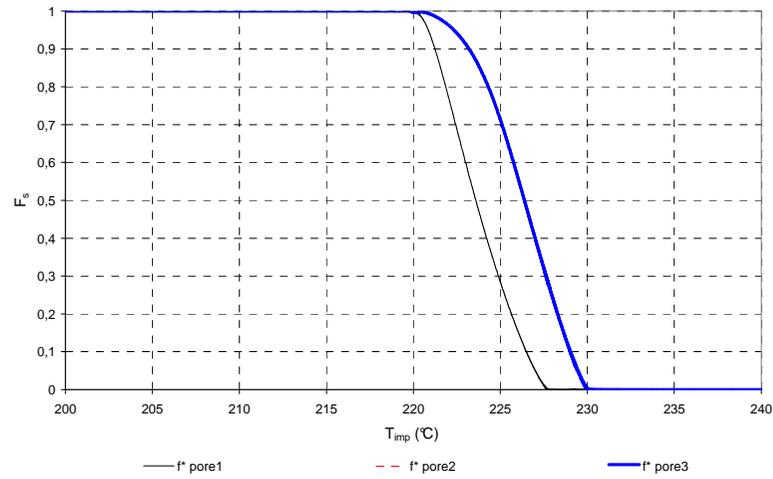
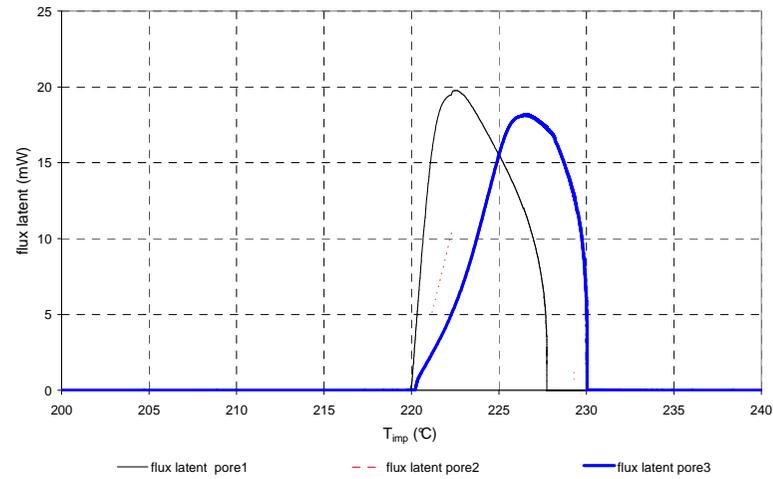


Figure 5.31 : Champ de température dans le milieu quand la température imposée au bord est 224.1°C avec des vitesses de balayage en température de 5°C/min (a) et 1°C/min (b).

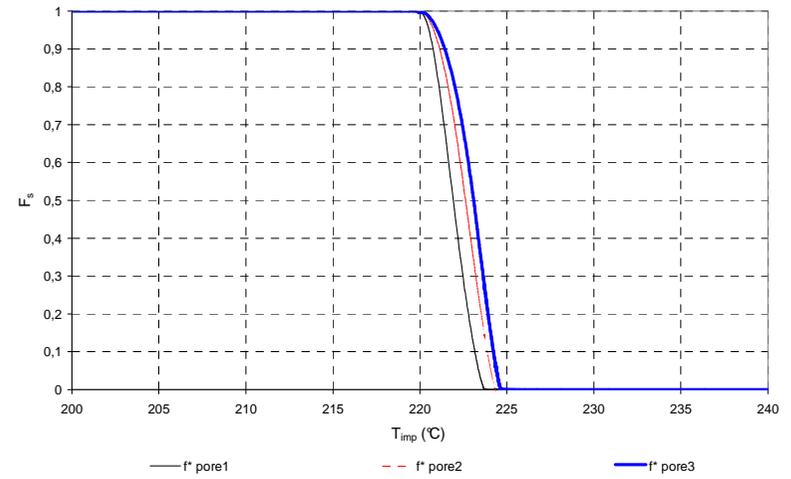


(a) Evolution de la fraction globale de sel à l'état solide en fonction de la température imposée.

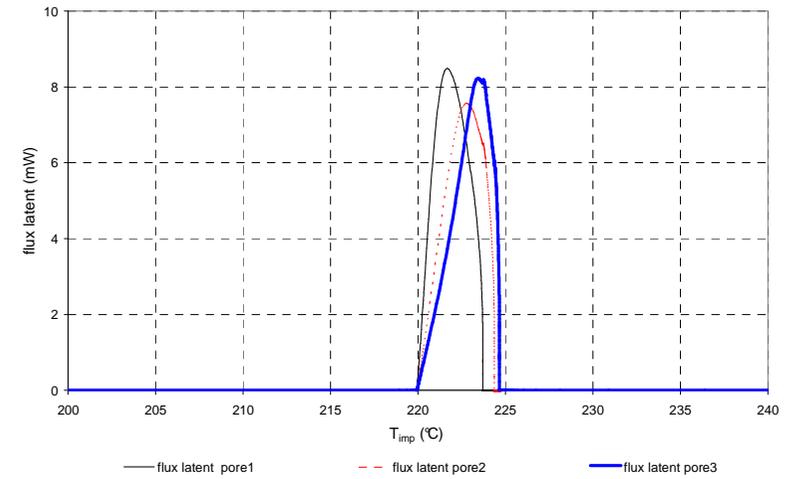


(b) Evolution du flux de chaleur latente en fonction de la température imposée.

Figure 5.32 : Fusion sans contrainte mécanique d'une série de pores avec une vitesse de balayage de 5°C/min.



(a) Evolution de la fraction globale de sel à l'état solide en fonction de la température imposée.



(b) Evolution du flux de chaleur latents en fonction de la température imposée.

Figure 5.33 : Fusion sans contrainte mécanique d'une série de pores avec une vitesse de balayage de 1°C/min.

Fusion avec contraintes mécaniques

On va maintenant comparer les simulations faites à une vitesse de balayage de 1°C/min avec et sans contraintes mécaniques. Notons tout d'abord que pour des propriétés mécaniques du graphite équivalentes, la géométrie adoptée entraînera des déformations plus importantes que dans le cas du pore fermé sphérique. En effet, pour une même fraction de sel fondu, la série de pores (géométrie cylindrique, cf. équation 5.50) aboutit à des déplacements¹¹ de la matrice qui sont 33% plus importants que ceux issus du modèle en pore fermé (géométrie sphérique, cf. équation 5.29).

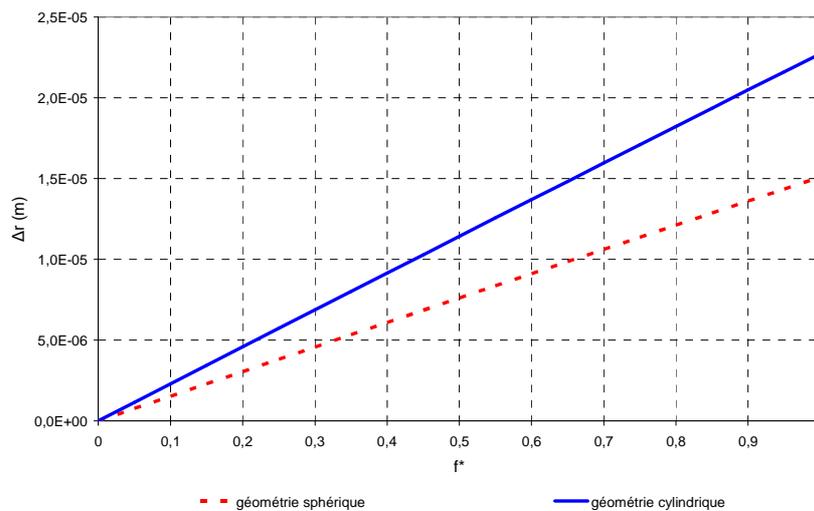


Figure 5.34 : Comparaison de la déformation de la matrice dans le cas du modèle série de pore (trait bleu épais) et du modèle pore fermé (pointillés rouge fin) en fonction de la fraction du volume initial du sel ayant passé de l'état solide à l'état liquide.

La figure 5.35 présente les flux de compensation DSC simulés avec (rouge épais) et sans (pointillé noir) contraintes mécaniques. On constate, comme pour les modèles de pore sphérique, que les contraintes mécaniques (pressurisation du sel) entraînent un allongement significatif de la base du pic de fusion et un aplatissement de celui-ci. Des problèmes de convergence numérique nous ont empêché d'aller jusqu'au bout de la simulation avec contrainte. Néanmoins, on voit bien qu'à 295°C (température imposée) la fusion du sel dans la matrice de graphite n'est pas encore finie.

¹¹ Les expressions du déplacement $\Delta r(t)$ sont données dans le tableau 5.5 pour la modélisation d'une série de pore et dans le tableau 5.3 pour la modélisation pore fermé.

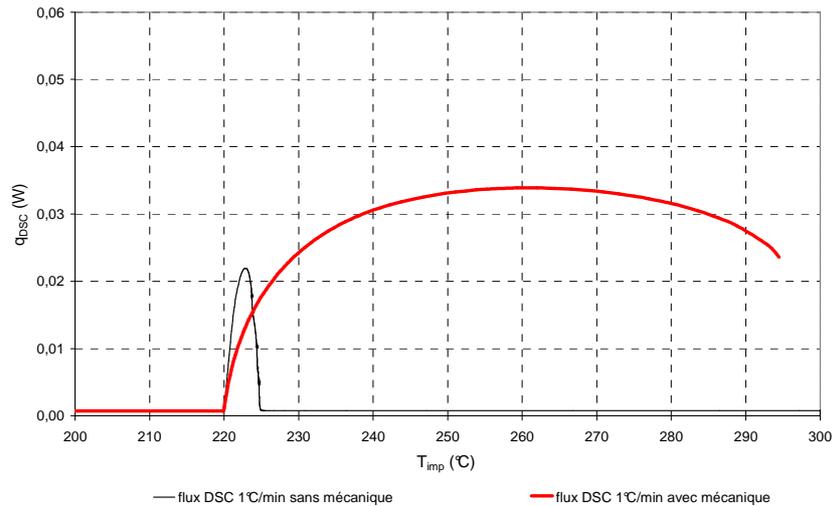
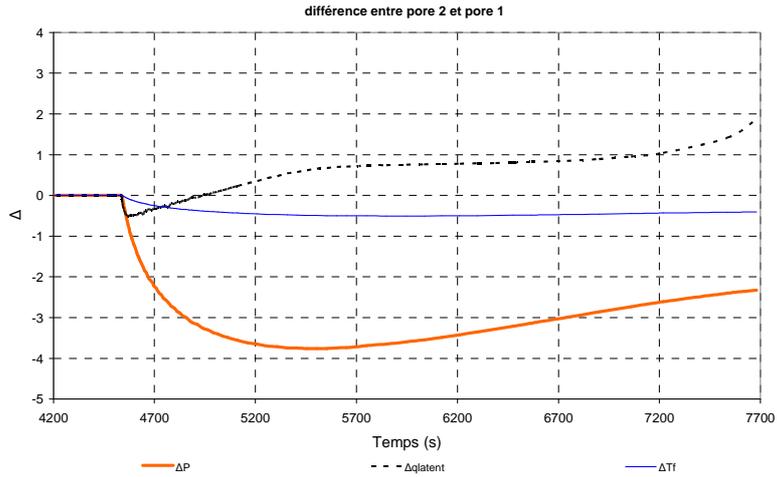


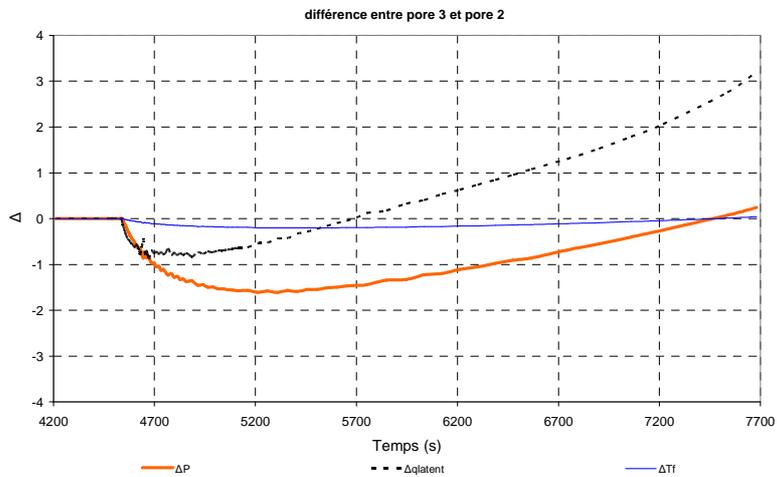
Figure 5.35 : Comparaison des flux de compensation DSC simulés avec (rouge épais) et sans (pointillé noir) contraintes mécaniques.

Les figures 5.36 (a) à (c) permettent de mieux comparer les dynamiques de fusion des pores deux à deux : le pore 1 avec le pore 2 à travers les figures 5.36 (a) et (c), et le pore 2 avec le pore 3 à partir des figures 5.36 (b) et (c). On y représente l'évolution au cours du temps des différences de pression, de température de fusion, de flux de chaleur utilisés pour fondre et des fractions solides entre pores. On observe que :

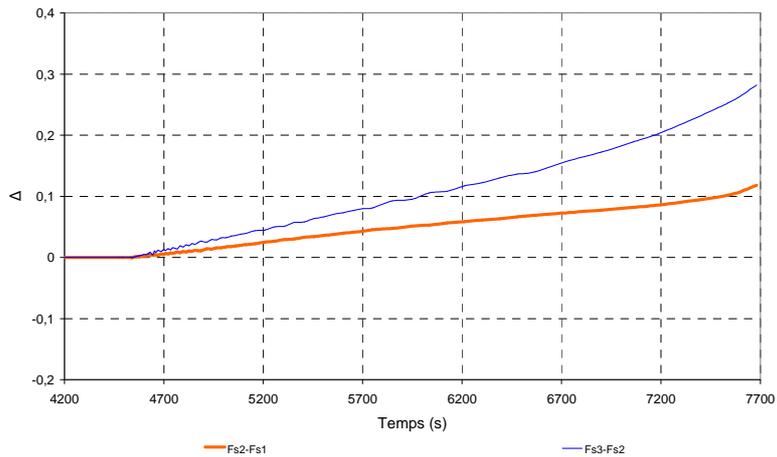
- La pression dans le pore 1 est supérieure à celle dans le pore 2, qui elle-même est supérieure à celle dans le 3 (sauf tout à la fin de l'expérience). Par conséquent, la température de fusion du sel dans le pore 1 est supérieure à celle du sel dans le pore 2, qui est à la fois supérieure à celle du pore 3 (cf. figure 5.36 (a) et (b)).
- La différence de pression entre le pore 2 et le pore 1 est plus faible que la différence de pression entre le pore 3 et le pore 2. Il en est de même pour les températures de fusion (cf. figure 5.36 (a) et (b)). Les gradients macroscopiques de température et de pression sont donc d'autant plus importants que l'on est proche du bord de l'échantillon.
- Les dynamiques de fusion des pores 1 et 2 sont plus proches entre elles que les dynamiques des pores 2 et 3. En effet, les différences en termes de flux de chaleur latente ou de fraction solide globale sont moins marquées entre les pores 1 et 2 qu'entre les pores 2 et 3. Par ailleurs, on observe que le rythme de fusion des pores passe par des maximums décalés en temps selon le pore et que, de ce fait, la différence de flux de chaleur latente entre pores change de signe à un moment donné.
- On voit donc que là où les gradients thermiques sont plus forts, les dynamiques de fusion présentent plus de ressemblances (pores 1 et 2), alors que l'intuition nous aurait porté à penser le contraire. L'explication à cela est apportée par une différence de pression, également plus forte, qui vient compenser l'effet du gradient thermique en faisant augmenter la température de fusion de façon plus marquée dans le pore 1 (plus contraint) que dans le pore 2.



(a) différence de pression, de température de fusion et de flux de chaleur latente entre le pore 2 et le pore 1.



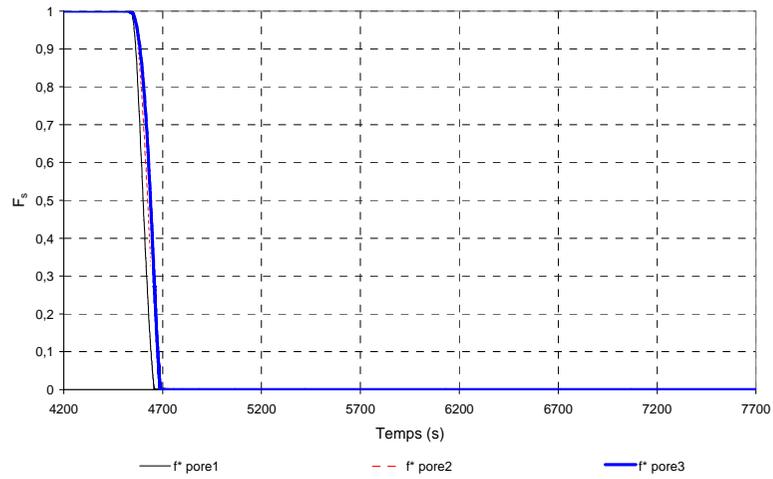
(b) différence de pression, de température de fusion et de flux de chaleur latente entre le pore 3 et le pore 2.



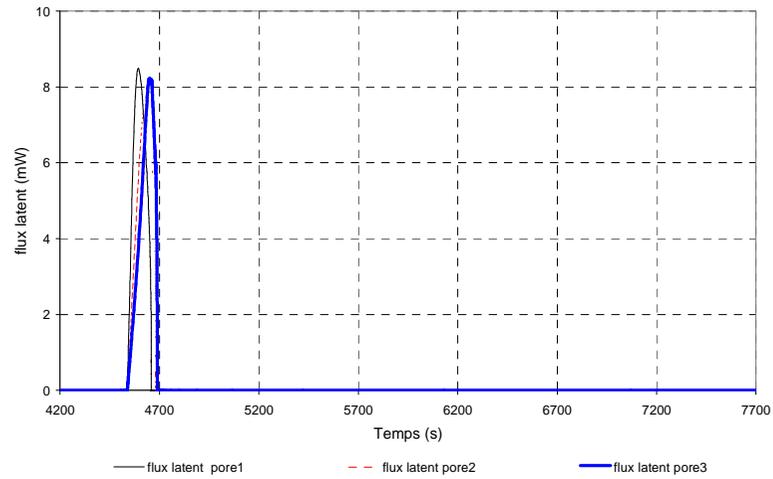
(c) différence de fraction solide globale (F_s) entre le pore 2 et le pore 1, et le pore 3 et le pore 2

Figure 5.36 : Différence de pression (ΔP), de température de fusion (ΔT_f), de flux de chaleur latente (Δq_{latent}) et de fraction de solide (ΔF_s) entre les pores 2 et 1, et les pores 3 et 2.

Dans les figures 5.37 et 5.38, nous avons représenté l'évolution au cours du temps des fractions solides globales et des flux de chaleur latente pour chacun des trois pores. A gauche on trouve les résultats correspondant aux simulations sans contraintes mécaniques, tandis que les résultats des simulations avec contraintes sont représentés à droite. Outre le temps nécessaire pour compléter la fusion du sel, on remarque que dans le cas d'une fusion contrainte par la matrice de graphite il y a d'avantage de différences entre les dynamiques de fusion des trois pores. En effet, le pore le plus proche de la face sollicitée fond beaucoup plus rapidement que le pore central et les écarts entre leurs fractions solides globales s'amplifient au cours du temps. Ainsi quand la température imposée au bord de l'échantillon est 290°C, la fraction de solide dans le pore proche de la sollicitation est 0.28, 0.37 dans le pore central et 0.58 dans le dernier et elle varie à des rythmes (voir flux de chaleur) d'autant plus élevés que l'on est loin du bord de l'échantillon.

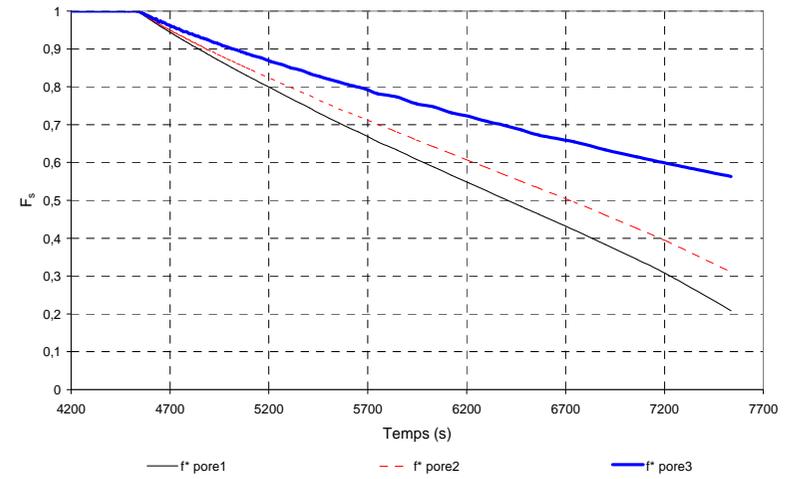


(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction du temps.

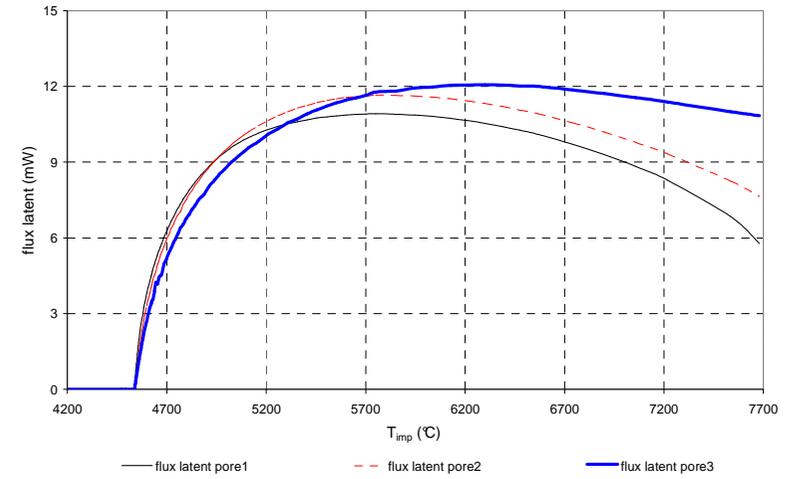


(b) Evolution du flux latent en fonction du temps.

Figure 5.37 : Résultats des simulations en série de pore effectués à 1°C/min sans effet mécanique.



(a) Evolution de la fraction globale de sel solide en fonction du temps.



(b) Evolution du flux latent en fonction du temps.

Figure 5.38 : Résultats des simulations en série de pore effectués à 1°C/min avec effet mécanique.

Nous avons déjà montré (modèles de pore) et redémontré ici (série de pores) que la pressurisation des pores lors de la fusion entraîne une augmentation progressive de la température de fusion du sel et donc une fusion qui s'étale sur une plage de température. Nous avons également montré (série de pores sans contraintes) que l'augmentation de la vitesse de balayage, induisant des gradients thermiques plus forts au sein de l'échantillon, conduit à un élargissement des pics de fusion sur les thermogrammes DSC. La question qui se pose maintenant est de savoir si ces effets thermiques seront amplifiés ou non quand la fusion a lieu sous contraintes. Sachant que plus les différences de pression au sein de l'échantillon sont fortes, plus on a de chances de réduire l'effet du gradient thermique et de rapprocher les dynamiques de fusion des pores entre elles, la réponse à la question n'est pas évidente. La figure 5.39 illustre deux situations extrêmes sur le plan température – pression :

- La situation 1-2-3 correspond aux pores 1, 2 et 3 évoluant à des températures différentes mais à des pressions identiques. Ce serait, par exemple, le cas d'une fusion sans contraintes mécaniques (ou la même contrainte de partout). Dans cette situation, comme il a été déjà montré, l'augmentation de la vitesse de balayage entraînerait un élargissement de la base du pic de fusion dans les thermogrammes DSC.
- Par contre dans la situation 1-2'-3', où les pores évoluent sur la courbe d'équilibre solide-liquide, les différences de pression viennent compenser totalement les différences de température. Les trois pores fondent en même temps et à la même vitesse. La vitesse de balayage n'aura donc d'influence sur l'étalement des pics de fusion dans les thermogrammes DSC.

Si l'on admet qu'au cours de la fusion la température moyenne d'un pore est toujours proche à la température de fusion correspondant à son niveau de pression (comme il ressort des simulations précédentes), alors il n'y a pas de raison de penser que l'élargissement de la base des pics de fusion que l'on observe en augmentant la vitesse de balayage soit dû à autre chose qu'à l'effet thermique déjà mis en évidence. Néanmoins des simulations semblables aux précédentes, avec une vitesse de balayage en température de 5°C/min, sont actuellement en cours.

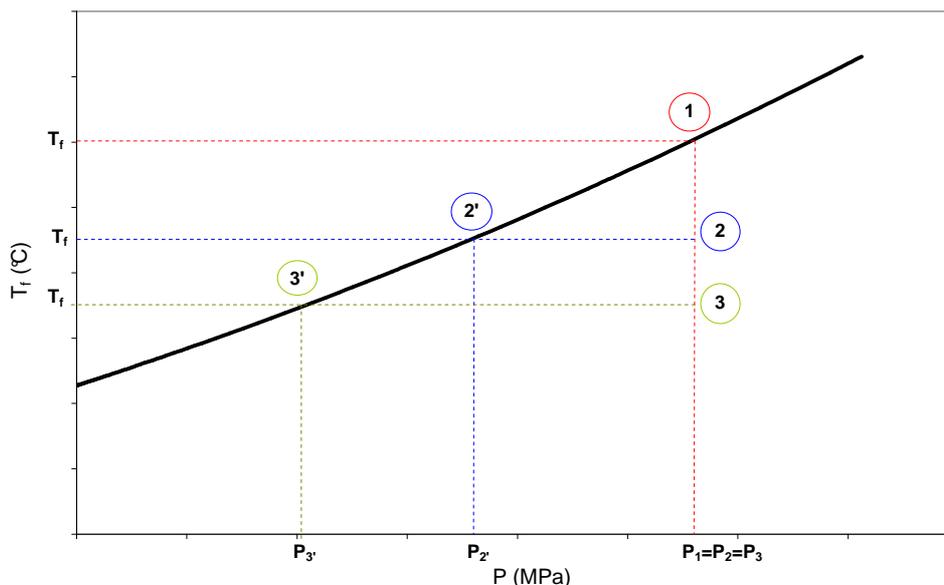


Figure 5.39 : Evolution de la température de fusion en fonction de la pression dans deux pores : scénarios possibles.

5.4. CONCLUSION

Nous avons proposé différents modèles simples de changement de phase de sels en milieu confiné afin de comprendre le comportement lors du premier cycle de fusion/cristallisation des matériaux mis en forme par compression isostatique. A savoir :

- a) L'énergie fournie par le calorimètre durant la première fusion est significativement supérieure à celle requise pour fondre le sel contenu dans l'échantillon dans des conditions standard de pression.
- b) L'énergie dégagée par l'échantillon lors de la première cristallisation est nettement inférieure à l'énergie emmagasinée lors de la première fusion ; elle peut même être inférieure à l'énergie requise pour cristalliser la totalité du sel contenu dans l'échantillon.
- c) La fusion n'a plus lieu à une température fixe mais sur un intervalle de température dont la largeur dépend significativement de la vitesse de balayage.

On a montré que ces comportements sont directement liés à la morphologie des matériaux mis en forme par compression isostatique : une phase dense et continue (graphite) où sont incluses des sphères de sel. Pendant la fusion, l'expansion volumique du sel est contrainte par la matrice de graphite et la pression dans les pores augmente. Les conséquences majeures de cette pressurisation sont une augmentation progressive de la température de fusion et une diminution progressive de l'enthalpie de changement de phase. En pratique cela se traduit par une fusion qui s'étale sur un large intervalle de températures. Une part de l'énergie fournie au matériau est alors utilisée pour le chauffer de façon à rattraper l'augmentation de la température de fusion induite par la pressurisation. Si le chauffage est insuffisant, la fusion du sel est incomplète et l'énergie que l'on récupère à la

crystallisation est forcément inférieure à celle qui est nécessaire pour la solidification de la totalité du sel contenu dans l'échantillon.

Les deux premiers modèles (pore fermé et pore ouvert) proposés rendent compte de ces comportements, mais n'expliquent pas l'influence de la vitesse de balayage sur la température de fin de la fusion. Comme nous l'avons montré à travers le troisième modèle (série de pores fermés), cet effet est en rapport direct avec les gradients thermiques macroscopiques au sein des échantillons.

On a identifié quatre paramètres jouant un rôle majeur sur les contraintes mécaniques et, par conséquent, sur la dynamique de fusion : la rigidité de la paroi de graphite, l'expansion relative de volume du sel, l'épaisseur de la paroi de graphite (voire le rapport entre les volumes initiaux de sel et de graphite) et la connectivité des pores. Plusieurs voies d'amélioration de ces matériaux peuvent alors être envisagées :

- Diminuer la rigidité de la matrice de graphite. La valeur du module de rigidité de la matrice pourrait être ajustée en contrôlant la densification du graphite lors de l'élaboration du matériau, soit en diminuant la pression appliquée, soit en augmentant le volume final de l'échantillon pour des quantités de sels et du graphite fixées. Dans les deux cas, on doit obtenir une matrice de graphite bien plus poreuse et donc moins rigide.
- Choisir des sels (ou des degrés de pureté) induisant des expansions de volume faibles lors de la fusion.
- Augmenter l'épaisseur de la paroi de graphite en réduisant la proportion de sel dans le composite. On notera que ceci induira forcément une perte de densité énergétique du composite (moins de sel dans un même volume).
- Augmenter la connectivité entre les pores.

Le raisonnement suivant permet de montrer que la plus prometteuse des solutions ci-dessus consiste à réduire la rigidité de la matrice de graphite. On rappelle que l'énergie totale stockée dans un pore fermé durant la fusion du sel s'écrit de la manière suivante (section 5.3) :

$$E(f) = \underbrace{\int_0^f V_{s0} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} P d\xi}_{E \text{ mécanique}} + \underbrace{\int_0^f \rho_s V_{s0} \Delta h_f d\xi}_{E \text{ latente}} + \underbrace{\int_{T(f=0)}^{T(f)} V_{s0} (\rho_l c_{pl} f + \rho_s c_{ps} (1-f)) d\xi}_{E \text{ sensible}}$$

Pour fondre la même quantité de sel à pression atmosphérique, l'énergie nécessaire est :

$$E_0(f) = \rho_s V_{s0} \Delta h_{f0}$$

En supposant $f=1$ dans les deux cas (fusion complète), on définit l'efficacité de stockage par chaleur latente par :

$$\eta \equiv \frac{E_{latente}(f=1)}{E_0(f=1)} = \frac{1}{\Delta h_{f0}} \int_0^1 \Delta h_f df \quad (5.55)$$

La figure 5.40 montre que l'efficacité de stockage diminue au fur et à mesure que le paramètre

$$\theta = K_m \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \right) \left(\frac{V_{so}}{V_{mo}} \right)$$

augmente. Les pertes d'efficacité deviennent significatives ($\approx 20\%$) pour des valeurs de θ supérieures à 600 MPa . Le module de rigidité étant le paramètre qui a le plus de poids sur la valeur θ , il semble être le candidat à contrôler prioritairement pour obtenir $\theta < 600 \text{ MPa}$.

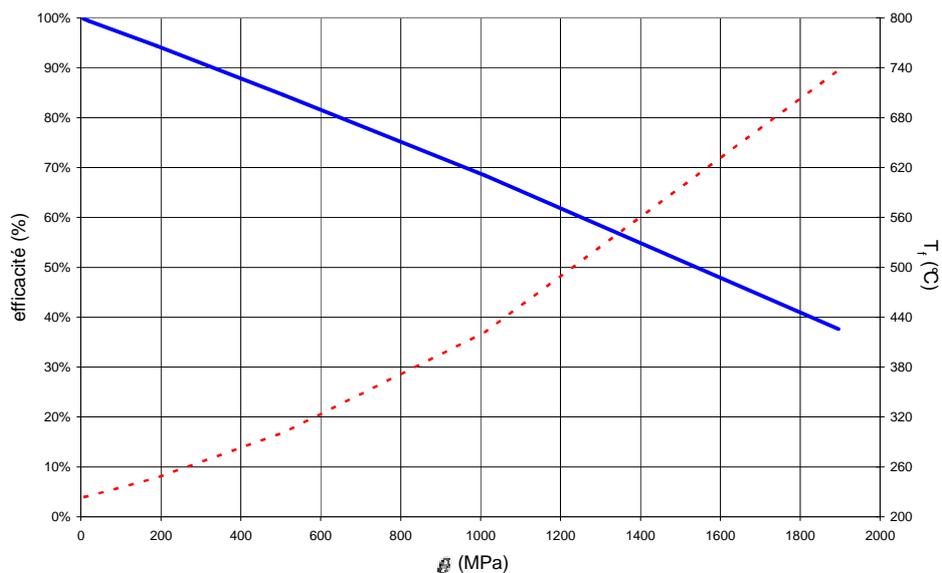


Figure 5.40 : Température de fusion et efficacité, pour $f=1$, en fonction du paramètre θ .

Enfin il faut noter que la déformation de la matrice de graphite lors de la première fusion n'est pas élastique mais plastique (cf. figure 5.3 (b)). On voit bien que les cycles de fusion/cristallisation deviennent rapidement stables et que l'on retrouve des comportements propres à une fusion sans contraintes mécaniques. Si on arrive à éviter la perte de sel durant la première fusion, ces matériaux travailleront correctement dans les cycles suivants de fusion/cristallisation. La capacité de ces matériaux à gérer localement (et une fois pour toutes) l'expansion volumique du sel doit être recherchée et promue car elle fournira une grande flexibilité de conception par rapport à la géométrie et dimensions des systèmes de stockage.

BIBLIOGRAPHIE

[57] D. CELENTANO, S. OLLER and E. OÑATE, A coupled thermomechanical model for the solidification of cast metals, *Inr. J. Solids Structures* Vol. 33, No. 5, 647-673, (1996).

- [58] D. CELENTANO, D. GUNASEGARAM, T. NGUYEN, A thermomechanical model for the analysis of light alloy solidification in a composite mould, *International Journal of Solids and Structures*, Vol 36, 2341-2378, (1999).
- [59] D. CELENTANO, A thermomechanical model with microstructure evolution for aluminium alloy casting processes, *International Journal of Plasticity*, Vol 18, 1291–1335, (2002).
- [60] P.M.M. VILA REAL, C.A.M. OLIVEIRA, J.T. BARBOSA, Thermo-elasto-viscoplastic numerical model for metal casting processes, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol 46, 245-261, (2004).
- [61] A. CHRYSOCHOOS, C. LICHT, R. PEYROUX, A one-dimensional thermomechanical modeling of phase change front propagation in a SMA monocrystal, *C.R. Mecanique* 331, 25-32, (2003).
- [62] O. VOLKOV, Modélisation du comportement thermo-mécanique des alliages à mémoire de forme, *Mémoire de Maîtrise*, Université de Montréal, (1999).
- [63] R. PEYROUX, A. CHRYSOCHOOS, C. LICHT, M. LÖBEL, Thermomechanical couplings and pseudoelasticity of shape memory alloys, *Int. J. Engng. Sci.*, Vol 36, No 4, 489-509, 1998).
- [64] O. COUSSY, *Mécanique des milieux poreux*, Edition Technip, Paris, (1991).
- [65] O. COUSSY, T. FEN-CHONG, Crystallization, pore relaxation and micro-cryosuction in cohesive porous materials, *Comptes Rendus Mécanique*, Vol 333, 507-512, (2005).
- [66] J. CRANK, *Free and moving boundary problems*, Clarendon Press, Oxford, (1998).
- [67] E. W. WASHBURN, The dynamics of capillary flow, *The Physical Review*, Vol 17, n°3, 273-283, (1921).
- [68] JP. DUMAS, The analysis of theoretical melting curves in Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Physics D, Applied Physics* 11, 1-5, (1978).
- [69] T. KOUSKSOU, A. JAMIL, Y. ZERAOULI, JP. DUMAS., DSC study and computer modelling of the melting process in ice slurry, *Thermochimica Acta* , Volume 448, 123-129, (2006).
- [70] T. KOUSKSOU, A. JAMIL, Y. ZERAOULI and JP. DUMAS, Experimental and Modeling Study of Ice Melting", *International Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, article accepté, (2007).

Chapitre 6: Tentative d'explication des phénomènes d'avancement de la température de fusion observés (cas du LiNO_3)

Lors des tests calorimétriques effectués sur les matériaux LiNO_3 /graphite nous avons observé des abaissements significatifs de la température de fusion par rapport aux tests réalisés avec le LiNO_3 seul. On constate que l'abaissement du point de fusion est d'autant plus important que le contenu de graphite dans le composite est élevé, la taille des particules jouant un rôle mineur. Par contre, dans les matériaux obtenus par compression, sur la gamme des pourcentages en masse de GNE testés, l'avancement de la fusion semble indépendant de la quantité de graphite ajoutée. Dans tous les cas, l'avancement de la fusion est toujours accompagné d'un étalement des pics de fusion dans les thermogrammes (fusion progressive).

Nous essayons dans ce chapitre de comprendre les causes de telles observations. Dans les deux premières sections nous analysons l'ensemble de phénomènes connus pouvant justifier un avancement de la fusion. La première section traite des effets des propriétés des surfaces (physiques et géométriques) et de la taille finie, tandis que la deuxième est centrée sur les effets des impuretés dissoutes et des défauts cristallins. Les modèles thermodynamiques issus de ces deux premières sections sont ensuite exploités numériquement. Ceci permet de classer les différents phénomènes étudiés en fonction de leur influence sur la température de fusion. La dernière section revient sur les expériences calorimétriques réalisées et tente d'expliquer l'avancement de la fusion observée à la lumière des résultats de modélisation.

6.1. EFFET DES PROPRIETES DES SURFACES ET EFFETS DE TAILLE SUR LA TEMPERATURE DE FUSION

Nous étudions ici, à partir de modèles phénoménologiques de fusion reposant sur la thermodynamique de l'équilibre, les effets des propriétés (géométriques ou physiques) des interfaces/surfaces et de taille finie sur la température de fusion d'une substance pure. Nous rappelons d'abord la théorie de Gibbs des interfaces (section 6.1.1) et l'écriture de l'énergie libre d'un système multi phases (section 6.1.2). Dans la section 6.1.3 nous abordons le phénomène de pré fusion dû aux propriétés des surfaces et aux forces de Van der Waals ou de Coulomb dans des films liquides minces. Nous montrons également comment la rugosité de surface peut venir amplifier la pré fusion. La section 6.1.4 est dédiée à l'étude des effets de taille et de courbure (Gibbs-Thomson), avec l'examen particulier de quelques géométries simples.

6.1.1. Description thermodynamique d'une surface

Nous rappelons ici la notion de grandeur d'excès et le modèle de description thermodynamique de surfaces proposé par Gibbs. Pour ce faire, nous considérons un système thermodynamique biphasé constitué de deux phases homogènes séparées par une zone d'interface au sein de laquelle les propriétés physiques évoluent depuis celles de la phase I jusqu'à celles de la phase II. Par souci de simplification, nous ne considérons à ce stade que le cas d'une interface plane. Donc, à l'équilibre thermodynamique, seules les variables thermodynamiques extensives sont susceptibles de varier dans la zone d'interface, les variables intensives étant les mêmes dans les deux phases.

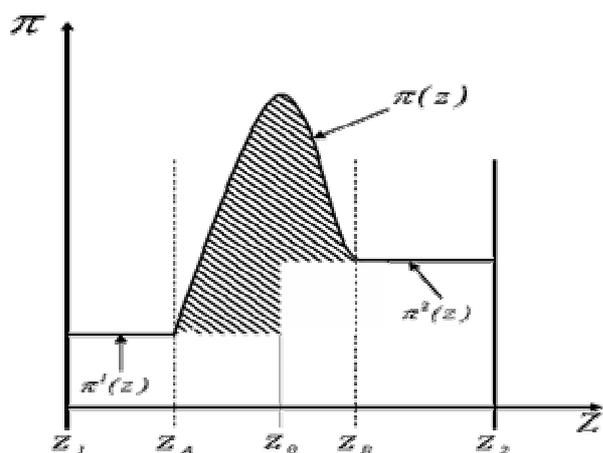


Figure 6.1 : Profil de la densité de la grandeur extensive $\pi(x)$ dans un système constitué de deux phases I et II.

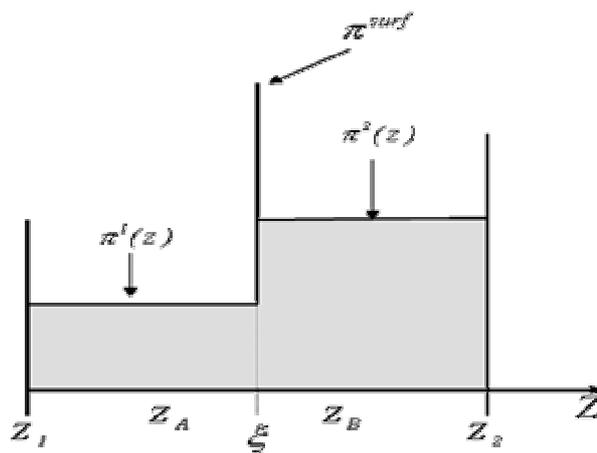


Figure 6.2 : Modèle de surface de Gibbs correspondant à la variable $\pi(x)$ représenté dans la figure 6.1.

Considérons le profil d'une variable extensive Π depuis une phase I jusqu'à la phase II à travers une zone d'interface comme montré dans la figure 6.1. On notera que la zone d'interface n'est pas

homogène et, par conséquent, ne peut pas être décrite comme une vraie phase au sens thermodynamique du terme. On peut néanmoins définir la grandeur extensive du système (de volume $A(Z_2 - Z_1)$ où A est l'aire de l'interface, et d'épaisseur $Z_2 - Z_1$) à partir des densités des deux grandeurs extensives π^I et π^{II} des deux phases I et II, en définissant par Π^{surf} la contribution de la zone interfaciale de largeur $z_B - z_A$:

$$\Pi^{sys} = \int_{Z_1}^{Z_2} \pi^{sys} dV^{sys} = A \left[\int_{Z_1}^{z_A} \pi^I dz + \int_{z_B}^{Z_2} \pi^{II} dz \right] + \Pi^{surf}$$

$$\text{avec : } \Pi^{surf} = \int_{z_A}^{z_B} \pi(z) dz$$

Compte tenu des propriétés d'homogénéité des deux phases volumiques I et II, on peut définir une grandeur d'excès de surface (ex. : nombre de particules, entropie, volume, masse ...) comme suit :

$$\Pi^{surf} = A \int_{Z_1}^{Z_2} \pi^{sys} dz - \pi^I A(z_A - Z_1) - \pi^{II} A(Z_2 - z_B) \equiv \int_{Z_1}^{Z_2} \pi^{sys} dz - \pi^I V^I - \pi^{II} V^{II} \quad (6.1)$$

Gibbs a proposé de modéliser le système phase I /zone d'interface /phase II en définissant une surface (dite de Gibbs) à laquelle est attribuée l'intégralité de la grandeur d'excès d'interface (figure 6.2). En d'autres termes, la zone d'interface est réduite dans le modèle à un plan mathématique localisé à la côte $z = \xi$. La grandeur d'excès devient alors :

$$\Pi^{surf} = A \int_{Z_1}^{Z_2} \pi^{sys} dz - \pi^I A(\xi - Z_1) - \pi^{II} A(Z_2 - \xi) \quad (6.2)$$

Les grandeurs d'excès ainsi définies dépendent dans une large mesure de la position de la surface de Gibbs, qui doit être choisie par une convention physique et non pas géométrique. Malgré cet inconvénient, le modèle de Gibbs permet de conduire à des formulations thermodynamiques exactes sans avoir besoin de décrire en détail la couche d'interface. Le tableau 6.1 contient les grandeurs thermodynamiques d'excès (modèle de Gibbs) dont nous ferons usage par la suite. Ces équations décrivent aussi bien des surfaces fluides que des surfaces de solides indéformables.

	Forme de Euler	Forme différentielle
Energie libre de surface	$F^{surf} = \gamma A + \sum_i \mu_i N_i^{surf}$	$dF^{surf} = \gamma dA + \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$
Enthalpie libre de surface	$G^{surf} = \sum_i \mu_i N_i^{surf}$	$dG^{surf} = \sum_i \mu_i dN_i^{surf}$
Grand potentiel de surface	$\Omega^{surf} = \gamma A$	$d\Omega^{surf} = \gamma dA$

Tableau 6.1 : Modèle de Gibbs pour l'énergie libre, l'enthalpie libre et le grand potentiel d'excès de surface.

On note μ_i et N_i^{surf} respectivement le potentiel chimique et le nombre de particules du composant i . γ représente le travail de création de surface par unité d'aire, on l'appelle également tension de surface.

Nous rappelons que le travail mécanique dû à l'augmentation de volume d'un système composé de deux phases volumiques séparées par une interface plane, peut s'écrire :

$$dW^{sys} = -PdV^{sys} = -P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \gamma dA \quad (6.3)$$

ou encore, en intégrant à P (pression) et γ constants :

$$-PV^{sys} = -P^I V^I - P^{II} V^{II} + \gamma A \quad (6.4)$$

On voit alors que γA est la grandeur d'excès du grand potentiel Ω ($\Omega = -PV$) et que γdA représente la grandeur d'excès du travail élémentaire contre les forces de pression volumiques (travail de création de la surface).

6.1.2. Energie libre d'un système multi phases

Nous allons considérer un système composé de deux phases volumiques séparées par une interface. On supposera qu'il s'agit de deux phases d'une même substance pure (ex. : phases liquide et solide). On peut alors choisir la position de la surface de Gibbs de façon à satisfaire $N^{surf} = 0$. L'énergie libre d'excès de surface s'écrit alors : $F^{surf} = \gamma A$, et γ peut être identifié à la densité d'énergie libre de surface.

Dans le cadre de la théorie d'interfaces de Gibbs, l'énergie libre du système est donnée par :

$$F^{sys} = F^I + F^{II} + \gamma A \quad (6.5)$$

avec :

$$F^i = -P_i V_i + \rho_i V_i \mu_i \quad i = I, II \quad (6.6)$$

où ρ_i représente la masse volumique de la phase i et μ_i le potentiel chimique par unité de masse.

Nous rappelons que dans un système thermodynamique simple, les variations de pression, température et potentiel chimique ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par la relation de Gibbs-Duhem que nous avons déjà introduit au chapitre 5 :

$$d\mu^i = -s_i dT + \frac{1}{\rho_i} dP \quad i = I, II \quad (6.7)$$

ou encore :

$$\mu_i(T, P) = \mu_{io}(T_o, P_o) - \int_{T_o}^T s_i dT + \int_{P_o}^P \frac{1}{\rho_i} dP \quad i = I, II \quad (6.8)$$

où T représente la température et s_i est la densité d'entropie de la phase i . L'indice o désigne l'état de référence. En supposant s_i et ρ_i constantes dans les plages de température $[T_o, T]$ et de pression $[P_o, P]$ considérées, on obtient :

$$\mu_i(T, P) = \mu_{io}(T_o, P_o) - s_i(T - T_o) + \frac{1}{\rho_i}(P - P_o) \quad i = I, II \quad (6.9)$$

et donc :

$$F^i(T, P) = \rho_i V_i \left(\mu_{io} - \frac{1}{\rho_i} P_o \right) - \rho_i V_i s_i (T - T_o) = \rho_i V_i f_{io} - \rho_i V_i s_i (T - T_o) \quad i = I, II \quad (6.10)$$

où f_{io} est la densité d'énergie libre à l'état de référence. Par la suite, on considère que l'état de référence est un état d'équilibre thermodynamique entre les deux phases en absence de tout effet de surface. Ceci implique l'égalité de température, de potentiel chimique et de pression. On aura donc : $f_{Io} - f_{IIo} = 0$.

Compte tenu des équations 6.10 et 6.5, on peut écrire :

$$F^{sys} = \rho_I V_I f_{Io} + \rho_{II} V_{II} f_{IIo} - \rho_I V_I s_I (T - T_o) - \rho_{II} V_{II} s_{II} (T - T_o) + \gamma A \quad (6.11)$$

et pour un système à n phases :

$$F^{sys} = \sum_{i=1}^n \rho_i V_i f_{io} - \sum_{i=1}^n \rho_i V_i s_i (T - T_o) + \sum_{i,j=1 \dots n} \gamma_{ij} A_{ij} \quad (6.12)$$

6.1.3. Phénomène de fusion de surface ou de pré fusion

On a observé depuis fort longtemps qu'il pourrait exister des films liquides à la surface d'un solide à des températures très inférieures à celles de son point de fusion. Les premières observations on été faites par Tammann en 1910 [71], le phénomène ayant été mis en évidence sur une très grande variété de matériaux depuis (cf. [72-74]). Par exemple, les techniques de porosimétrie par DSC (thermo porosimétrie) corrigent le volume d'eau impliqué dans le changement de phase liquide-solide en tenant compte de l'existence d'un film à la surface de la matrice poreuse qui reste à l'état liquide lors des cycles de fusion/cristallisation (cf. [75-80]). Au cours des dix dernières années, un grand nombre de travaux de recherche relatifs à ce phénomène ont été effectués dans le domaine de la géophysique (cf. [81-84]) car les conséquences environnementales peuvent être importantes. Nous allons voir ici que le phénomène de pré fusion est la conséquence des propriétés des surfaces et des effets de taille finie sur l'énergie de surface. La fusion des joints de grains et la fusion à l'interface entre deux solides sont des phénomènes analogues.

Considérons un processus thermodynamique au cours duquel un nombre fini de couches d'un solide deviennent liquides (Figure 6.3). On note d l'épaisseur de l'ensemble de couches liquides.

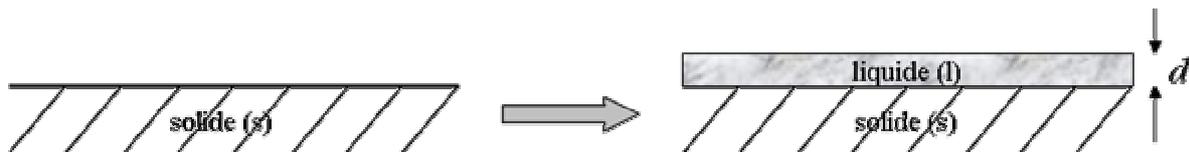


Figure 6.3 : Fusion d'un nombre fini de couches d'un solide.

D'après 6.12, l'énergie libre du système à $d = 0$ s'écrit :

$$F^{sys}(d=0) = \rho_w V_w f_{w0} + \rho_s V_s f_{s0} - \rho_w V_w s_w (T - T_o) - \rho_s V_s s_s (T - T_o) + \gamma_{sw} A \quad (6.13)$$

et à $d > 0$ et $T \neq T_o$:

$$F^{sys}(d) = \rho_w V_w' f_{w0} + \rho_s V_s' f_{s0} + \rho_l V_l' f_{l0} - \rho_w V_w' s_w (T - T_o) - \rho_s V_s' s_s (T - T_o) - \rho_l V_l' s_l (T - T_o) + \gamma_{sl} A + \gamma_{wl} A \quad (6.14)$$

où les indices s , l et w désignent les phases solide, liquide et vapeur. La variation d'énergie libre du processus de transformation considéré est donc :

$$\Delta F(d) \equiv F(d) - F(0) = \rho_w \Delta V_w f_{w0} + \rho_s \Delta V_s f_{s0} + \rho_l \Delta V_l f_{l0} - \rho_w \Delta V_w s_w (T - T_o) - \rho_s \Delta V_s s_s (T - T_o) - \rho_l \Delta V_l s_l (T - T_o) + \gamma_{sl} A + \gamma_{wl} A - \gamma_{ws} A \quad (6.15)$$

où $\Delta V_i = V_i' - V_i$ ($i = w, s, l$). Sachant que (principe de conservation de la masse) :

$$\rho_w V_w' + \rho_s V_s' + \rho_l V_l' = \rho_w V_w + \rho_s V_s \Rightarrow \rho_l \Delta V_l = -\rho_w \Delta V_w - \rho_s \Delta V_s \quad (6.16)$$

l'équation (15) dévient :

$$\Delta F(d) = \rho_w \Delta V_w (f_{w0} - f_{l0}) + \rho_s \Delta V_s (f_{s0} - f_{l0}) - \rho_w \Delta V_w (s_w - s_l)(T - T_o) - \rho_s \Delta V_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \gamma_{sl} A + \gamma_{wl} A - \gamma_{ws} A$$

ou encore :

$$\Delta F(d) = -\rho_w \Delta V_w (s_w - s_l)(T - T_o) - \rho_s \Delta V_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \gamma_{sl} A + \gamma_{wl} A - \gamma_{ws} A \quad (6.17)$$

pour un état de référence vérifiant $f_{w0} = f_{s0} = f_{l0}$.

Le terme $\Delta F^{surf} = (\gamma_{sl} + \gamma_{wl} - \gamma_{ws})A = \Delta\gamma A$ représente la variation d'énergie libre induite par la disparition de la surface solide au bénéfice d'une surface liquide et d'une interface solide/liquide. Le paramètre $\Delta\gamma = \gamma_{sl} + \gamma_{wl} - \gamma_{ws}$ est le facteur d'étalement introduit par De Gennes [85]. Cette expression $\Delta F^{surf} = \Delta\gamma A$ ne tient compte que des interactions chimiques en termes de liaisons coupées proches voisins. Si on considère les effets de taille finie, le calcul du travail de création de surface doit également tenir compte des interactions à plus longue distance dues aux forces de Van der Waals et/ou de Coulomb. La variation d'énergie libre ΔF^{surf} s'écrit alors (cf. [86]) :

$$\Delta F^{surf}(d) = \Delta\gamma f(d)A \quad (6.18)$$

où $f(d)$ est une fonction qui s'annule à $d = 0$ et qui tends vers l'unité quand $d \rightarrow \infty$. Elle décrit l'influence de l'effet de taille. Sa forme dépend de la nature des forces mises en jeu (cf. [85, 86, 87]) : pour des forces de Van der Waals, $f(d) \propto d^{-\alpha}$ (avec $\alpha = 2,3$ respectivement pour des forces de dispersions non retardés et retardés [81]) ; pour des forces de Coulomb, $f(d) \propto \exp(-\alpha d)$. La variation d'énergie libre du processus de transformation considéré s'écrit alors :

$$\Delta F(d) = -\rho_w \Delta V_w (s_w - s_l)(T - T_o) - \rho_s \Delta V_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \Delta\gamma f(d)A \quad (6.19)$$

A l'équilibre thermodynamique l'énergie libre du système doit être minimale et donc : $\partial \Delta F(d) / \partial d = 0$.

En dérivant l'équation 6.19 par rapport à d et en égalisant le résultat à zéro, on obtient :

$$0 = -\rho_w \frac{\partial \Delta V_w}{\partial d} (s_w - s_l)(T - T_o) - \rho_s \frac{\partial \Delta V_s}{\partial d} (s_s - s_l)(T - T_o) + \Delta \gamma \frac{\partial f(d)}{\partial d} A \quad (6.20)$$

Notez que dans le cas d'interfaces planes A est une constante. Par ailleurs, $\partial \Delta V_s / \partial d = -A$ et on peut considérer que $\partial \Delta V_w / \partial d \approx 0$. L'équation ci-dessus devient :

$$0 = \rho_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \Delta \gamma \frac{\partial f(d)}{\partial d} \quad (6.21)$$

Sachant que $(s_s - s_l) = -\Delta h_f / T_o$ (voire chapitre 5, section 5.2.2), où Δh_f représente l'enthalpie de fusion, on obtient :

$$(T - T_o) = \frac{\Delta \gamma T_o}{\rho_s \Delta h_f} \frac{\partial f(d)}{\partial d} \quad (6.22)$$

Puisque $\partial f(d) / \partial d > 0$, un avancement de la fusion aura lieu si $\Delta \gamma = \gamma_{sl} + \gamma_{wl} - \gamma_{ws} < 0$. Autrement dit, un film liquide apparaîtra à la surface du solide à $T < T_o$. Comme nous le verrons plus tard, $\partial f(d) / \partial d$ devient presque nulle dès que l'épaisseur de la couche liquide dépasse celui de quelques couches moléculaires. C'est pourquoi le phénomène de pré fusion est difficilement observable.

Si au lieu de la vapeur, w désigne un solide inerte (substrat) en contact avec le matériau à changement de phase, la rugosité de la surface du substrat tendra à amplifier le phénomène de surfusion. En effet, l'augmentation de l'aire de l'interface substrat/solide ou substrat/liquide se traduira par une augmentation des coefficients γ_{wl} et γ_{ws} :

$$\gamma_{wl} \rightarrow \gamma_{wl} \left(1 + \frac{\delta A}{A}\right) \quad \text{et} \quad \gamma_{ws} \rightarrow \gamma_{ws} \left(1 + \frac{\delta A}{A}\right) \quad (6.23)$$

tandis que γ_{sl} ne sera pas modifié (l'interface solide/liquide restera une surface lisse [72]). Le coefficient d'étalement $\Delta \gamma$ devient alors :

$$\Delta \gamma \leftarrow \Delta \gamma + \delta \gamma \quad \text{avec} \quad \delta \gamma = (\gamma_{wl} - \gamma_{ws}) \frac{\delta A}{A} \quad (6.24)$$

Comme $\gamma_{ws} > \gamma_{wl}$, $\delta \gamma < 0$ et $\Delta \gamma$ diminue. Pour une analyse rigoureuse des effets de la rugosité du substrat on peut se référer à [86; 88]).

6.1.4. Effets de taille et de courbure

L'abaissement du point de fusion de petites particules immergées au sein d'un liquide a été observé en premier par Gibbs. Cet abaissement résulte de la contribution de l'énergie de surface à l'enthalpie libre qui dépend fortement de la courbure de l'interface (effet Gibbs-Thomson). La littérature concernant l'effet Gibbs-Thomson est extrêmement abondante, notamment dans le domaine des milieux poreux où les phénomènes interfaciaux peuvent modifier significativement les conditions thermodynamiques de la transition liquide/solide. L'effet Gibbs-Thomson est par exemple à

la base des méthodes de thermoporosimétrie [89-94] qui permettent de déterminer la distribution des tailles des pores d'échantillons poreux à partir d'expériences DSC standard.

Considérons maintenant le processus thermodynamique schématisé dans la figure 6.4 : la fusion d'une substance pure à l'état solide (s) se trouvant initialement en contact avec sa phase vapeur ou une phase inerte (w). Le système ne diffère du précédent (figure 6.3) que par la géométrie des surfaces/interfaces : elles ne sont plus planes, mais incurvées.

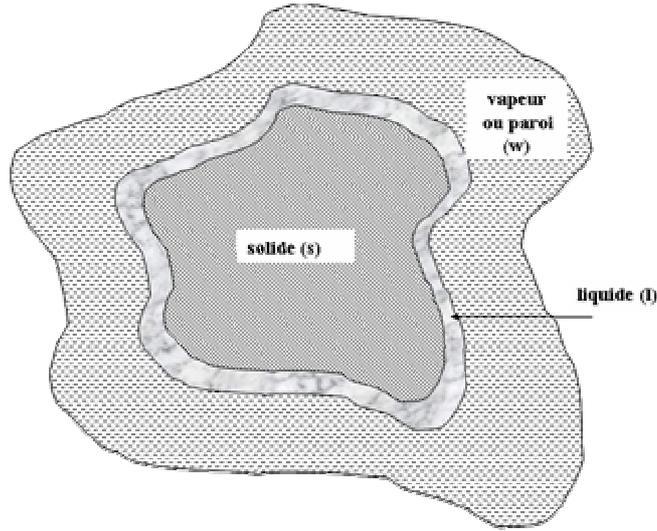


Figure 6.4 : Fusion d'un solide dans une cavité ou en contact avec sa vapeur.

Comme précédemment, l'énergie libre du système peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 F^{\text{sys}} = & \rho_w V_w f_{w0} + \rho_s V_s f_{s0} + \rho_l V_l f_{l0} \\
 & - \rho_w V_w s_w (T - T_o) - \rho_s V_s s_s (T - T_o) - \rho_l V_l s_l (T - T_o) \\
 & + \gamma_{wl} A_{wl} + \gamma_{sl} A_{sl} - \Delta\gamma f(d) A_{wl}
 \end{aligned} \tag{6.25}$$

On notera que les coefficients γ_{ij} ($i, j = w, s, l$) dans cette équation sont issus des intégrales de surface:

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{A_{ij}} \iint_{A_{ij}} \gamma_{ij}(r) dA(r) \tag{6.26}$$

où r désigne un point quelconque sur la surface A_{ij} . Par ailleurs, la fonction f , qui tient compte des forces de Van der Waals et/ou de Coulomb entre interfaces proches, dépend cette fois-ci de $d \equiv V_{so} - V_s$, où V_{so} représente le volume initial de la phase solide. On notera que cette fonction doit vérifier $f(d = 0) = 1$ et $f(d = V_{so}) = 0$.

Le principe de conservation de la masse impose que :

$$\rho_w V_w + \rho_s V_s + \rho_l V_l = \rho_w V_{w0} + \rho_s V_{s0} \tag{6.27}$$

où V_{wo} et V_{so} représentent, respectivement, le volume de la phase vapeur (voire substrat) et le volume de la phase cristalline avant toute transformation. L'équation (6.25) devient alors :

$$F^{sys} = \rho_w V_w (f_{wo} - f_{lo}) + \rho_s V_s (f_{so} - f_{lo}) + (\rho_w V_{wo} + \rho_w V_{so}) [f_{lo} - s_l (T - T_o)] - \rho_w V_w (s_w - s_l)(T - T_o) - \rho_s V_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \gamma_{wl} A_{wl} + \gamma_{sl} A_{sl} + \Delta\gamma f(d) A_{wl} \quad (6.28)$$

Pour un état de référence vérifiant $f_{wo} = f_{so} = f_{lo}$ et des variations négligeables de V_w au cours de la transformation, la dérivée par rapport au volume de la phase cristalline de F^{sys} est :

$$\frac{\partial F^{sys}}{\partial V_s} = -\rho_s (s_s - s_l)(T - T_o) + \gamma_{sl} \frac{\partial A_{sl}}{\partial V_s} - \Delta\gamma \frac{\partial f(d)}{\partial V_s} A_{wl} \quad (6.29)$$

A l'équilibre ($\partial F^{sys} / \partial V_s = 0$), on a donc :

$$(T - T_o) = -\frac{T_o}{\rho_s \Delta h_f} \left(\gamma_{sl} \frac{\partial A_{sl}}{\partial V_s} - \Delta\gamma \frac{\partial f(d)}{\partial V_s} A_{wl} \right) \quad (6.30)$$

Sachant que $\partial A_{sl} / \partial V_s > 0$ et $\partial f / \partial V_s > 0$, la température de fusion sera abaissée si $\Delta\gamma \leq 0$. Pour $\Delta\gamma = 0$ on retrouve une des écritures classiques de l'équation de Gibbs-Thompson. Il est aisé de montrer que $\partial A_{sl} / \partial V_s = 2/R$ pour des géométries sphériques et $\partial A_{sl} / \partial V_s = 1/R$ pour des géométries cylindriques (R = rayon de la sphère ou du cylindre).

Nous avons limité notre présentation de l'effet Gibbs-Thomson à des corps purs et à des cas où des approximations d'ordre 1 des potentiels chimiques et des développements des surfaces restent valables. Pour des traitements plus sophistiqués on peut consulter [89-94].

6.2. EFFET DES IMPURETES DISSOUTES ET DU DESORDRE CRISTALLIN INTERNE SUR LA TEMPERATURE DE FUSION

Nous étudions ici l'influence des impuretés dissoutes et du désordre cristallin interne sur la température de fusion à partir de quelques modèles phénoménologiques simples reposant, comme précédemment, dans la thermodynamique de l'équilibre.

6.2.1. Effets des impuretés

Les diagrammes de phases présentés aux chapitres précédents ont, bien sûr, traduit l'influence des solubilisations sur la température d'équilibre. Si on s'intéresse au cas particulier d'une phase presque pure (solvant) contenant une quantité faible de solutés que l'on qualifiera d'impuretés, on peut simplifier l'expression de l'équilibre thermodynamique.

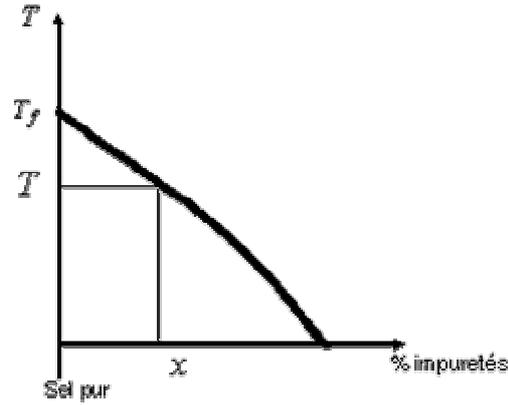


Figure 6.5 : Diagramme de phase sel fondu/impureté

Si nous faisons l'hypothèse d'une solution liquide idéale en équilibre avec le solvant cristallisé pur, on peut écrire les potentiels chimiques des deux phases :

$$\begin{cases} \mu_l = \mu_l^+ + \mathfrak{R}T \ln(1-x) \\ \mu_s = \mu_s^+ \end{cases} \quad (6.31)$$

où x est la fraction totale (osmolarité) de toutes les impuretés et où les potentiels chimiques du solvant pur dans les deux phases sont μ_l^+ et μ_s^+ .

En supposant les deux phases en équilibre thermique et mécanique, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité de leurs potentiels chimiques :

$$\mu_s^+ = \mu_l^+ + \mathfrak{R}T \ln(1-x) \quad (6.32)$$

si la solution est diluée T est proche de la température de fusion du corps pur T_f et on pourra déduire à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\mu_s^+ - \mu_l^+ = \Delta h_f \left(\frac{T - T_f}{T_f} \right)$$

où Δh_f est la chaleur latente de fusion du corps pur.

En remplaçant cette expression dans (6.31), on obtient la loi de Raoult de la cryoscopie :

$$\ln(1-x) = -\frac{\Delta h_f}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (6.33)$$

qui relie la fraction molaire d'impuretés dans la phase liquide à la température. En supposant $x \ll 1$, on peut simplifier l'expression précédente :

$$x = \frac{\Delta h_f}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta h_f}{\mathfrak{R}} \left(\frac{T_f - T}{TT_f} \right) \quad (6.34)$$

qui est souvent approchée par :

$$x = \frac{\Delta h_f}{\mathfrak{R}T_f^2} (T_f - T) \quad (6.35)$$

Cette expression montre bien que pour $x > 0$, $T < T_f$. L'effet des impuretés se traduit donc par un abaissement de la température d'équilibre liquide solide. Le diagramme de phase de la figure 6.5 indique aussi une fusion progressive du sel de la température basse de départ jusqu'à T .

6.2.2. Effets du désordre cristallin interne

L'état cristallin est une distribution ordonnée de molécules, atomes ou ions dans l'espace caractérisée par une structure périodique. Néanmoins, cette répétition infinie et non perturbée des éléments de la structure du cristal n'est la représentation que d'un hypothétique cristal idéal. Les structures des cristaux réels contiennent des imperfections qui sont appelés défauts de structure ou défauts de réseau. Dans le cas des cristaux ioniques, deux groupes principaux de défauts peuvent être distingués (cf. [96]) :

(1) Les défauts issus de processus thermodynamiques irréversibles qui peuvent être classés dans trois groupes selon leur dimension :

- Les défauts macroscopiques qui ont des dimensions n'excédant pas 10^{-3} cm et qui sont matérialisés par des fissures, des cassures et des espaces vides.
- Les défauts microscopiques qui ont des dimensions comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} cm et qui ont des morphologies semblables à celles des défauts macroscopiques.
- Les défauts submicroscopiques dont les dimensions sont inférieurs à 10^{-5} cm. Ils sont la conséquence de déviations (1-2°) accidentelles des lignes d'atomes.

Les dislocations sont l'un de ces types de défauts. Il s'agit d'une perturbation du réseau périodique du cristal survenant le long d'une même ligne d'atomes ou d'ions. Le terme de dislocation a été introduit dans le but d'expliquer les mécanismes des déformations plastiques des solides et en particulier les métaux. De nombreuses études ont montré que la présence de dislocations avait une influence significative sur les cinétiques de croissance cristalline et sur de nombreuses propriétés thermophysiques (conductivité électrique, thermique, ...).

Les défauts dits de surface appartiennent aussi aux défauts issus de processus irréversibles. Les matériaux cristallins se présentent rarement comme un unique cristal, mais sont constitués de cristaux (grains) interconnectés et orientés aléatoirement. Les frontières entre grains voisins constituent des cassures dans la continuité de la structure périodique du réseau cristallin.

(2) Les défauts issus de processus thermodynamiques réversibles dont la concentration dans le réseau cristallin dépend de la température et de la pression et peut varier en fonction des conditions extérieures. On appelle défauts ponctuels toute perturbation d'un cristal que l'on peut localiser dans un volume de l'ordre du volume atomique. Il est ainsi facile d'imaginer les divers types de défauts ponctuels :

- une lacune dans le réseau ;
- une impureté substitutionnelle ou interstitielle (dans le cas des solutions solides) ;

- dans le cas des composés ioniques¹², un cation (défaut de Frenkel) ou un anion (défaut anti-Frenkel) dans une position interstitielle ;
- un nombre équivalent de lacunes de paires de cation et d'anion (défaut de Schottky) pour un composé ionique ;
- un nombre équivalent de cations et d'anions situés dans des positions interstitielles (défaut anti-Schottky).

Il est possible de décrire d'un point de vue thermodynamique l'influence de la présence de défauts ponctuels sur l'équilibre solide/liquide du matériau considéré [96-97]. Supposons connus l'énergie de formation et le volume d'un défaut, $\Delta U_{formation}$ et $\Delta V_{formation}$ (en considérant que le volume du cristal reste inchangé en présence de défauts $\Delta V_{formation} \approx 0$), on en déduit alors son enthalpie de formation $\Delta H_{formation}$ (grandeur toujours positive) :

$$\Delta H_{formation} = \Delta U_{formation} + P\Delta V_{formation} = \Delta U_{formation} \quad (6.36)$$

P étant la pression.

Dans ces conditions la modification d'enthalpie libre d'un cristal causé par la formation d'un défaut s'écrit :

$$\Delta G_{formation} = \Delta F_{formation} = \Delta H_{formation} - T\Delta S_{formation} \quad (6.37)$$

où $\Delta S_{formation}$ est la variation d'entropie du cristal lors de l'introduction du défaut. Cette entropie peut se décomposer en deux termes, l'un dit entropie de configuration (ici on peut parler d'entropie de mélange puisque aucune force d'interaction n'est prise en compte) ΔS_c (grandeur toujours négative) liée à la multiplicité des façons de disposer les défauts dans le réseau cristallin, l'autre dit entropie de formation ΔS_f (dont le signe varie mais son poids relatif est faible devant celui de $\Delta H_{formation}$ et ΔS_c) liée au changement des modes de vibration du réseau par la présence des défauts.

Pour les défauts ponctuels, il est possible de tenir un raisonnement thermodynamique analogue à celui fait pour la dissolution d'impureté. Si l'on considère un cristal contenant N sites atomiques et n défauts ponctuels, il est possible d'évaluer le nombre total de façons de répartir ces n défauts et les $(N-n)$ atomes sur les N sites disponibles. Cela revient à calculer le nombre total de combinaisons sans répétition de N objets pris n à n :

$$\Omega = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (6.38)$$

En utilisant la simplification de Stirling¹³, l'entropie de configuration de ce système est alors donné par :

¹² Notons que dans le cas de défauts ponctuels faisant intervenir des ions, on se placera uniquement dans le cas où le système se trouve en proportion stoechiométrique.

¹³ Si $N \gg n$, la simplification de Stirling aboutit à : $\ln x! = x \ln x - x$

$$S_c = k_b \ln \Omega = -\mathcal{R}N [c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)] \quad (6.39)$$

où $c = n/N$ est la concentration de défauts.

Ainsi la variation d'enthalpie libre du solide associée à ces n défauts est alors donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G_{formation} = c(\Delta H_{formation} - T\Delta S_f) + \mathcal{R}T [c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)] \quad (6.40)$$

Compte tenu du signe et du poids relatif de chacun des termes, $\Delta G_{formation} < 0$ pour de très faibles concentrations (<0.2%) et positif au-dessus.

L'équilibre thermodynamique peut s'écrire :

$$\Delta G^* = 0 \quad (6.41)$$

avec $\Delta G^* = \Delta G - \Delta G_{formation}$, où ΔG est la différence d'enthalpie libre entre le liquide (corps pur) et le solide (corps pur). L'enthalpie libre de corps i est donnée par $G^i = \rho_i V_i \mu_i$ $i = I, II$. Il est donc possible d'exprimer ΔG en terme de température grâce à l'expression de Gibbs-Helmoltz :

$$\Delta G = -\rho_s V_s (\mu_s^+ - \mu_l^+) = -\rho_s V_s \Delta h_f \left(\frac{T - T_f}{T_f} \right) \quad (6.42)$$

Compte tenu des signes de chacun des membres de l'expression de la condition d'équilibre, on peut donc observer un avancement de fusion $T < T_f$ pour des concentrations de défauts supérieurs à quelques dixièmes de pourcent.

Ainsi d'un point de vue thermodynamique la dilution d'une fraction molaire x d'impuretés ou la présence de n défauts ponctuels parmi N sites atomiques ont la même conséquence sur l'équilibre thermodynamique du matériau en masse.

Notons toutefois que ce raisonnement n'est valable que quand le nombre défauts est faible devant le nombre de sites disponibles dans le réseau, on parle là aussi d'un point de vue thermodynamique d'une solution idéale. Par le passé il était reconnu qu'un cristal contenant jusqu'à environ 1% de défauts pouvait être considéré comme une solution très diluée. Néanmoins maintenant il est admis que quand la concentration en défaut est supérieure à 0.1%, les interactions entre eux et les interactions entre les ions et les défauts doivent être pris en compte. Ces interactions aboutissent à la formation de moins de défaut mais à des amas de défauts plus grands, appelés défauts étendus (nous ne rentrerons pas dans ces considérations dans ce document). Pour ces raisons, l'analyse qualitative et les conclusions présentés dans cette section ne peuvent s'appliquer que dans des cas où la concentration en défauts n'excèdent pas quelques dixièmes de pourcent.

6.3. ETUDE DU POIDS RELATIF DE CHACUN DES PHENOMENES INDUISANT L'AVANCEMENT DE FUSION

Maintenant que chacun des phénomènes pouvant entraîner un abaissement de la température de fusion a été décrit, nous allons les coupler pour évaluer leur poids relatif dans des géométries simples. Compte tenu du fait que, pour des très faibles concentrations, les impuretés et les défauts cristallins ponctuels ont des effets semblables sur l'avancement de la fusion, nous ne gardons que l'effet des impuretés par la suite.

On revient sur le processus thermodynamique schématisé dans la figure 6.4. En ajoutant sur l'équation 6.28 l'effet des impuretés dissoutes dans la phase liquide, l'énergie libre devient :

$$F^{sys} = \rho_w V_w (f_{wo} - f_{lo}) + \rho_s V_s (f_{so} - f_{lo}) + (\rho_w V_{wo} + \rho_w V_{so}) [f_{lo} - s_l (T - T_o)] \\ - \rho_s V_s \mathfrak{R} T \ln(1 - x) - \rho_w V_w (s_w - s_l) (T - T_o) - \rho_s V_s (s_s - s_l) (T - T_o) \\ + \gamma_{wl} A_{wl} + \gamma_{sl} A_{sl} + \Delta \gamma f(d) A_{wl}$$

et donc à l'équilibre :

$$0 = \rho_s \frac{\Delta h_f}{T_0} (T - T_0) - \rho_s \mathfrak{R} T \ln(1 - x) + \gamma_{sl} \frac{\partial A_{sl}}{\partial V_s} - \Delta \gamma \frac{\partial f(d)}{\partial V_s} A_{wl}$$

où l'on constate que la variation de la température d'équilibre est la somme des variations induites par chacun des trois phénomènes considérés. Dans le tableau 6.2 sont données les expressions de la température d'équilibre solide→liquide pour trois géométries simples :

- Un pore sphérique de rayon extérieur R_0 . On suppose que la fusion commence à l'interface sel solide/graphite et se propage de manière concentrique, la position du front de fusion est notée R .
- Un pore cylindrique de rayon extérieur R_0 et de longueur L . Là encore, on suppose que la fusion commence à l'interface sel solide/graphite et se propage de manière concentrique, la position du front de fusion est notée R .
- Deux plans parallèles de graphite de longueur L et de largeur l . On suppose que la fusion commence au niveau de la paroi de graphite puis elle se propage vers le centre. La demi épaisseur de sel est R_0 et l'interface solide/liquide est située à la coordonnée R .

Dans les trois cas, on a considéré des forces d'interactions entre interfaces proches dont le potentiel a la forme suivante :

$$f(d) = \exp\left(\frac{-d}{\sigma}\right) \tag{6.43}$$

où d est l'épaisseur du film liquide et σ est une constante de l'ordre de la taille d'une molécule . Notons que parler de film liquide implique que $d \gg \sigma$. La fonction $f(d)$ vaut 0 quand le pore est entièrement rempli de liquide et 1 lorsque seule la phase solide est présente.

Des études de fusion/solidification sur des géométries aussi simples ont déjà été proposés par le passé sur d'autres matériaux (cf. [98, 99]). Des géométries plus complexes ont été traités dans cf. [100, 101].

Le tableau 6.2 permet de vérifier que l'effet des impuretés dissoutes ne dépend pas de la géométrie choisie. Il permet aussi de constater que l'effet de courbure de l'interface solide-liquide est deux fois plus important dans la géométrie sphérique que dans celle cylindrique, aucun effet de ce type n'intervient dans la géométrie plane. Enfin, les effets engendrés par les forces d'interactions moléculaires à courtes distances sont du même ordre de grandeur dans les trois cas.

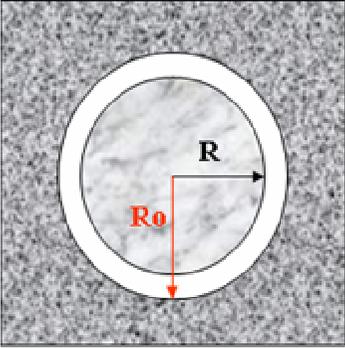
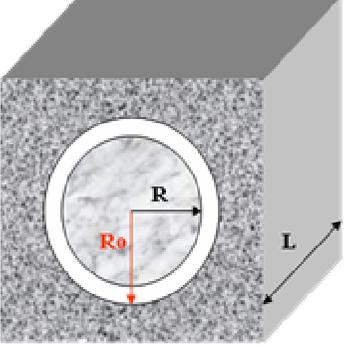
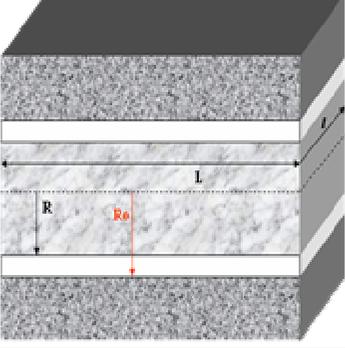
Géométrie	Données géométriques	Expression de la condition d'équilibre
	$V_l = 4/3 \pi (R_0^3 - R^3) \quad dV_l = -4\pi R^2 dR$ $V_s = 4/3 \pi R^3 \quad dV_s = 4\pi R^2 dR$ $A_{sl} = 4\pi R^2 \quad dA_{sl} = 8\pi R dR$ $A_{lw} = 4\pi R_0^2 \quad dA_{lw} = 0$	$T = T_0 - \frac{T_0}{\Delta h_f} \left[-\Re T \ln(1-x) + \frac{2\gamma_{sl}}{\rho_s R} + \frac{\Delta\gamma}{\rho_s} \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{R-R_0}{\sigma} \right) \right]$
	$V_l = \pi L (R_0^2 - R^2) \quad dV_l = -2\pi L R^2 dR$ $V_s = \pi L R^2 \quad dV_s = 2\pi L R dR$ $A_{sl} = 2\pi L R \quad dA_{sl} = 2\pi L dR$ $A_{lw} = 2\pi L R_0 \quad dA_{lw} = 0$	$T = T_0 - \frac{T_0}{\Delta h_f} \left[-\Re T \ln(1-x) + \frac{\gamma_{sl}}{d_s R} + \frac{\Delta\gamma}{d_s} \left(\frac{R_0}{R} \right) \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{R-R_0}{\sigma} \right) \right]$
	$V_l = L l (R_0 - R) \quad dV_l = -L l dR$ $V_s = L l R \quad dV_s = L l dR$ $A_{sl} = L l \quad dA_{sl} = 0$ $A_{lw} = L l \quad dA_{lw} = 0$	$T = T_0 - \frac{T_0}{\Delta h_f} \left[-\Re T \ln(1-x) + \frac{\Delta\gamma}{d_s} \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{R-R_0}{\sigma} \right) \right]$

Tableau 6.2: Expression de la température d'équilibre pour chacune des géométries considérées

Les valeurs des paramètres physiques et géométriques utilisées dans l'analyse qui va suivre sont répertoriées dans le tableau suivant :

Paramètres	Valeur	Unité	Commentaires
$T_f = T_0$	252.6	°C	Température de fusion du LiNO_3 , les propriétés thermophysiques des matériaux qui sont mentionnées par la suite sont celles de ce sel.
Δh_f	24840	J/mol	Cette valeur correspond à une enthalpie de changement de phase de 360 J/g.
ρ_s	25623	mol/m ³	calculée à partir de la masse volumique solide.
γ_{sl}	0.11	J/m ²	Les variations avec la température de la tension superficielle solide/liquide sont faibles.
σ	1e-10	m	
$\Delta\gamma$	0.2	J/m ²	Aucune valeur de tension superficielle entre le graphite et le sel liquide et solide n'est disponible dans la littérature.
R_0	1000	nm	

Tableau 6.3: Valeurs des paramètres physiques et géométriques utilisées.

La figure suivante présente la dépendance de l'avancement de fusion, défini comme la différence $T - T_f$, avec la fraction molaire en impuretés. Ainsi une fraction molaire de 5%_{mol} d'impuretés aboutit à une diminution de la température de fusion de 4.7°C.

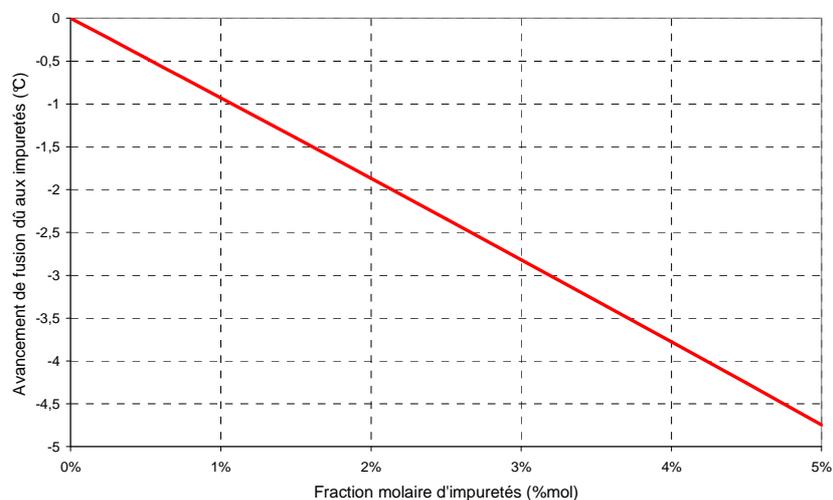


Figure 6.6 : Evolution de l'avancement de fusion en fonction de la fraction molaire en impuretés.

La figure 6.7 présente, pour la géométrie sphérique, l'évolution de l'avancement de température total $T - T_f$ et la part de chacun des phénomènes sur celle-ci en fonction de R :

- la part d'avancement de fusion liée à la présence de 5%_{mol} d'impuretés dissoutes donnée par la loi de Raoult 6.35.

- o la part d'avancement de fusion liée aux effets de courbures à l'interface solide/liquide : $(2\gamma_{sl}T_f)/(\rho_s R\Delta h_f)$;
- o la part liées aux forces intermoléculaires : $(\Delta\gamma R_0^2 T_f)/(\rho_s \Delta h_f R) 1/\sigma \exp[(R_0 - R)/\sigma]$.

L'effet Gibbs-Thomson dû à l'interface solide/liquide varie entre 2.5°C et 1°C pour des rayons de solide compris entre 100nm et 250nm. Pour des rayons de solide supérieurs à 250 nm, l'effet Gibbs-Thomson s'estompe progressivement pour finalement ne valoir que 0.2°C pour des pores de l'ordre de 1 µm de rayon. L'effet des forces dues aux interactions moléculaires n'est insignifiant que pour des couches de liquide extrêmement minces (quelques couches moléculaires d'épaisseur).

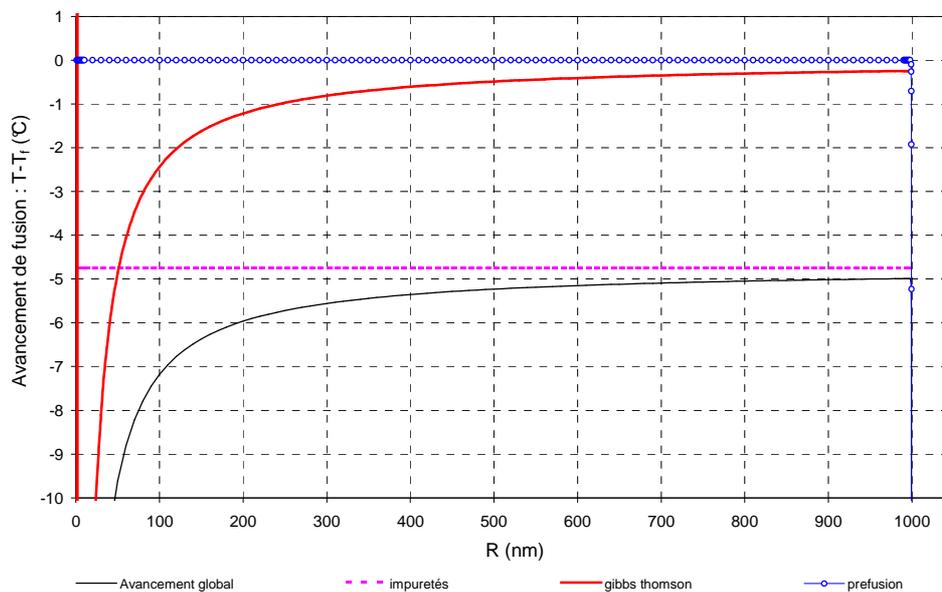


Figure 6.7 : Part de chacun des phénomènes sur l'avancement de fusion dans un pore sphérique.

Pour le pore cylindrique les résultats sont semblables à ceux du pore sphérique présentés précédemment, excepté pour l'effet de courbure de l'interface solide/liquide qui est deux fois plus faible. Il y a peu d'intérêt à étudier l'équilibre solide-liquide entre deux plans puisque les effets qui influencent la température de fusion se résument aux effets dus aux impuretés et aux effets dus aux interactions moléculaires.

La figure 6.8 présente l'évolution de $(2(\gamma_{lw} - \gamma_{sw})T_f)/(\rho_s R\Delta h_f)$ en fonction de la taille du pore sphérique et de la valeur de $\gamma_{lw} - \gamma_{sw}$: -0.3, -0.2 et -0.1 J/m² (on note que $\gamma_{lw} - \gamma_{sw} = -0.3$ revient au cas du pore sphérique déjà traité où $\Delta\gamma$ vaut -0.2 J/m²). Si $\gamma_{lw} - \gamma_{sw} = -0.3 \text{ J/m}^2$, on obtient un avancement de fusion de 3°C pour un pore de 100nm de diamètre. Cette valeur décroît progressivement quand la taille du pore augmente pour atteindre 1°C à 320 nm et 0.32°C pour un pore de 1µm.

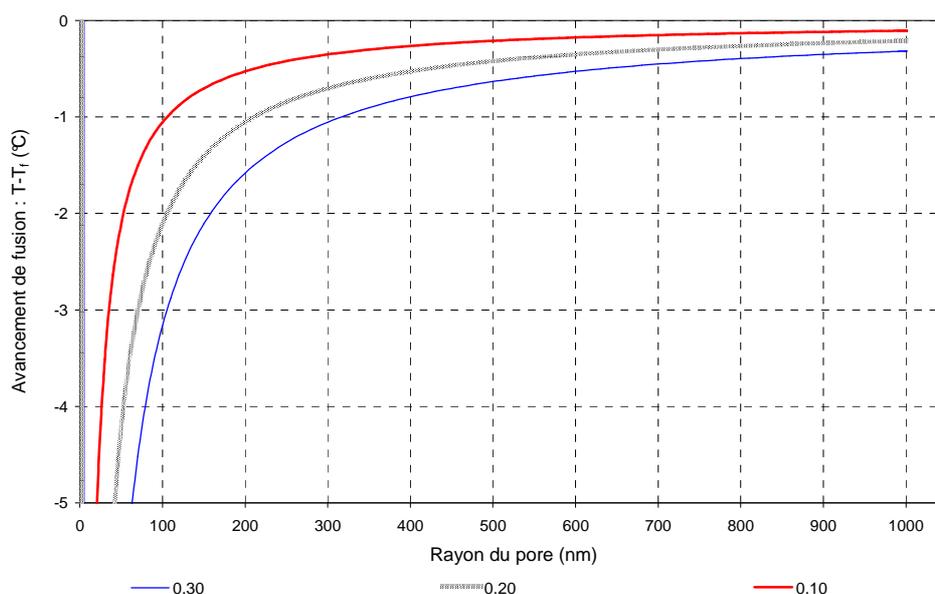


Figure 6.8 : Evolution de l'effet de courbure en fonction du rayon du pore et de la valeur des tensions superficielles.

6.4. INTERPRETATION DES EXPERIENCES OBTENUES

Nous revenons maintenant sur les résultats expérimentaux du chapitre 3 concernant le LiNO_3 . Nous essaierons d'interpréter les avancements de fusion observés en nous appuyant sur les développements thermodynamiques proposés dans les sections précédentes. Des expériences DSC supplémentaires viendront parfois à confirmer ou infirmer des hypothèses.

Dans le troisième chapitre (cf. section 3.2.2) on a mis en évidence que le graphite synthétique induit une fusion progressive et diminue significativement le point de fusion du nitrate de lithium. Les figures 6.9 et 6.10 présentent des thermogrammes issus des analyses calorimétriques menées à des vitesses de balayage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure 6.9 montre le déplacement des thermogrammes avec le pourcentage massique de graphite SFG 150, ainsi que l'allongement de la base des pics de fusion. La figure 6.10 permet d'apprécier l'influence de la taille des lamelles (15, 75 et $150\ \mu\text{m}$) sur l'allure des thermogrammes.

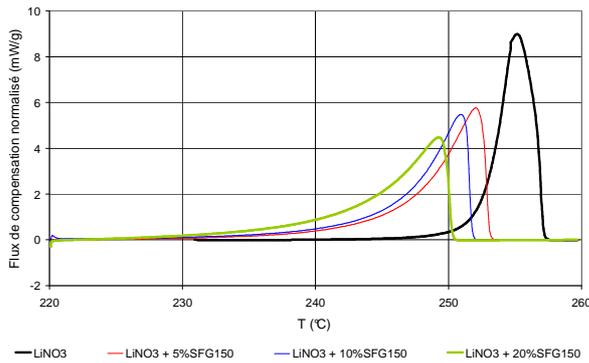


Figure 6.9 : Influence de la quantité de graphite sur la cinétique de fusion du LiNO_3 .

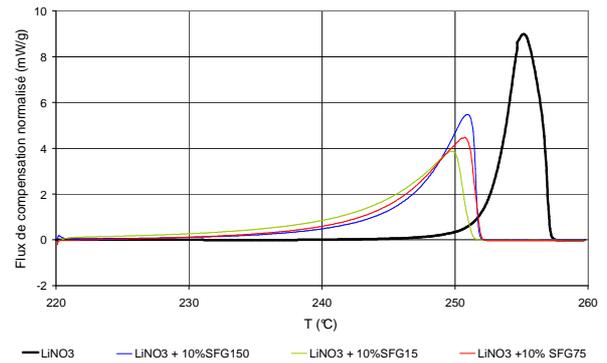


Figure 6.10 : Influence de la quantité de graphite sur la cinétique de fusion du LiNO_3 .

Ces figures montrent clairement un avancement de la fusion important que nous allons interpréter, vu l'ordre de grandeur, par la présence de dissolution.

Pour essayer de déterminer la concentration en soluté, nous allons utiliser une méthode développée au LaTEP (voir [102-104]). Par des modélisations pour reconstituer les thermogrammes de la fusion progressive de solutions binaire, il a été montré l'intérêt de mener des expériences à différentes vitesses de réchauffement. Comme l'indique la figure 6.11 (cas du binaire eau/éthanol), on peut tracer deux droites caractéristiques.

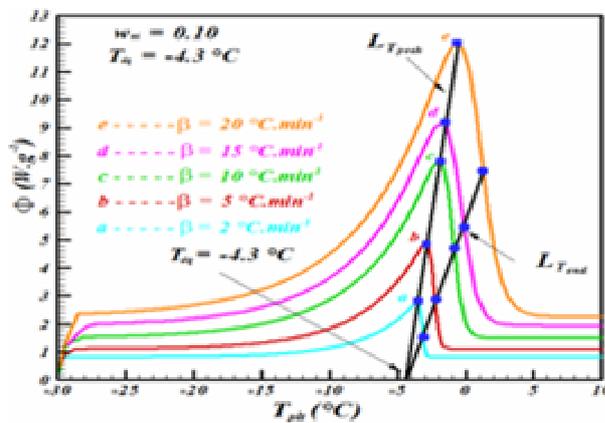


Figure 6.11 : Analyse du thermogramme eau/éthanol (source [102]).

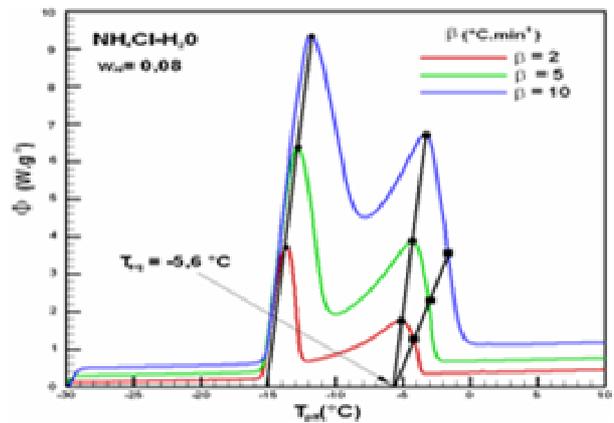


Figure 6.12 : Analyse du thermogramme eau/ NH_4Cl (source [102]).

La première $L_{T_{peak}}$ joint les sommets des sommets des thermogrammes tandis que la deuxième $L_{T_{end}}$ joint tous les points du thermogramme à la température T_{offset} qui représente l'instant de la fusion de la dernière parcelle de solide. Cette température est aussi déterminée par le point d'inflexion de la partie descendante de la courbe. Ces deux lignes droites se rejoignent sur la ligne de base du thermogramme à la température de plateau qui est exactement à la température de l'équilibre liquide-solide à la concentration de la solution de départ. L'explication de ce résultat est que cette

extrapolation à la ligne de base correspondrait à la limite d'un réchauffement à vitesse quasi-nulle où la température serait strictement homogène dans la cellule suivant en permanence l'équilibre thermodynamique.

La figure 6.12 où est traité l'exemple du binaire eau-NH₄Cl qui présente une fusion eutectique (donc à température fixe) indique que la ligne $L_{T_{peak}}$ est parallèle à la ligne correspondante pour l'eutectique pratiquement confondue avec la ligne de plus grande pente utilisée pour la détermination de la température onset T_{onset} (voir chapitre 3, figure 3.3). Ainsi dans les cas où les expériences à différentes températures n'ont pu avoir lieu, il suffit de tracer depuis le sommet des droites parallèles à la courbe de plus grande pente du corps pur et de localiser l'intersection avec la ligne de base.

Sur le tableau 1.4 nous indiquons les températures d'équilibre du LiNO₃ avec la solution de LiNO₃ contenant des impuretés ainsi que la fraction molaire de ces impuretés calculées par la loi de Raoult (1.34). On prendra pour le corps pur la température de fusion expérimentale donnée à la figure 1.9 ($T_f = 252,6^\circ\text{C}$) et la valeur de Δh_f de cette expérience soit 361 J/g. On utilise donc les résultats des figures 1.9 et 1.10 ainsi que ceux que l'on peut obtenir pour des expériences à différentes vitesses des figures 1.17.

Matériaux	T d'équilibre (°C)	x d'impuretés (%)
5% SFG150	250.3	2,5
10% SFG150	249,4	3,5
20% SFG150	248.1	4.9
10% SFG15	248,7	4.2
10% SFG75	249,2	3,7

Tableau 6.4: Fractions molaires d'impuretés estimées.

Ce tableau appuie les constatations que l'on peut faire également sur les thermogrammes ci-dessus :

- pour une taille de lamelles de graphite donnée (150 μm), plus le pourcentage massique de graphite est élevé, plus l'avancement de fusion est marqué ;
- pour un même pourcentage massique de graphite (ici 10%), plus la taille des lamelles de graphite est petite, plus l'avancement de fusion est important ;
- l'effet de la quantité de graphite est bien plus important que celle de la taille des lamelles.

On verra plus tard qu'il y a un intérêt à représenter l'ensemble des résultats expérimentaux en fonction de la surface de graphite dans le composite. Faute de mesures, nous supposons que les lamelles de graphite sont des cylindres de section elliptique et de faible épaisseur ($h=2\mu\text{m}$). La surface extérieure d'une lamelle est donc :

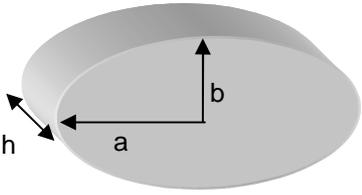
	(a)	(b)	Surface extérieure	
	µm	µm	µm ²	
SFG15	7.5	3.75	251	
SFG75	37.5	18.75	4790	
SFG150	75	37.5	18417	

Tableau 6.5 : Estimation des surfaces extérieures des lamelles de SFG (15, 75 et 150).

En considérant que la masse volumique du graphite est indépendante de la taille des particules, on constate que s'il faut N particules de SFG150 pour avoir un composite sel/SFG à x% de graphite en masse, il faudra pour obtenir le même pourcentage 4N particules de SFG75 et 100N particules de SFG15. Le tableau suivant donne la surface extérieure de graphite (en fonction de N) par unité de masse (surface spécifique par la suite) de composite pour les différents composites testés :

	LiNO ₃	2% SFG150	5% SFG150	10% SFG150	20% SFG150	10% SFG75	10% SFG15
Nombre de particules	0	N/5	N/2	N	2N	4N	100N
Surface extérieure (µm ² /g)	0	3683 x N	9208 x N	18417 x N	36833 x N	19162 x N	25122 x N
Température d'équilibre	252,3		250,0	249,4	248,0	249,4	248,7
% impuretés	0		2,47	3,12	4,62	3,12	3,87

Tableau 6.6 : Nombre de particules de SFG, surface extérieure de graphite et températures d'équilibre et % d'impuretés.

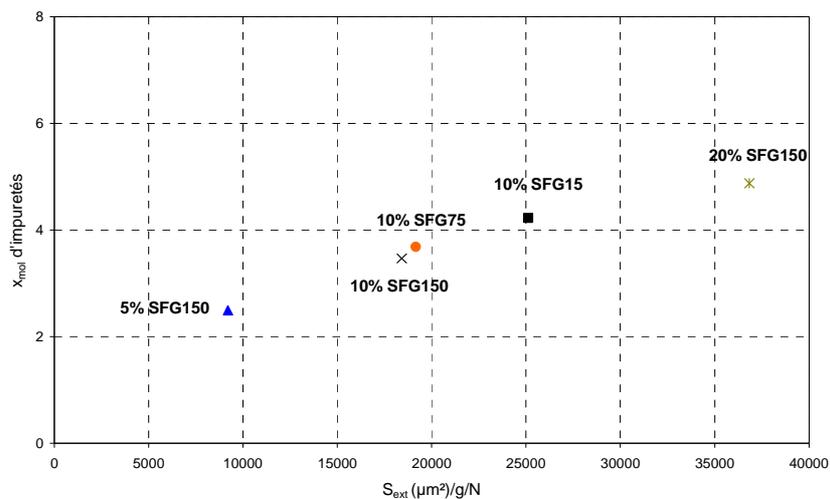


Figure 6.13 : Evolution de la fraction molaire d'impuretés en fonction de la surface extérieure du graphite.

La figure 6.13 montre le taux d'impuretés calculés en fonction des surfaces spécifiques. Si on analyse ces résultats, on s'aperçoit qu'il existe des fortes raisons pour affirmer que les avancements de la fusion observés soient en très grande partie expliqués par la présence d'impuretés dissoutes dans le sel. En effet, on constate que :

- Jusqu'à une valeur de surface spécifique de graphite (S_{ext}) de $9000 \mu\text{m}^2/\text{g}$ environ, la quantité d'impureté dissoute augmente fortement de 0 à 3.7 %_{mol}.
- Entre $S_{ext}=9000\mu\text{m}^2/\text{g}$ et $25000\mu\text{m}^2/\text{g}$, la quantité d'impureté dissoute augmente progressivement.
- Pour $S_{ext}>25000\mu\text{m}^2/\text{g}$ on observe un ralentissement de l'augmentation de la fraction molaire d'impureté dissoute.

La quantité molaire d'impureté augmente progressivement avec la surface de graphite présente jusqu'à une valeur de saturation qui est atteinte à $S_{ext}=25000\mu\text{m}^2/\text{g}$ environ. Il semblerait donc que les impuretés dissoutes puissent expliquer une grande partie du phénomène d'avancement de fusion observé. Quel autre mécanisme pourrait venir à compléter l'explication des observations ? Sûrement pas la pré fusion car nous avons montré qu'elle n'est significative que pour des couches liquides (ou de tailles de pores) de très faible épaisseur (en dessous du nm). Par contre l'idée de penser à une contribution partielle de l'effet Gibbs-Thomson ne paraît pas déraisonnable. En effet l'image 6.14 (composites contenant 10% de SFG15 et 20% de SFG150) montre que les cristaux de sel sont de taille inférieure au micron. D'autre part, à la section 6.3, on a montré que des cristaux dont la taille est comprise entre 200 et 400 nm pouvait engendrer des abaissements de température de fusion compris entre 1.5 et 0.5°C. Enfin il est intéressant de noter que plus la surface de graphite est importante, plus la phase cristalline aura du mal à se développer de façon continue. Elle aura tendance à se fragmenter de plus en plus, intensifiant ainsi l'effet Gibbs-Thomson.

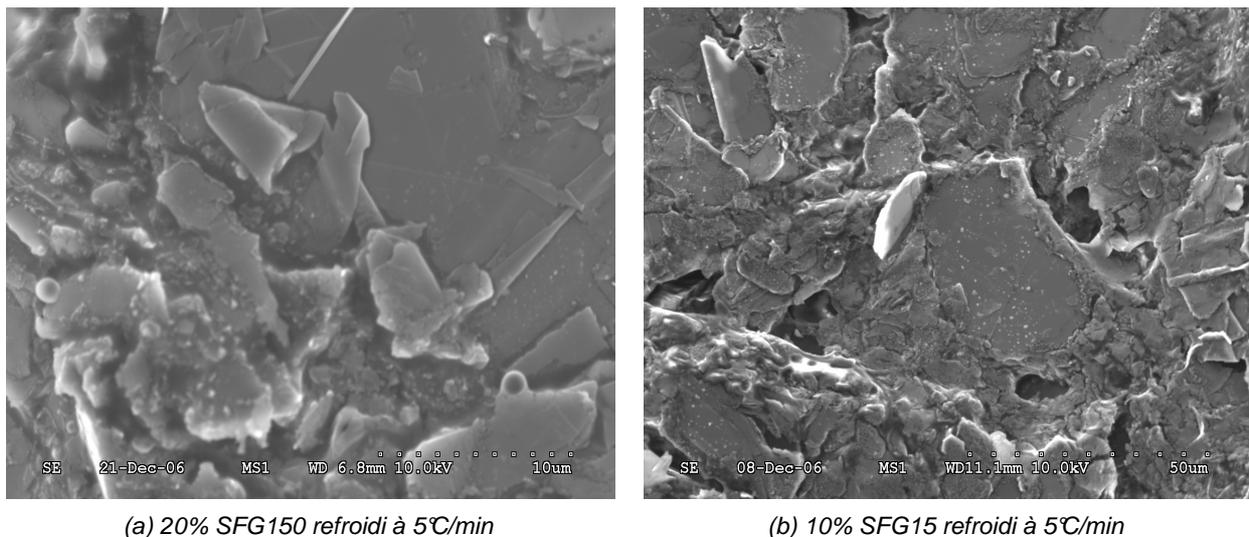
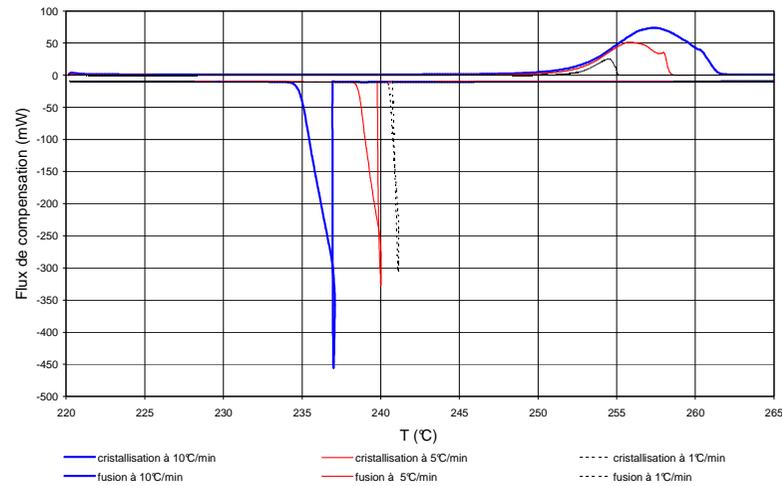


Figure 6.14 : Images MEB de composites contenant 10% de SFG15 et 20% de SFG150.

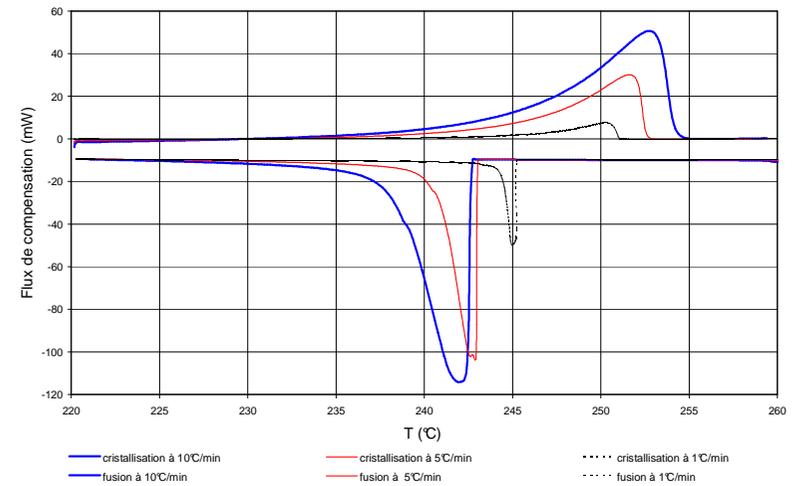
Dans ce paragraphe, une étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la fusion du nitrate de lithium et ses composites est présentée. Les analyses réalisées concernent des matériaux contenant 5 et 10% de SFG150 et 10% de SFG75. Un seul échantillon par matériaux a été testé en lui faisant subir des cycles de fusion/cristallisation à des vitesses de balayage de 1, 5 et 10°C/min (voir figure 6.15). Les thermogrammes obtenus sont montrés dans la figure 6.16. Pour les matériaux composites, on constate que plus la vitesse de balayage est faible, moins l'avancement de fusion est marqué. Néanmoins, les différences de comportement à la fusion sont faibles entre les cycles effectués à 5 et 10 °C/min, elles deviennent significatives entre les expériences effectuées à 5 et celles à 1 °C/min.



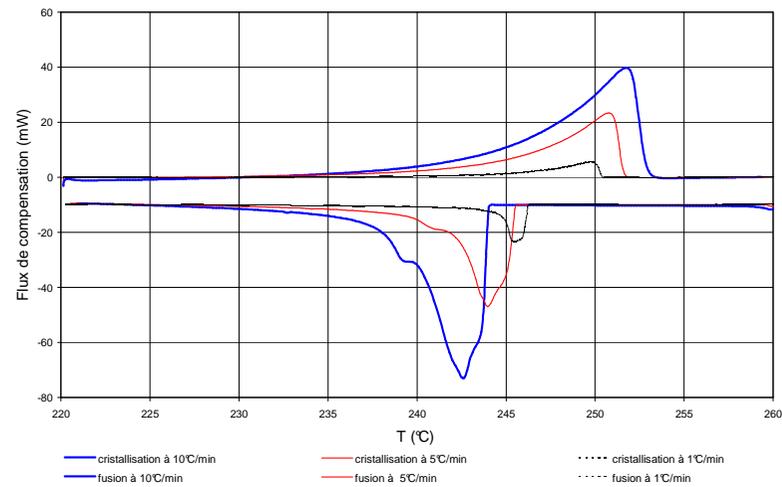
Figure 6.15 : Température imposée lors des cycles de cristallisation/fusion : en bleu les balayages à 10°C/min, en rouge celles à 5°C/min et en noir à 1°C/min.



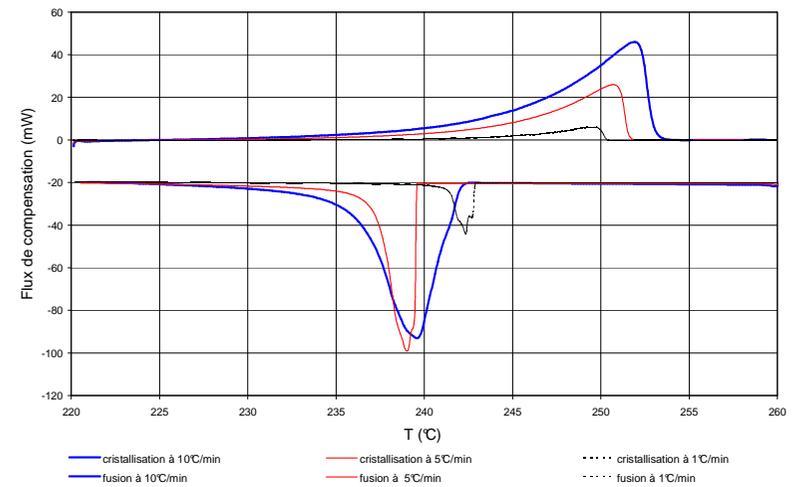
(a) LiNO_3



(b) $\text{LiNO}_3 + 5\% \text{SFG150}$



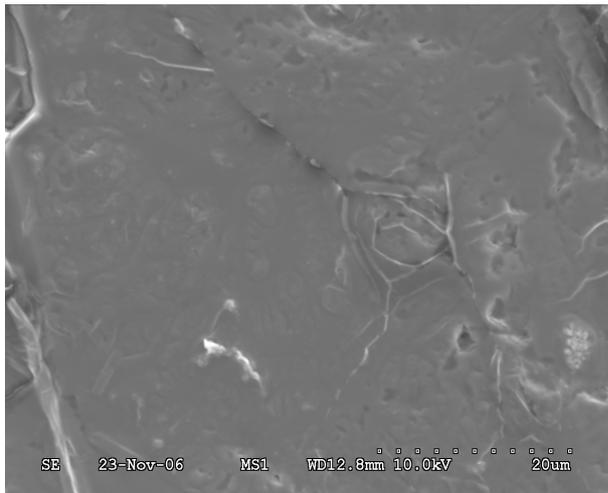
(b) $\text{LiNO}_3 + 10\% \text{SFG150}$



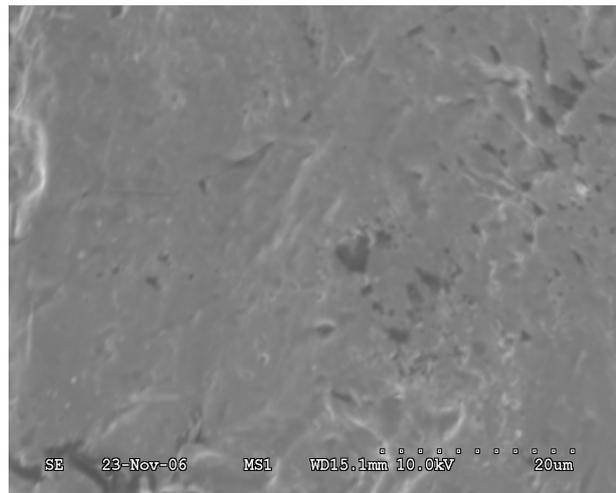
(a) $\text{LiNO}_3 + 10\% \text{SFG75}$

Figure 6.16: Thermogrammes des différents cycles effectués en fonction de la vitesse de chauffe et de refroidissement sur les matériaux à base de nitrate de lithium.

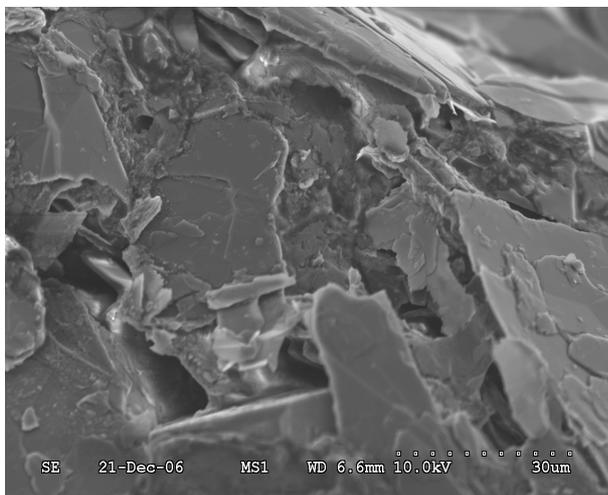
Enfin des images MEB de LiNO_3 et de composites contenant 20% de SFG150 qui ont été refroidis à 5°C et 1°C durant leur cristallisation sont présentées sur les figures 6.17. A l'échelle micrométrique, on n'observe pas de différence notable dans la morphologie de la phase cristalline du sel. Pour les deux vitesses le sel ressemble à une phase continue (figures 6.17 (a) et (b)). Comme le montre les figures 6.17 (c) et (d), en présence de graphite les morphologies des cristaux de sel changent sensiblement en fonction de la vitesse de refroidissement lors de la cristallisation : Plus la vitesse est élevée, plus la taille des cristaux est petite. Dans les clichés 6.17 (e) et (f), on remarque des tailles de cristaux en dessous du micromètre qui pourraient justifier un avancement de la fusion d'environ 1°C par effet Gibbs-Thomson.



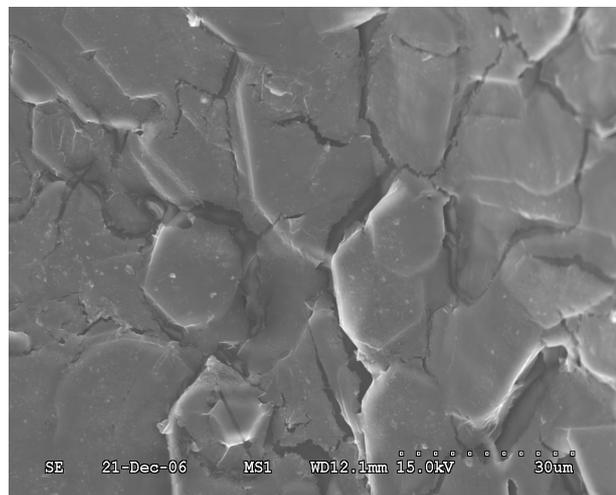
(a) LiNO_3 refroidi $5^\circ\text{C}/\text{min}$



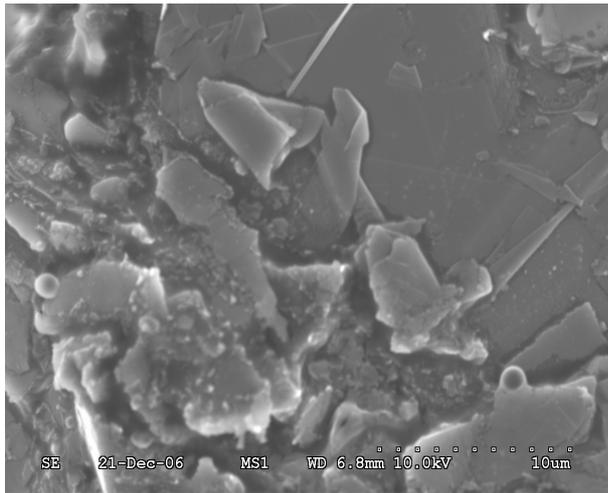
(b) LiNO_3 refroidi $1^\circ\text{C}/\text{min}$



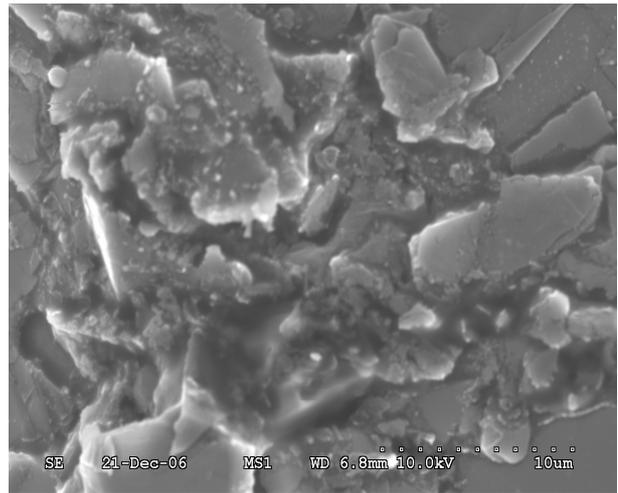
(c) 20% SFG150 refroidi à $5^\circ\text{C}/\text{min}$



(d) 20% SFG150 refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{min}$



(e) 20% SFG150 refroidi à 5°C/min



(f) 20% SFG150 refroidi à 5°C/min

Figure 6.17 : Images MEB à différentes vitesses de refroidissement de composites à base de LiNO_3 .

CONCLUSION

Nous avons tenté d'expliquer les phénomènes d'avancement de la fusion observés lors des tests calorimétriques des composites LiNO_3/SFG .

Dans les trois premières sections, nous avons décrit l'ensemble de phénomènes connus pouvant induire la diminution de la température de fusion en masse d'un corps :

- les effets de surface/interfaces (préfusion, rugosité, courbure) et de taille finie ;
- les effets liés à la présence d'impuretés dissoutes dans la phase liquide ;
- les effets dus à la présence de défauts dans le réseau cristallin.

Un modèle thermodynamique simple, permettant de déterminer l'abaissement du point de fusion induit par chacun de ces phénomènes, ainsi que par l'ensemble des phénomènes, a été proposé. Nous avons constaté que la préfusion n'a d'influence significative sur le point de fusion que pour des couches liquides extrêmement minces ou des pores extrêmement petits ($\sim\text{nm}$). Ce n'est donc la préfusion qui pourrait expliquer nos observations. Par contre, l'effet de Gibbs-Thomson (courbure) commence à avoir un certain poids pour des pores ou des cristaux de taille de l'ordre de la centaine des microns. Quant aux impuretés dissoutes dans le sel (ou encore les défauts ponctuels dans les cristaux), même en faible concentration ($<5\%\text{mol}$), elles peuvent causer des abaissements très importants du point de fusion (plusieurs $^\circ\text{C}$) et donner également lieu à des fusions progressives assez marquées.

A la lumière de ces constats, nous avons analysé les résultats DSC disponibles pour les composites LiNO_3/SFG en nous focalisant sur l'étude de l'influence des impuretés. Nous avons conclu que celles-ci pourraient expliquer une grande partie du phénomène d'avancement de fusion observé. Il reste néanmoins quelques zones d'ombre, qui font penser à l'effet Gibbs-Thomson, d'autant plus que les images MEB réalisées montrent que les cristaux de LiNO_3 dans les composites sel/SFG sont de taille inférieure au micron. L'augmentation du contenu en SFG et la vitesse de refroidissement du composite vont favoriser la cristallisation du sel en petits cristaux et vont, par conséquent, intensifier l'effet Gibbs-Thomson.

BIBLIOGRAPHIE

[71] G TAMMANN, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Volume 68, 205-208, (1910).

[72] JG DASH, AW REMPEL, JS WETTLAUFER, The physics of premelted ice and its geophysical consequences, Reviews of Modern Physics, Volume 78 (3), 695-741, (2006).

[73] D. NENOW, Surface premelting, Progress in crystal growth and characterization, Volume 9, 185-225, (1984).

[74] J.F. VAN DER VEEN, B. PLUIS, A.W. DENIER VAN DER GON, Surface Melting, Chemistry and physics of solid surfaces, Volume 7, 455-467, (1988).

[75] M. BRUN, A. LALLEMAND, JF. QUINSON and C. EYRAUD, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, Thermochemica Acta, Volume 21, Issue 1, 59-88, (1977).

[76] M. R. LANDRY, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications, Thermochemica Acta, Volume 433, Issues 1-2, 27-50, (2005).

[77] K ISHIKIRIYAMA, M TODOKI and K MOTOMURA, Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry: I. optimization for determination of PSD, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 171, 92-102, (1995).

[78] K ISHIKIRIYAMA and M TODOKI, Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry: II. therporosimetry, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 171, 92-102, (1995).

[79] M WULFF, Pore size distribution by thermoporometry using acetonitrile, Thermochemica Acta, Volume 419, 291-294, (2004).

[80] M IZA, S WOERLY, C DANUMAH, S KALIAGUINE and M BOUSMMINA, Determination of pore size distribution for mesoporous materials and polymeric gels by means of DSC measurements: thermoporometry, Polymer, Volume 41, 5885-5893, (2000).

[81] JS WETTLAUFER & MG WORSTER, Dynamics of premelted films: frost heave in a capillary, Physical Review E, Volume 51 (5), 4679-4689, (1995).

[82] AW REMPEL, The dynamics of premelted films with geophysical applications, these de doctorat, (2000).

[83] JG DASH, H FU & JS WETTLAUFER, The premelting of ice and its environmental consequences, Rep. Prog. Phys., Volume 58, 115-167, (1995).

[84] J.G. DASH, B.L. MASON, J.S. WETTLAUFER, Theory of charge and mass transfer in ice-ice collisions, Journal of geophysical research, Volume 106, Number 17, 20395-20402, (2001).

[85] PG De GENNES, Wetting: statics and dynamics, Reviews of Modern Physics, Volume 57 (3), 827-863, (1985).

- [86] S. ANDRIEU, P. MULLER, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*, CNRS Editions, (2005).
- [87] J ISRAELACHVILI, *Intermolecular & surface forces*, Academic Press, second Edition, (1992).
- [88] RR NETZ & D ANDELMAN, Roughness-induced wetting, *Physical Review E*, Volume 55 (1), 687-700, (1997).
- [89] A. MORI, M. MARUYAMA, Y. FURUKUKAWA, Second-order expansion of Gibbs-Thomson equations and melting point depression of ice crystallite, *Journal of the physical society of Japan*, Volume 65, Number 9, 2742-2744, (1996).
- [90] M. PEREZ, Gibbs-Thomson effect in phase transformations, *Scripta Materialia*, Volume 52, 709-712, (2005).
- [91] G.W.H. HOHNE, Another approach to the Gibbs-Thomson equations and the melting point of polymers and oligomers, *Polymer*, Volume 43, 4689-4698, (2002).
- [92] G.P. JOHARI, The Gibbs-Thomson effect and intergranular melting in ice emulsions: interpreting the anomalous heat capacity and volume supercooled water, *Journal of Chemistry and Physics*, Volume 107, Number 23, 10154-10165, (1997).
- [93] B. KRISHNAMACHARI, J. Mc LEAN, B. COOPER, J. SETHNA, Gibbs-Thomson formula for small island sized: correction for high vapour densities, *Physical review B*, Volume 54, Number 12, 8899-8907, (1996).
- [94] J.B. FOURNIER, Generalized Gibbs-Thomson equations and surface stiffness for materials with an orientation order parameter, *Physical review letters*, Volume 75, Number 5, 854-857, (1995).
- [95] R. DEFAY, I. PRIGOGINE, *Surface tension and adsorption*, Longmans Editions, (1966).
- [96] S. MROWEC, *Defects and diffusion in solids: An introduction*, Elsevier, 15-140, (1980).
- [97] P. PAPON, J. LEBLOND, P. H.E. MEIJER, *Physique des transitions de phases*, Dunod, (1999).
- [98] R DENOYEL & RJM PELLENQ, Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. 1: Melting and solidification in a cylindrical pore, *Langmuir*, Volume 18, 2710-2716, (2002).

[99] JS WETTLAUFER and MG WORSTER, Premelting dynamics, Annual Review of Fluid Mechanics, Volume 38, 427-452, (2006).

[100] J.W. CAHN, J.G. DASH, H. FU, Theory of ice premelting in monosized powders, Journal of crystal growth, Volume 123, 101-108, (1992).

[101] S. AKBULUT, Y. OCAK, U. BOYUK, M. EROL, Solid-liquid interfacial energy of pyrene, Journal of Applied Physics, Volume 100, 1235050-1235057, (2006).

[102] A. JAMIL, Etude expérimentale et modélisation de l'analyse calorimétrique des fusions et des déséquilibres de phases dans les coulis de glace, Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, soutenue le 6-9-06.

[103] A. JAMIL, T. KOUSKSOU, Y. ZÉRAOULI, S. GIBOUT, J.P. DUMAS, Changement de phase des solutions binaires Partie I: modélisation thermique de la DSC à la fusion d'échantillons macroscopiques ou émulsifiés, J.C.A.T Montpellier, 6-8 Juin 2007.

[104] A. JAMIL, T. KOUSKSOU, Y. ZÉRAOULI, S. GIBOUT, J.P. DUMAS, Changement de phase des solutions binaires Partie III : détermination de diagrammes de phases, J.C.A.T Montpellier, 6-8 Juin 2007.

Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude de matériaux composites graphite/sel pour le stockage de l'énergie thermique à haute température. L'objectif était d'analyser et de comprendre l'influence du graphite et de la microstructure des matériaux graphite/sel sur les propriétés de transition de phase des sels. Nous arrivons ici aux conclusions et à la discussion des possibles perspectives de recherche/développement.

Synthèse et conclusion

Le premier chapitre a montré que le stockage d'énergie à haute température ($>120^{\circ}\text{C}$) pouvait jouer un rôle significatif dans un but d'économie d'énergie, d'efficacité énergétique et de rentabilité économique dans les secteurs industriels et de production d'électricité. On a également identifié le principe de stockage par chaleur latente comme étant le mieux adapté pour satisfaire à moyen terme les contraintes de compacité, de puissance, de température de travail et de coûts liés aux applications envisagées. Parmi les matériaux à changement de phase potentiellement utilisables, les sels s'avèrent aujourd'hui le meilleur compromis entre coût et densité énergétique. Cependant ils souffrent d'une faible conductivité thermique qui pourrait limiter leur utilisation dans des applications demandant des fortes puissances. C'est pourquoi des nouveaux matériaux alliant la capacité de stockage des sels à la forte conductivité thermique du graphite ont été proposés (composites graphite/sel). Trois méthodes d'élaboration des composites graphite/sel ont été présentées, puis testées : la dispersion du graphite synthétique dans le sel fondu, la compression uniaxiale à froid d'un mélange de sel et de graphite naturel expansé, et la compression isostatique à froid d'un mélange de GNE broyé et de sel. L'efficacité du graphite en tant qu'intensificateur des transferts thermiques a été mise en évidence dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK, les composites élaborés par compression étant plus performants que ceux issus de la dispersion. A travers la simulation de la charge/décharge de systèmes de stockage de type échangeur à tubes, nous avons prouvé que l'utilisation des matériaux graphite/sel entraîne une diminution significative des dimensions de l'échangeur et, par conséquent, des coûts d'investissement. Ces mêmes simulations ont montré qu'il existe un optimum économique en termes de quantité de graphite ajouté. Il se situe, en fonction des exigences en termes de puissance de charge/décharge et/ou de la méthode d'élaboration choisie, entre 5 et 10% m environ. Cet optimum correspond à une conductivité thermique du composite de l'ordre de 8 à 10 W/m/K .

Les apports majeurs de ce travail de thèse sont néanmoins contenus dans les chapitres 3 à 6, où l'on analyse les effets du graphite et de la structure des composites sur le comportement du sel lors du changement de phase. Nous rappelons que la seule augmentation de la conductivité thermique ne suffit pas à faire des matériaux graphite/sel des milieux de stockage intéressants. Il faut également qu'ils n'entraînent pas des pertes significatives de densité énergétique et qu'ils ne posent pas de problèmes de stabilité au cours du temps.

Parmi la cinquantaine de sels identifiés comme potentiellement utilisables dans la gamme de températures comprise entre 200 et 600°C, quatorze ont été étudiés. Après tests, seulement six ont été retenus (voir tableau 7.1). On a éliminé les sels fortement hygroscopiques ou corrosifs, les sels avec des densités énergétiques inférieures à 100 kJ/kg, les sels montrant des problèmes de stabilité et d'affinité avec le graphite.

	T_f (°C)	Δh_f (kJ/kg)	Δh_f (MJ/m ³)	Surfusion	$\Delta V/V$ (%)
NaNO ₃ /KNO ₃	222	105	198	inexistant	4.6
LiNO ₃	252	360	641	important	21.4
NaNO ₃ /NaCl	295	170	315	faible	--
KNO ₃	337	115	215	inexistant	3.3
Li ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃	493	255	561	faible	--
LiBr	546	205	514	faible	--

Tableau 7.1 : Sels purs et systèmes binaires (eutectiques) retenus dans notre étude.

T_f = Température de fusion ; Δh_f = Enthalpie de changement de phase ; $\Delta V/V$ = Expansion relative de volume lors de la fusion.

Les analyses calorimétriques effectuées sur les matériaux graphite/sel, présentées aux **chapitres 3 et 4**, ont montré que :

- Le graphite (synthétique ou naturel expansé) ne modifie pas l'enthalpie de transition de phase des sels. La densité énergétique d'un composite graphite/sel est celle du sel qu'il contient. Autrement dit, l'enthalpie apparente de changement de phase d'un composite avec x% en masse de graphite est (1-x/100) fois l'enthalpie par unité de masse du sel.
- En général, le graphite (synthétique ou naturel expansé) favorise la nucléation hétérogène du sel, ce qui a pour conséquence de diminuer significativement le degré de surfusion de ce dernier. Par ailleurs, on constate une réduction significative du caractère aléatoire du phénomène. Autrement dit, la dispersion des valeurs de température de cristallisation autour de leur moyenne diminue considérablement. On a observé ces comportements pour tous les composites à base de NaCl/MgCl₂, de Li₂CO₃/Na₂CO₃ et de ZnCl₂, ainsi que pour les composites GNE/LiNO₃ obtenus par compression. Par contre, la température moyenne de cristallisation du LiNO₃ reste inchangée dans les composites obtenus par dispersion de SFG. Il semblerait que les particules de SFG ont plus d'affinité avec la phase liquide du LiNO₃ qu'avec sa phase solide.
- Les impuretés du graphite peuvent venir modifier la composition du sel, ce qui a pour effet d'avancer la fusion et de la rendre progressive. Pour le LiNO₃ (seul cas rencontré) ceci constitue un avantage considérable, car il s'agit d'un sel avec un degré de surfusion important qui n'est pas diminué par la présence de graphite synthétique. Par contre, une fois que le LiNO₃ est mélangé avec du SFG, sa température de fusion diminue significativement du fait de la dissolution d'impuretés dans la phase liquide. Ainsi le degré de surfusion apparent du composite (celui qui serait vu par un système de stockage) est fortement réduit, même si la

température moyenne de cristallisation du sel reste inchangée. De part son intérêt, le phénomène d'avancement de la fusion a fait l'objet d'une étude plus approfondie (chapitre 6).

- Les composites élaborés par compression (uniaxiale ou isostatique) peuvent entraîner une dégradation significative des propriétés de changement de phase des sels si le volume poreux dans le composite est inférieur au volume nécessaire au sel pour fondre. Une perte significative de sel peut également apparaître au cours de la première fusion. Sachant qu'il s'agit des composites ayant les propriétés de transfert les plus intéressantes, le chapitre 5 a été dédié à l'étude du changement de phase des sels en milieux confinés et à proposer des voies d'amélioration de ces matériaux.

Au **chapitre 5**, nous avons proposé différents modèles simples de changement de phase de sels en milieu confiné afin de comprendre le comportement des matériaux mis en forme par compression isostatique lors du premier cycle de fusion/cristallisation. A savoir :

- L'énergie fournie par le calorimètre durant la première fusion est significativement supérieure à celle requise pour fondre le sel contenu dans l'échantillon dans des conditions standards de pression.
- L'énergie dégagée par l'échantillon lors de la première cristallisation est nettement inférieure à l'énergie emmagasinée lors de la première fusion ; elle peut même être inférieure à l'énergie requise pour cristalliser la totalité du sel contenu dans l'échantillon.
- La fusion n'a plus lieu à une température fixe mais sur un intervalle de température.

On a montré que ces comportements sont directement liés à la morphologie des matériaux étudiés : une phase dense et continue (graphite) où sont incluses des sphères de sel. Pendant la fusion, l'expansion volumique du sel est donc contraint par la matrice de graphite et la pression dans les pores augmente. Les conséquences majeures de cette pressurisation sont une augmentation progressive de la température de fusion et une diminution progressive de l'enthalpie de changement de phase. En pratique cela se traduit par une fusion qui s'étale sur une large gamme de températures, une part de l'énergie fournie par le calorimètre étant alors utilisée pour chauffer l'échantillon de façon à rattraper l'augmentation de la température de fusion. Par ailleurs, si le chauffage est insuffisant, la fusion du sel est incomplète et l'énergie que l'on récupère à la cristallisation est forcément inférieure à celle qui est nécessaire pour la solidification de la totalité du sel contenu dans l'échantillon.

On a également identifié quatre paramètres jouant un rôle majeur sur les contraintes mécaniques et, par conséquent, sur la dynamique de fusion : la rigidité de la paroi de graphite, l'expansion relative de volume du sel, l'épaisseur de la paroi de graphite (voire le rapport entre les volumes initiaux de sel et de graphite) et la connectivité des pores. Parmi les voies possibles d'amélioration de ces matériaux, la plus intéressante consisterait à ajuster (diminuer) la valeur du module de rigidité de la matrice de graphite en contrôlant la densification du GNE lors de l'élaboration du matériau, soit en diminuant la pression appliquée, soit en augmentant le volume final de l'échantillon pour des quantités de sels et du graphite fixées. Dans les deux cas, on doit obtenir une matrice de graphite bien plus poreuse et donc moins rigide. Certainement, cette diminution de la densification du GNE dans la matrice entraînera une réduction de la conductivité thermique du composite. Cependant, au vue des valeurs

des conductivités thermiques mesurées (~50 W/m/K) et des optima économiques identifiés (8 à 10 W/m/K), cela n'est pas un handicap.

Enfin il faut noter que la déformation de la matrice de graphite lors de la première fusion n'est pas élastique mais plastique : on voit bien que les cycles de fusion/cristallisation deviennent rapidement stables et que l'on retrouve des comportements propres à une fusion sans contraintes mécaniques. Par conséquent, si on arrive à éviter la perte de sel durant la première fusion, ces matériaux travailleront correctement dans les cycles suivants de fusion/cristallisation. Leur capacité à gérer localement (et une fois pour toutes) l'expansion volumique du sel peut constituer un atout majeur qui se traduirait par une grande flexibilité de conception par rapport à la géométrie et dimensions des systèmes de stockage.

Au **chapitre 6**, nous avons tenté d'expliquer les phénomènes d'avancement de la fusion observés lors des tests calorimétriques réalisés sur les composites LiNO_3/SFG . Tout d'abord, nous avons décrit l'ensemble de phénomènes connus pouvant induire la diminution de la température de fusion en masse d'un corps : a) les effets de surface/interfaces (préfusion, rugosité, courbure) et de taille finie ; b) les effets liés à la présence d'impuretés dissoutes dans la phase liquide ; et c) les effets dus à la présence de défauts dans le réseau cristallin.

Un modèle thermodynamique simple, permettant de déterminer l'abaissement du point de fusion induit par chacun de ces phénomènes, ainsi que par l'ensemble des phénomènes, a été proposé. Nous avons constaté que la préfusion n'a d'influence significative sur le point de fusion que pour des couches liquides extrêmement minces ou des pores extrêmement petits (~nm). Par contre, l'effet Gibbs-Thomson (courbure) commence à avoir un certain poids pour des pores ou des cristaux de taille de l'ordre de la centaine des microns. Quand aux impuretés dissoutes dans le sel (ou encore les défauts ponctuel dans les cristaux), même en faible concentration (<5%mol), elles peuvent causer des abaissements très importants du point de fusion (~5°C) et donner également lieu à des fusions progressives assez marquées.

A la lumière de ces constats, nous avons analysé les résultats DSC disponibles en nous focalisant sur l'étude de l'influence des impuretés. Nous avons conclu que celles-ci pourraient expliquer une grande partie du phénomène d'avancement de fusion observé. Ils restent néanmoins quelques zones d'ombre, qui font penser à l'effet Gibbs-Thomson, d'autant plus que les images MEB réalisées montrent que les cristaux de LiNO_3 dans les composites sel/SFG sont de taille inférieure au micron. L'augmentation du contenu en SFG et la vitesse de refroidissement du composite vont favoriser la cristallisation du sel un petit cristaux et vont, par conséquent, intensifier l'effet Gibbs-Thomson. Les tests DSC réalisés à différentes vitesses de balayage ont montré qu'il est possible de réduire d'un degré environ l'abaissement du point de fusion en réduisant la vitesse de balayage de 5 à 1°C/min.

Perspectives

Ce travail de thèse met en évidence l'intérêt et la nécessité d'aller plus loin dans la caractérisation et l'analyse thermodynamique des sels et des composites étudiés. Outre la mesure de propriétés telles que les masses volumiques et les chaleurs massiques, ainsi que la réalisation de tests de stabilité plus poussés, il conviendrait :

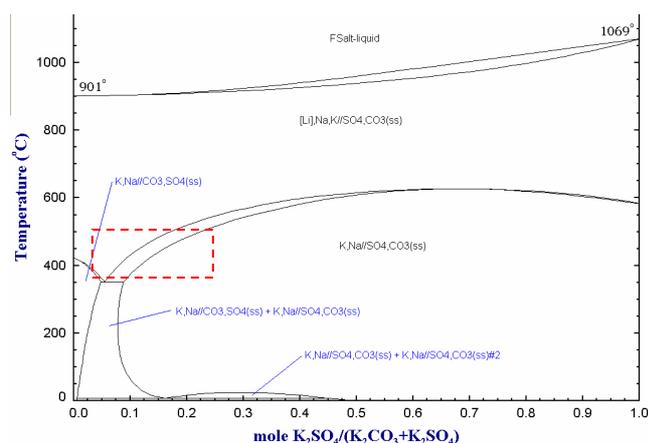
- D'approfondir sur la compréhension des phénomènes de nucléation hétérogène et des cinétiques de cristallisation dans les composites graphite/sel. La recherche de traitements de surface à appliquer aux particules de graphite afin de réduire au maximum (voire estomper) la surfusion peut avoir un intérêt majeur.
- De poursuivre les travaux concernant le changement de phase des sels en milieux confinés, car ils peuvent conduire soit à une nette amélioration des matériaux composites obtenus par compression (uniaxiale et isostatique), soit à des nouvelles méthodes d'élaboration permettant un meilleur contrôle des microstructures. La modélisation proposée dans ce document constitue un point de départ intéressant mais s'avère insuffisante car elle repose sur des simplifications géométriques et thermodynamiques qu'il faudra lever. Par exemple, les variations des conditions d'équilibre des phases (température et enthalpie de fusion) en fonction de la pression ont été calculées à partir des modèles thermodynamiques relativement simples, alors qu'on devrait les mesurer. Aussi, il semble essentiel de mesurer les propriétés rhéologiques du sel, du graphite et des composites, car les résultats des simulations dépendent fortement de ces grandeurs. Enfin, pour améliorer la compréhension du couplage mécanique/thermique/thermodynamique, il paraît indispensable de complexifier la géométrie du problème et de passer à une échelle supérieure en se plaçant peut être dans un cadre de milieu continu équivalent. Ces efforts de modélisation doivent être accompagnés par un travail de validation expérimental poussé.
- D'approfondir les études concernant l'effet des impuretés dissoutes sur la fusion des sels. Il s'agirait in fine de pouvoir contrôler cet effet, que ce soit pour l'estomper, ce qui nous ramène aux traitements des surfaces des particules de graphite, ou pour l'amplifier en ajoutant exprès des impuretés ou en décidant du type de graphite, de la quantité de graphite ou de la taille des particules de celui-ci.
- De mieux comprendre les effets de taille et de courbure sur les déplacements des équilibres thermodynamiques, ce qui exigerait une meilleure compréhension des microstructures des matériaux graphite/sel et des moyens d'observation à des échelles en dessous du micron. Pour des sels n'ayant pas des expansions relatives de volume importantes lors de la fusion, le contrôle de la température de changement de phase à partir du contrôle de la microstructure des composites peut s'avérer une voie de développement intéressante.

D'un point de vue technologique, il serait également intéressant :

- De continuer la recherche de sels pour mieux couvrir la gamme de températures de stockage comprises entre 200 et 700°C. Ce travail de thèse a été centré sur l'étude de substances pures ou de systèmes binaires eutectiques ; c'est-à-dire, sur l'analyse de sels à changement de phase monovariant. Cette propriété est un atout indéniable quand il s'agit de travailler avec des fluides caloporteurs transférant leur énergie au MCP par évaporation/condensation (ex ; vapeur d'eau saturée). Dans la plage de températures de 200 à 350°C environ, les applications comportant de la vapeur d'eau saturée sont nombreuses et on pourrait se contenter avec le choix de développement effectué. Par contre, au-delà de 400°C, que ce soit dans l'industrie ou dans le secteur de production d'électricité, les fluides caloporteurs sont généralement des gaz (ex. : vapeur surchauffée). Il faudrait alors imaginer des systèmes de stockage dit en cascade, comportant plusieurs matériaux à changement de phase, ou changer carrément d'orientation dans notre recherche de sels. Quelques voies d'exploration intéressantes sont données ci-dessous.

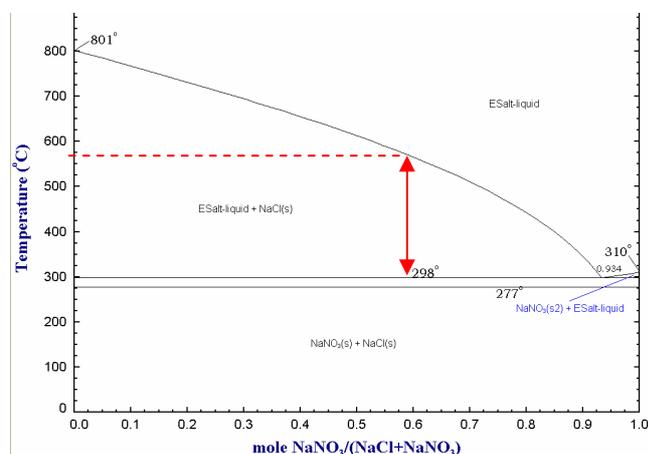
Thermo-ajustabilité

Les MCP avec ce type de diagramme de phase permettent d'ajuster la température de changement de phase par simple modification de la proportion relative de chaque composant du mélange. Cette propriété peut être très utile pour les systèmes de stockage en cascade : adapter la concentration des mélanges dans chacun des sous systèmes de stockage devra permettre d'adapter les contraintes de température d'entrée-sortie du fluide caloporteur. Ceci pourrait être un avantage clair pour la future industrialisation des systèmes en cascade.

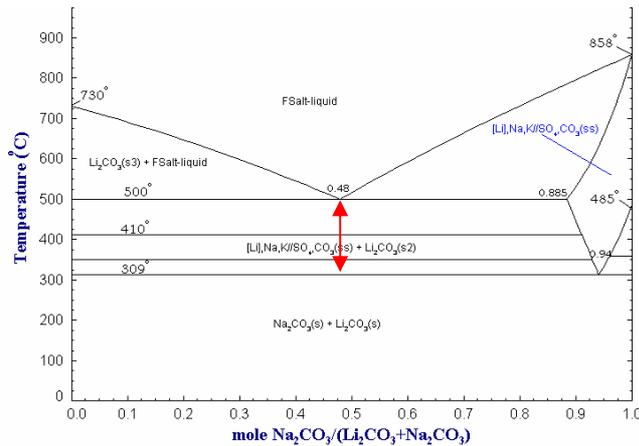


Fusion non congruente

Comme montre cette figure, la proportion relative des composants du mélange peut aussi être choisie pour que la fusion/cristallisation se déroule sur une large gamme de température. Dans ce cas les systèmes en cascade ne sont pas nécessaires, le MCP est capable de satisfaire lui-même les contraintes de température d'entrée-sortie du fluide caloporteur. Cependant des problèmes de ségrégation pendant la cristallisation pourraient limiter le développement de cette idée. Ce problème pourrait être évité par le confinement du MCP dans la matrice de graphite.

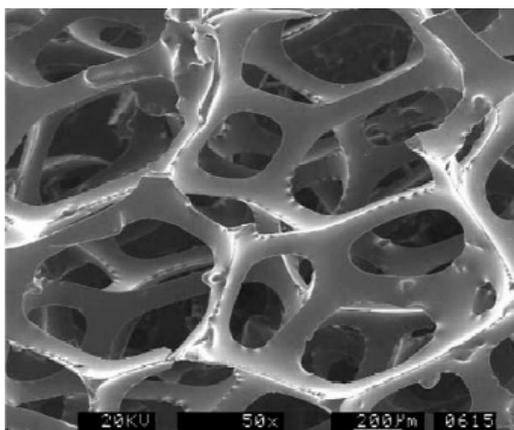


Changements de phase multiples



Cette figure montre qu'il existe des MCP qui peuvent subir plusieurs changements de phase (liquide-solide, solide-solide) en cascade. Ceci pourrait être intéressant dans un système combinant du stockage par chaleur sensible et par chaleur latente. Notons que les systèmes de stockage par chaleur latente et sensible seront utilisés en même temps dans le même matériau : la chaleur latente aux températures de transition de phase et la chaleur sensible entre.

- D'explorer d'autres méthodes d'élaboration, comme par exemple l'imbibition de mousses de graphite ou de carbone. Dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK, l'imbibition de matrices de GNE a été essayée sans succès. Les problèmes rencontrés sont essentiellement liés à la forte viscosité des sels et aux propriétés micro structurelles des matrices de GNE : des grosses cavités (centaine de microns) connectées par des petit tuyaux (< micron de diamètre). Même en forçant l'écoulement du sel avec du vide, on n'a jamais dépassé des taux de saturation en sel de 40%. Des mousses de graphite possédant une structure plus favorable à l'imbibition (voir Figure ci-dessous) devraient être testées. L'intérêt de l'imbibition face aux méthodes de dispersion et de compression est a priori double : les composites obtenus auront des propriétés de transfert améliorées, ainsi qu'une morphologie qui implique moins de contraintes mécaniques au sel lors de sa fusion. Ce qui peut constituer une alternative aux composites mis en forme par compression. Cependant, comme ces derniers peuvent gérer localement l'expansion volumique du sel, ils demeurent toujours une solution intéressante.



*Image MEB d'une mousse de graphite
N. C. GALLEGO, J. W. KLETT, Carbon
foams for thermal management, Carbon,
Volume 41, 1461-1466, (2003).*

- Il faut également signaler que le graphite devient instable (oxydation) à des températures supérieures à 500°C. Il faudrait alors penser à améliorer la conductivité thermique des sels avec d'autres formes allotropiques du carbone (fibres, mousses ...).

Annexe 1 : Modèles de transferts décrivant la charge/décharge d'un système de stockage de type échangeur à tubes.

Comme il a été déjà signalé, nous allons étudier la charge/décharge d'un système de stockage de type échangeur à tubes parallèles traversant le composite graphite/sel (figure 1.18). Le fluide caloporteur est de la vapeur d'eau saturée. Afin de réduire les temps de calcul, un seul tube entouré de matériaux de stockage sera pris en compte. La performance globale du système de stockage est obtenue en multipliant le résultat d'un seul tube par le nombre de tubes contenus dans l'unité de stockage.

Modèle détaillé de transferts

Pour établir les équations de conservation de l'énergie dans le système de stockage, on supposera que :

- (1) La vitesse d'écoulement du fluide caloporteur dans le tube est radialement uniforme, la composante axiale étant constante et connue par ailleurs. L'écoulement est supposé incompressible.
- (2) Le mélange biphasique liquide/gaz est considéré homogène et en équilibre thermique dans les sections droites de la conduite.
- (3) La conductivité thermique axiale du fluide est négligée. Cette hypothèse se justifie par le rapport élevé entre la longueur et le diamètre des tubes. De plus la température du fluide le long de la conduite est pratiquement constante (température de saturation de l'eau à la pression de travail) car on considère que les conditions d'opération en régime d'ébullition (condensation) saturé sont prédominantes et favorisées.
- (4) Les transferts de chaleur au sein du matériau à changement de phases sont contrôlés par le mécanisme de conduction, la convection jouant un rôle négligeable compte tenu de la viscosité élevée du sel à l'état liquide et de microstructure des composites (cf. chapitre 5).

Dans ces conditions, l'équation de bilan d'énergie dans le fluide prend la forme :

$$\frac{\partial(\rho_f H_f)}{\partial t} + G \frac{\partial H_f}{\partial z} = -\frac{2h}{r_i} (T_f - T_w) \quad (1.4)$$

où ρ_f représente la masse volumique du fluide, G est le débit massique surfacique, h est le coefficient de transfert thermique à l'interface fluide-tube, T_f et T_w représentent respectivement la température du fluide et celle de la paroi interne du tube, r_i est le rayon interne des tubes, t désigne le temps et z la coordonnée spatiale dans le sens de l'écoulement. L'enthalpie et la température du fluide sont reliés par (à une constante additive près) :

$$\begin{cases} H_f = c_l T_f & T_f < T_{fsat} \\ H_f = H_{fsat} + x \Delta h_g & T_f = T_{fsat} \\ H_f = c_g T_f + (c_l - c_g) T_{fsat} + \Delta h_g & T_f > T_{fsat} \end{cases} \quad (1.5)$$

Avec $H_{fsat} = c_l T_{fsat}$

où x est le titre vapeur, Δh_g est la chaleur latente de changement de phase liquide/vapeur, c_l est la chaleur massique du fluide à l'état liquide, c_g représente la chaleur massique de la vapeur d'eau et H_{fsat} est l'enthalpie de saturation de l'eau.

Pour le MCP, l'équation de conservation de l'énergie peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial H_{mcp}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\alpha_r r \frac{\partial H_{mcp}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_z \frac{\partial H_{mcp}}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (f_l \Delta h_f) \quad (1.6)$$

$$\text{avec : } H_{mcp} = \int c dT$$

α_r et α_z sont, respectivement, la diffusivité thermique radiale et axiale du MCP¹⁴, f_l représente la fraction locale de MCP à l'état liquide, c est la capacité calorifique effective du MPC ($c = f_l c_l + (1 - f_l) c_s$; c_l = capacité calorifique du MCP à l'état liquide; c_s = capacité calorifique du MCP à l'état solide) et Δh_f et T_m sont la chaleur latente et la température de fusion/solidification du MCP.

Le couplage entre les équations de transfert dans le fluide et dans le MCP se fait par l'intermédiaire des conditions d'égalité de température et compatibilité des flux :

$$-\frac{\lambda}{c} \frac{\partial H_{mcp}}{\partial r} \Big|_{r=D_i/2} = h(T_f - T_w) \quad (1.7)$$

où h est le coefficient d'échange convectif entre le fluide et la paroi, λ est la conductivité thermique du MCP ($\lambda = f_l \lambda_l + (1 - f_l) \lambda_s$; λ_l = conductivité thermique du MCP à l'état liquide; λ_s =

¹⁴ Le terme MCP désigne le composite graphite/sel. Toutes les propriétés thermophysiques utilisées sont des propriétés apparentes du milieu homogène équivalent.

conductivité thermique du MCP à l'état solide). Pour une description détaillée du modèle et des méthodes numériques utilisées, on peut se rapporter à Rady & al. [37].

Modèle simplifié de transferts

La géométrie du système de stockage (volume, nombre, diamètre et longueur des tubes, épaisseur des parois, espacement des tubes), les propriétés thermodynamiques du MCP et du fluide (masse volumique, chaleur spécifique, chaleur latente de changement de phase, conductivité thermique, etc.), les conditions d'opération (débit massique, température et pression à l'entrée du système) et l'état initial du système, étant connues ; la résolution numérique des équations 1.4 et 1.6 permet d'analyser les performances du système de stockage (évolution thermique, état de charge, position du front de solidification/fusion, production de vapeur, etc.). Cependant, dans une démarche de conception, le grand nombre de paramètres impliqués dans ces équations est souvent rédhibitoire. Des simplifications raisonnables et raisonnées du problème sont alors proposées dans un but de conception préliminaire. Elles ont été proposées par Morisson et al. [36] et validées par comparaison avec le modèle détaillé de transfert introduit ci-dessus :

- (5) La conduction thermique axiale peut être négligée aussi bien dans le fluide que dans le MCP. Comme il a été déjà signalé, on peut considérer que le fluide est à température constante tout au long de la conduite (température de saturation de l'eau à la pression de travail). Par ailleurs, la conductivité thermique axiale du MCP (cf. chapitre 2) est toujours significativement inférieure à la conductivité radiale.
- (6) On considère une valeur moyenne constante du coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et la paroi du tube. On signale que la résistance aux transferts thermiques du MCP est bien plus importante que la résistance opposée par l'interface fluide-tube, ce qui justifie l'hypothèse adoptée (cf. [37, 36]).
- (7) On suppose que les transferts par conduction entre l'interface fluide-tube et le front de solidification/fusion sont purement résistifs. Ceci équivaut à négliger la part d'énergie stockée par chaleur sensible face au stockage par chaleur latente (méthode quasi-stationnaire).

Les hypothèses 5 à 7 permettent de remplacer le problème original (équations 1.1 à 1.4) par un problème de solidification/fusion d'un cylindre creux semi-infini avec un flux convectif constant imposé sur l'interface fluide-tube. Les équations de conservation de l'énergie deviennent :

$$\begin{array}{l}
 \text{fluide} \quad G \frac{dH_f}{dz} = -\frac{2h}{r_i} (T_f - T_w) \\
 \text{MCP} \quad 0 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\lambda_r r \frac{dT}{dr} \right) - \frac{d}{dt} (\rho f_i \Delta h_f)
 \end{array} \quad (1.8)$$

où λ_r est la conductivité thermique radiale du MCP. A partir des équations 1.8, on peut démontrer [105]¹⁵ que l'évolution temporelle du front de fusion dans le MCP, supposé initialement à l'état solide et à la température T_m , est donnée par :

$$2 \left(\frac{r_m(t)}{r_i} \right)^2 \ln \frac{r_m(t)}{r_i} = \left(1 - \frac{2}{Bi} \right) \left[\left(\frac{r_m(t)}{r_i} \right)^2 - 1 \right] + 4 \tau \quad (1.9)$$

avec $\tau = Ste.Fo$, $Ste = \frac{c(T_f - T_m)}{\Delta h_f}$, $Fo = \frac{\lambda t}{\rho c r_i^2}$, $Bi = \frac{h r_i}{\lambda}$

On constate que la position du front ne dépend que du nombre de Biot et du temps adimensionnel τ . Pour obtenir la solution du problème de solidification, il suffit d'utiliser dans les équations ci-dessus les propriétés thermophysiques du MCP à l'état solide et une chaleur latente de fusion négative.

La pertinence du modèle ci-dessus (équation 1.6) dans l'étape de conception préliminaire du système de stockage a été prouvée par Morisson et al. [36] C'est l'approche que nous adopterons par la suite afin de montrer l'intérêt des matériaux composites graphite/sel.

¹⁵ [105] N. LIOR, in F. KREITH (Ed.), *Melting and freezing in the CRC Hand Book of thermal Engineering*, CRC Press, Springer, (2000).

Nomenclature

A	surface	m ²
c _p	capacité calorifique massique à pression constante	J/kg/K
d	épaisseur	m
D	diamètre	m
e	épaisseur	m
E	module de Young	Pa
f	fraction locale solide ou liquide (chapitre 5)	
	densité d'énergie libre (chapitre 6)	J/mol
	fonction (chapitre 6)	
F	fraction globale solide ou liquide (chapitre 5)	
	Energie libre (chapitre 6)	J/mol
G	débit massique (chapitre 1) ou	kg/s
	enthalpie libre (chapitre 5 et 6)	J/mol
h	coefficient de convection (chapitre 1)	W/m ² /K
	enthalpie normalisée (chapitre 5 et 6)	J/mol
H	enthalpie	J
K	module de rigidité	Pa
l	longueur	m
L	longueur	m
m	masse	mg
P	puissance (chapitre 1), prix (chapitre 1) ou	W, €
	pression (chapitre 5 et 6)	bar, Pa
q	débit	m ³ /s
Q	capacité de stockage	J
r	rayon	m
R	rayon	m
R̄	constante des gaz parfaits (chapitre 6) ou	J/K/mol
	constante universelle du gaz considéré (chapitre 5)	J/kg/K

s	entropie spécifique	J/K
S	entropie	J/K
t	temps	s ou min
T	température	°C ou K
V	volume	m ³
W	travail	J/m
x	fraction molaire ou massique	%
x, y, z	variables d'espace	m
Symboles grecs		
α	dilatation thermique	K ⁻¹
β	vitesse de balayage (chapitre 3, 5 et 6)	°C/min, °C/s
	compressibilité (chapitre 5)	Pa ⁻¹
Δh	enthalpie de changement de phase	J/kg ou J/g
ΔT	différence de température ou de degré de surfusion	°C
$\Delta V/V$	expansion volumique relative lors de la fusion	
ε	coefficient de glissement ou déformation	
γ	tension superficielle	J/m ²
λ	conductivité thermique	W/m/K
η	viscosité (chapitre 5)	kg/m/s
	rendement (chapitre 5)	
Ω	grand potentiel	J/mol
μ	potentiel chimique	J/mol
ν	volume spécifique (chapitre 5 et 6) ou	m ³ /mol
	coefficient de poisson (chapitre 5)	
ρ	masse volumique (chapitre 1, 2, 3, 4 et 5)	kg/m ³
	volume molaire (chapitre 6)	mol/m ³
τ	cisaillement	N/m ²
σ	contrainte	N/m ²
Indices		
0	référence ou état standard	
c	cristallisation	
eq	équivalent	
f	fusion	
g	graphite	
i	interne	

l	liquide
m	matrice ou massique
mcp	matériau à changement de phase
mol	molaire
onset	voir section 3.1
offset	voir section 3.1
s	solide
sat	saturation
w	paroi/mûr

Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase.

Résumé :

Ce travail est une contribution à l'étude de nouveaux matériaux composites graphite/sel pour le stockage de l'énergie thermique à haute température (>200°C), l'objectif étant d'analyser et de comprendre l'influence du graphite et de la microstructure des matériaux graphite/sel sur les propriétés de transition de phase des sels. Cette thèse a été effectuée dans le cadre de deux projets : DISTOR (Européen) et HTPSTOCK (Français). Les apports majeurs de ce travail sont triples :

- 1) Il apporte une base de données importante (propriétés de changement de phase solide-liquide) sur six sels et les composites correspondants grâce à l'analyse calorimétrique effectuée.
- 2) Des modélisations rigoureuses de la fusion de sels en milieu confiné dans plusieurs géométries ont été proposées pour comprendre pourquoi lors de la première fusion des composites mis en forme par compression, des problèmes de fuite de sel ont été observés. Ces modèles montrent que la morphologie de ces matériaux sont à l'origine de ces phénomènes : la matrice de graphite contraint l'expansion volumique du sel lors de la fusion : le sel fond sous pression ce qui aboutit à une fusion sur une large gamme de température et à une perte de densité énergétique. L'analyse de sensibilité aux divers paramètres (géométriques et physiques) montre que le module de rigidité de la matrice est le paramètre sur lequel il faut agir lors de l'élaboration des matériaux pour estomper ce phénomène.
- 3) Enfin ce travail propose une formulation thermodynamique des phénomènes de surface/interface et de présence d'impuretés dissoutes pouvant aboutir à un abaissement de la température de fusion. Il semble que les avancements de fusion observés (~5°C) soient essentiellement dus à la présence d'impuretés dissoutes (apportées par le graphite) dans le liquide, un effet Gibbs-Thomson pouvant aussi s'ajouter (~1°C, lié à la taille des amas de cristaux).

Mots clés : Stockage d'énergie à haute température, sel (MCP), graphite, DSC, propriétés de changement de phase, fusion en milieu confiné, couplage thermo-mécanique, avancement de fusion.

New graphite/salt materials for high temperature energy storage. Phase change properties study.

Abstract :

This work is a contribution to the study of new graphite/salt composites dedicated to high temperature energy storage (>200°C). The aim is to analyse and to understand the influence of both graphite and composite microstructure on the phase change properties of salts. This PHD is carried out within the framework of two projects: DISTOR (European) and HTPSTOCK (French). The major contributions of this work are threefold:

- 1) An important database (solid-liquid phase change properties) is provided from the DSC analysis of six salts and the corresponding composites.
- 2) Rigorous modelings of salts melting in confined media in several geometries are proposed to understand why, during the first melting of the compression elaborated composites, problems of salt leakage are observed. These models show that the materials morphology is responsible for these phenomena: the graphite matrix restrains the volume expansion due to salt melting: salt melts under pressure, which leads to a melting on a large temperature range and to a loss of energy density. Sensitivity analysis of parameters (geometric and physic) shows that matrix rigidity modulus is the parameter on which it is necessary to act during the composites elaboration to blur this phenomenon.
- 3) Finally, this work proposes a thermodynamic formulation of both surface/interface phenomena and the presence of dissolved impurities being able to explain a melting point lowering. It seems that the melting point lowering observed (~5°C) are mainly due to the presence of dissolved impurities (brought by graphite) in the liquid, along with an additional Gibbs-Thomson effect (~1°C, related to the size of the clusters crystals).

Key words: high temperature energy storage, salt (PCM), graphite, DSC, thermodynamic data, melting in confined media, thermo-mechanical coupling, melting point lowering.

Nuevos materiales grafito/sal para el almacenamiento de energía a altas temperaturas. Estudio de las propiedades de cambio de fase.

Resumen:

Este trabajo es una contribución al estudio de los nuevos materiales compuestos grafito/sal para el almacenamiento de energía térmica a alta temperatura ($>200^{\circ}\text{C}$), con el objetivo de analizar y entender la influencia del grafito y de la microestructura de los materiales grafito/sal sobre las propiedades cambio de fase o transición de las sales. Esta tesis se ha llevado a cabo en el marco de dos proyectos: DISTOR (Europeo) y HTPSTOCK (Francés). Los aspectos fundamentales de este trabajo son tres:

- 1) Aporta una gran base de datos (propiedades de cambio de fase sólido-líquido) en seis sales y sus compuestos correspondientes a través del análisis calorimétrico realizado.
- 2) Se han propuesto rigurosos modelos de la fusión de sal en un ambiente confinado en diversas geometrías para entender por qué después de la primera fusión de los compuestos preparados por compresión, se observaron problemas de fugas de sal. Estos modelos muestran que la morfología de estos materiales forma parte del origen de estos fenómenos: la matriz de grafito se encuentra en un estado de tensiones debido a la expansión volumétrica de la sal durante la fusión: la sal se funde bajo presión, lo que se traduce en una fusión dentro de un amplio rango de temperatura y en una pérdida de la densidad energética. El análisis de sensibilidad a los distintos parámetros (geométricos y físicos), muestra que el módulo de rigidez de la matriz es el parámetro en que se debe intervenir en la fabricación de estos materiales con el fin de evitar este fenómeno.
- 3) Por último, este trabajo sugiere una formulación termodinámica fenómenos de superficie/interfaz y que la presencia de impurezas disueltas puede conducir a una reducción de la temperatura de fusión. Parece que los desplazamientos observados del punto de fusión ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) se deben principalmente a la presencia de impurezas disueltas (aportadas por el grafito) en el líquido, un efecto Gibbs-Thomson también puede ser añadido ($\sim 1^{\circ}\text{C}$, relacionado al tamaño de los grupos de cristales).

Palabras claves: Almacenamiento de energía a altas temperaturas, sal (PCM), grafito, DSC, propiedades de cambio de fase, fusión en medio confinado, acoplamiento termo-mecánico, reducción del punto de fusión.

Nowe grafitowo-solne materiały kompozytowe przeznaczone do magazynowania energii w wysokich temperaturach. Badanie właściwości przemiany fazowej.

Streszczenie:

W pracy przedstawiono badania nowych kompozytów grafitowo-solnych przeznaczonych do magazynowania energii w wysokich temperaturach ($>200^{\circ}\text{C}$). Ich celem jest analiza i wyjaśnienie wpływu mikrostruktury zarówno grafitu jak i samego kompozytu na proces przemiany fazowej zastosowanej soli. Badania te zostały zrealizowane w ramach dwóch projektów badawczych: DISTOR (Unia Europejska) i HTPSTCK (Francja). Wynikiem pracy są trzy główne rezultaty:

- 1) Realizacja bazy danych parametrów przemiany fazowej (ze stanu stałego w ciekły) poprzez analizę kalorymetryczną (DSC) sześciu różnych soli i odpowiadających im kompozytom.
- 2) Propozycja modeli topnienia soli w ograniczonej przestrzeni dla różnych geometrii, celem wyjaśnienia problemu wycieku soli podczas pierwszego topnienia na etapie produkcji kompozytu (poprzez prasowanie). Modelowanie to wykazuje, że morfologia materiału leży u podstaw tego zjawiska: grafitowa matryca ogranicza objętościowe rozszerzanie soli wywołane procesem topnienia – oznacza to topnienie soli pod ciśnieniem, które powoduje że przemiana fazowa odbywa się w szerokim interwale temperatur oraz prowadzi do strat gęstości energii. Analiza wpływu parametrów geometrycznych i fizycznych dowodzi, że moduł sztywności matrycy jest parametrem, który należy dostosowywać podczas produkcji kompozytu by uniknąć wcześniej przedstawionego problemu.
- 3) Przedstawienie termodynamicznej formulacji zjawisk powierzchniowych i międzypowierzchniowych oraz obecności zanieczyszczeń jako przyczyny obniżenia punktu topnienia. Najwyraźniej, obniżenie punktu topnienia ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) jest spowodowane przez obecność rozpuszczonych zanieczyszczeń (wprowadzonych wraz z grafitem) w fazie ciekłej oraz efekt Gibbs'a-Thomson'a ($\sim 1^{\circ}\text{C}$, związany z gromadzeniem kryształów).

Słowa kluczowe: magazynowanie energii w wysokiej temperaturze, sól, grafit, DSC, dane termodynamiczne, obniżanie punktu topnienia, termo-mechanika