



Contribution à la caractérisation thermophysique des composites mousses métalliques/matériaux à changement de phase solide-liquide

Manel Kraiem

► To cite this version:

Manel Kraiem. Contribution à la caractérisation thermophysique des composites mousses métalliques/matériaux à changement de phase solide-liquide. Thermique [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2021. Français. NNT : 2021PESC0037 . tel-03652175

HAL Id: tel-03652175

<https://theses.hal.science/tel-03652175>

Submitted on 26 Apr 2022

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 de Doctorat

pour l'obtention du grade du

Docteur de l'Université Paris -Est

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

par

Manel KRAIEM

**Contribution à la caractérisation thermophysique des
composites mousses métalliques/matériaux à changement de
phase solide-liquide**

Dirigée par M. Mustapha KARKRI

Laboratoire de recherche : **Laboratoire CERTES, EA 3481**

Ecole doctorale : **Sciences, Ingénierie et Environnement SIE**

Soutenance le 15 Juillet 2021, devant le jury composé de :

M. Patrick Glouannec, Professeur, Université Bretagne Sud	Président
M. Frédéric GRONDIN, Professeur, Ecole centrale de Nantes	Rapporteur
Mme. Véronique MICHAUD, Professeure, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.	Rapporteuse
M. Cherif LAROUCI, Maître de Conférences HDR, ESTACA	Examineur
Mme. Isabelle RANC, Maître de Conférences, Université Paris Nanterre	Examinatrice
M. Laurent IBOS, Professeur, Université Paris Est Créteil Val de Marne	Examineur
M. Mustapha KARKRI, Maître de Conférences HDR, Université Paris Est Créteil Val de Marne	Directeur de thèse

Dédicaces

Du profond du mon cœur, je dédie ce travail ...

*A Mes chers parents **Abdelmoumen et Souad** pour leurs soutiens inconditionnels, leurs aides précieuses, leurs encouragements et leurs affections qu'ils m'ont offerts ainsi que pour les sacrifices qu'ils ont consentis au cours de mes années de thèse*

*A Mes chers frères **Ramzi et Housseem***

Pour l'amour et le soutien que j'ai trouvés en eux

Je leur souhaite une vie pleine de joie, du bonheur et du succès.

*Au feu Monsieur **Sassi BEN Nasrallah***

Je n'oublie jamais votre soutien. La confiance que vous m'avez accordée m'honore et elle restera une fierté pour moi.

*A toute la famille **KRAIEM***

*A toute la famille **MEFTEH***

A tous mes amis et collègues

Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse ont été menés à l'Université Paris Est au sein du Centre des Etudes et de Recherche en Thermique, Energétique et Systèmes « CERTES ».

Je tiens à exprimer dans un premier temps mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Mustapha KARKRI, maître de conférences HDR à l'Université Paris Est Créteil Val de Marne pour son accueil au laboratoire CERTES, sa disponibilité, son accompagnement, son soutien et ses conseils pertinents pendant ces années de thèse. Je lui adresse également ma reconnaissance pour avoir confiance en moi et pour l'aide qu'il m'a prodiguée à l'échelle humaine.

J'exprime ma gratitude envers le feu Monsieur Sassi BEN NASRALLAH, professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir pour sa contribution dans cette thèse et sa rigueur scientifique.

Je remercie les membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils consacrent à l'égard de ce travail. Je remercie notamment M. Frédéric GRONDIN et Mme. Véronique MICHAUD pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'ils accordent à ce travail.

Je souhaite remercier également les membres du laboratoire CERTES qui ont contribué au bon déroulement de ma thèse.

Résumé

La consommation énergétique mondiale croissante depuis plusieurs décennies se heurte à la raréfaction des ressources fossiles et aux risques planétaires. Face à ces problèmes, le stockage de chaleur moyennant des matériaux à changement de phase solide -liquide « MCPs » présente une solution prometteuse. Il permet de bénéficier pleinement des énergies renouvelables et il contribue à la gestion thermique des systèmes énergétiques. Les MCPs ont la capacité de stocker et libérer de l'énergie thermique lors du passage d'une phase à une autre. Cependant, l'utilisation de ces matériaux est pénalisée par leurs faibles conductivités thermiques qui limitent les puissances du stockage de chaleur. Ce travail de thèse vise à étudier des paraffines type RT21-27-35HC et RT50 et leur imprégnation dans des milieux poreux type mousses métalliques. La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation thermophysique de ces paraffines en fonction de la température. Les conductivités, les diffusivités thermiques et les masses volumiques ont été mesurées à différentes températures en utilisant la plateforme expérimentale PROTHERM du laboratoire CERTES. Comme le comportement des MCPs au cours du changement de phase solide-liquide est piloté par la dynamique des transferts de chaleur, une étude expérimentale de la fusion de la paraffine RT27 a été menée en utilisant un nouveau dispositif expérimental développé spécialement pour ce projet. La visualisation de l'interface solide/liquide et les mesures de température ont mis en exergue les régimes du transfert de chaleur conducto-convectifs pilotant la fusion. L'étude de l'évolution de la fraction liquide en fonction du temps a permis d'analyser la cinétique de fusion et de déterminer l'évolution de la chaleur stockée. L'étude des composites mousses métalliques/paraffines (MM/RT) est exposée dans la troisième section du manuscrit. Les paraffines RT21-27-35HC ont été imprégnées dans les mousses métalliques (MM) en aluminium et nickel. Les facteurs d'imprégnation des échantillons ont montré le succès du protocole de préparation développé au laboratoire. Les mesures des conductivités thermiques ont montré que des mousses d'aluminium et de nickel engendrent une intensification de l'ordre de 1751,4% et 666,8%. Les conductivités thermiques expérimentales ont été comparées ensuite à des modèles théoriques. Les masses volumiques et les chaleurs spécifiques des composites (MM/RT) ont été également mesurées.

Mots clés : Stockage de chaleur thermique, Matériau à Changement de Phase MCP, Mousse métallique/ MCP, Caractérisation thermophysique, Transfert de chaleur, Intensification de la conductivité thermique.

Abstract

The world energy consumption increased in the last decades and a continues increase in the future is predicted. An effective utilization of energy is highly required due to the scarcity of fossils fuels and to the rise of greenhouse gas emissions. In this context, thermal energy storage using solid-liquid phase change materials «PCMs» is a promising solution for saving energy. It attracts a great growing interest in many applications such as buildings, thermal control of electronic devices and thermal management of Li-ion batteries. However, it is hampered by the low thermal conductivities of PCMs which limits the storage/release rate. Hence, the enhancement of the thermal conductivity of PCMs is an important issue for the latent storage systems. This thesis studies paraffins RT21-27-35HC- RT50 and metal foams/paraffins composites. The determination of the thermophysical properties of paraffins at different temperature is firstly carried out. The differential scanning calorimetry « DSC » measurements and thermogravimetric analyses « TGA » were performed. The thermal conductivities and diffusivities of PCMs were measured by the « Hot disk» method at different temperatures. The thermodependency of their densities was also studied. Since the thermal behavior of PCMs during the solid-liquid phase change is controlled by the heat transfer mechanisms, an experimental investigation of the melting of the paraffin RT27 was conducted in the second part of this work. A new experimental device was set up in the laboratory to study the heat transfer characteristics. The visualization of the melting interface and the recording of temperature in the PCM indicate the heat transfer regimes controlling the melting process: conduction, transition regime and natural convection. The evolution of the melting fraction was used to study the kinetic of the melting process and the temporal evolution of the heat stored in RT27. The last part of this work was dedicated to the investigation of metal foams/paraffins composites. The paraffins RT21-27-RT35HC were impregnated in aluminum and nickel foams. The impregnation ratios of the composites highlighted the effectiveness of the procedure preparation. The thermal conductivities of the composites metal foams/paraffins at the solid phase were measured by the « hot disk » method. The results revealed that the thermal conductivities of aluminum foam/paraffins and nickel foams/paraffins are increased drastically until 1751,4% and 666,8% respectively. The experimental results were compared to the theoretical models. Densities' measurements of metal foams filled with paraffins were realized. The specific heats of samples were calculated from experimental results. The specific heat of

Abstract

the composite Al/ RT27 in the liquid state was measured by the transient guarded hot plate « TGHP».

Key words: Thermal energy storage, Phase change material PCM, Composite metal foam/PCM, Thermophysical characterization, Heat transfer, Thermal conductivity enhancement

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	5
Introduction	6
1.1 Stockage de chaleur.....	6
1.1.1 Stockage par chaleur sensible	6
1.1.2 Stockage par chaleur latente.....	8
1.1.3 Stockage thermochimique	9
1.1.4 Comparaison entre les types du stockage de chaleur	10
1.2 Les matériaux à changement de phase	13
1.2.1 Classification des matériaux à changement de phase.....	13
1.2.2 Les MCPs solide -liquide	14
1.2.2.1MCPs organiques	15
1.2.2.2MCPs inorganiques	19
1.2.2.3MCPs eutectiques.....	23
1.2.3 Les critères du choix d'un MCP solide-liquide.....	24
1.2.4 Les problèmes des MCPs solide-liquide	25
1.2.4.1Surfusion	25
1.2.4.2Ségrégation.....	26
1.2.4.3Cycles thermiques	27
1.2.4.4Faible conductivité thermique	27
1.3 Etat de l'art sur l'intensification de la conductivité thermique des MCPs.....	28
1.3.1 Amélioration de la conductivité thermique des MCPs par les mousses de graphite..	28
1.3.2 Imprégnation des MCPs dans des mousses métalliques	30
1.3.2.1Principe.....	30
1.3.2.2Préparation des composites mousses métalliques/ MCPs	31
1.3.2.3Imprégnation des MCPs dans des mousses de cuivre	32
1.3.2.4Imprégnation des MCPs dans les mousses d'aluminium	35
1.3.2.5Imprégnation des MCPs dans des mousses de Nickel	38
Conclusion.....	42
Références	42

Chapitre 2 : Matériaux et dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysique.....	47
Introduction	48
2.1 Matériaux.....	48
2.1.1 MCPs.....	48
2.1.2 Mousses métalliques	49
2.2 Protocoles d'élaboration des échantillons	49
2.2.1 Préparation des échantillons des MCPs	49
2.2.2 Préparation des composites mousses métalliques /MCPs	51
2.3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysique	52
2.3.1 Analyse calorimétrique différentielle « DSC »	52
2.3.2 Analyse thermogravimétrique « TGA »	53
2.3.3 Mesure des conductivités et des diffusivités thermiques par hot disk	54
2.3.3.1Présentation de l'analyseur hot disk.....	54
2.3.3.2Caractérisation des MCPs par Hot disk.....	54
2.3.3.3Caractérisation des composites mousses métalliques /MCPs par Hot disk	57
2.3.4 Mesures des masses volumiques	58
2.3.4.1Mesures des masses volumiques des MCPs.....	58
2.3.4.2Mesures des masses volumiques des composites mousses métalliques /MCPs. 60	
2.3.5 Caractérisation des composites mousses métalliques/ MCPs par plaque chaude gardée transitoire PCGT	60
Conclusion.....	62
Références	62
Chapitre 3 : Caractérisation thermophysique des matériaux à changement de phase.....	64
Introduction	65
3.1 Analyses calorimétriques différentielles.....	65
3.1.1 Paramètres des mesures.....	65
3.1.1.1Mesures à 10°C.min ⁻¹	65
3.1.1.2Mesures à 0,2°C.min ⁻¹	66
3.1.2 Températures et chaleur latentes du changement de phase.....	66
3.1.2.1Etudes de RT21, RT27, RT50	66
3.1.2.2Etude de RT35HC	72
3.1.3 Etude de la stabilité thermique des paraffines.....	76
3.1.4 Etude des chaleurs spécifiques des paraffines.....	78
3.1.4.1Evolution de la chaleur spécifique du saphir.....	78

3.1.4.2	Evolution des chaleurs spécifiques apparentes des paraffines	78
3.2	Analyse thermogravimétrique TGA	82
3.3	Conductivités thermiques	84
3.3.1	Paramètres des mesures	84
3.3.2	Evolution des conductivités thermiques en fonction de la température	84
3.4	Mesure de la diffusivité thermique	89
3.5	Evolution de la masse volumique en fonction de la température.....	92
3.6.	Exploitation des résultats expérimentaux	94
	Conclusion.....	96
	Références	97
	Chapitre 4 : Etude expérimentale de la fusion d'un matériau à changement de phase.....	98
	Introduction	99
4.1	Réalisation d'une nouvelle plateforme expérimentale	99
4.1.1	Objectifs	99
4.1.2	Description	100
4.1.2.1	Enceinte rectangulaire remplie du MCP	100
4.1.2.2	Système du chauffage.....	101
4.1.2.3	Instruments des mesures.....	102
4.1.2.4	Système d'acquisition des images.....	103
4.1.2.5	Système d'acquisition	105
4.1.2.6	Programmes de pilotage	105
4.2	Exploitation des mesures	107
4.2.1	Détermination de la fraction volumique liquide.....	107
4.2.2	Etude du stockage de chaleur	107
4.2.2.1	Chaleur sensible stockée à l'état solide.....	107
4.2.2.2	Chaleur sensible stockée à l'état liquide	108
4.2.2.3	Chaleur latente stockée.....	108
4.2.2.4	Chaleur totale stockée	108
4.2.3	Détermination du coefficient global de transfert de chaleur	109
4.3	Etude expérimentale de la fusion de RT27	109
4.3.1	Evolution de l'interface solide liquide	110
4.3.2	Distribution de la température au sein de RT27.....	113
4.3.3	Evolution de la fraction liquide du MCP au cours de la fusion	116
4.3.4	Etude du stockage de chaleur	117

4.3.5	Evolution du nombre de Nusselt moyen	118
Conclusion.....		119
Références		119
Chapitre 5 : Caractérisation thermophysique des composites mousses métalliques / paraffines		120
Introduction		121
5.1	Caractérisation structurale des mousses métalliques	121
5.2	Taux d'imprégnation des composites mousses métalliques / RT	123
5.3	Conductivités thermiques	124
5.3.1	Conductivités thermiques expérimentales.....	124
5.3.2	Prédictions théoriques des conductivités thermiques.....	129
5.4	Masses volumiques	133
5.5	Chaleurs spécifiques.....	135
5.6	Mesure de chaleur spécifique du composite Al/ RT27 liquide par PCGT	137
5.6.1	Paramètres des mesures.....	137
5.6.2	Résultats	139
Conclusion.....		140
Références.		140
Conclusions et perspectives		141
Annexe 1		145
Annexe 2		154
Annexe 3		159

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1. Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire et des émissions du CO₂ de 1965 à 2019[1]..... 2

Figure 2. Evolution de la consommation des ressources fossiles en Mtoe de 1971 au 2018 [2] 2

Chapitre 1

Figure 1.1. Augmentation de la température au cours du stockage par chaleur sensible [1] 6

Figure 1.2. Evolution de la température au cours du stockage de la chaleur dans un MCP [1] 9

Figure 1.3. Catégories des MCPs 13

Figure 1.4. Evolution du nombre des publications internationales et des citations des systèmes du stockage par chaleur latente de 2000 à 2019 [23] 14

Figure 1.5. Nombre de publications sur les systèmes du stockage à base des MCPs par domaine d'étude de 2000 à 2019 [23]..... 14

Figure 1.6. Classification des MCPs solide -liquide 15

Figure 1.7. Températures et chaleurs latentes de fusion des MCPs solide-liquide [16] 15

Figure 1.8. Températures de fusion des MCPs organiques **(a)** inférieures à 50°C, **(b)** entre 50°C et 80°C, **(c)** supérieures à 80°C [2] 17

Figure 1.9. Températures de fusion des MCPs inorganiques **(a)** inférieures à 50°C, **(b)** entre 50°C et 220°C, **(c)** supérieures à 220°C [2] 20

Figure 1.10. Températures et chaleurs latentes de fusion des familles des sels destinés au stockage de chaleur [35]..... 22

Figure 1.11. Phénomène de surfusion [41]..... 26

Figure 1.12. Séparation de phase d'un sel hydraté [35] 27

Figure 1.13. Protocole de préparation du composite mousse de graphite/ érythritol [55] 29

Figure 1.14. Observations par MEB [55] 29

Figure 1.15. Mousses métalliques **(a)** Cuivre, **(b)** Nickel et **(c)** Aluminium [62,63]..... 31

Figure 1.16. Protocole de préparation des composites mousses métalliques /MCP [62]..... 32

Figure 1.17. Composite mousse cuivre /SEBS/paraffine/PEHD [80] 33

Figure 1.18. Dispositif expérimental d'étude de la fusion de mousse de cuivre /MCP [77].... 34

Figure 1.19. Effet de la porosité et de la taille des pores sur la conductivité thermique du composite aluminium/paraffine [88] 37

Figure 1.20. Mousse d'aluminium [91]..... 37

Figure 1.21. Comparaison de l'évolution du front de fusion de la paraffine RT42 **(a)** sans mousse d'aluminium et **(b)** avec mousse d'aluminium à 10 kW.m⁻²[91] 38

Figure 1.22. Observations par MEB des mousses de nickel [95]..... 39

Liste des figures

Figure 1.23. (a-1) et (a-2) : Photo et observation MEB de la mousse de nickel ($d_p=500\text{ }\mu\text{m}$) vide, (b.1) et (b.2) : Photo et observation MEB de la mousse de Nickel ($d_p=500\text{ }\mu\text{m}$) imprégnée par le MCP [95].....	39
Figure 1.24. (a) Mousse de nickel ($d_p=25\text{PPI}$) sans MCP et (b) Mousse de nickel ($d_p=25\text{PPI}$) remplie du MCP [62].....	40
Figure 1.25. Mousse de nickel ($d_p=40\text{ PPI}$) : (a) sans MCP, (b) avec MCP [96]	41
Figure 1.26. Conductivités thermiques du CP et des composites nickel/CP [97]	41

Chapitre 2

Figure 2.1. Bouteille de paraffine « homogène »	48
Figure 2.2. Mousses métalliques (a) d'aluminium, (b) nickel ($d_p=0,9\text{ mm}$) et (c) nickel ($d_p=2,3\text{mm}$)	49
Figure 2.3. Moule de préparation des échantillons de paraffines à l'état solide	50
Figure 2.4. Protocole de préparation des échantillons à l'état solide	50
Figure 2.5. Schéma du dispositif expérimental de préparation des composites mousses métalliques /MCPs	51
Figure 2.6. Protocole de préparation des composites mousses métalliques /MCPs.....	52
Figure 2.7. Calorimètre Diamond Perkin Elmer	53
Figure 2.8. TGA 4000 Perkin Elmer	53
Figure 2.9. Analyseur Hot disk TPS2500.....	54
Figure 2.10. Dispositif de caractérisation d'un MCP à l'état solide	55
Figure 2.11. Emplacement de la sonde de mesure	55
Figure 2.12. Protocole de caractérisation d'un MCP liquide par hot disk	56
Figure 2.13. Emplacement de la sonde dans la paraffine liquide	56
Figure 2.14. Protocole de caractérisation des composites mousses métalliques /RT par hot disk	57
Figure 2.15. Dispositif de caractérisation des composites par Hot disk.....	57
Figure 2.16. Pycnomètres pour les mesures (a) à l'état solide, (b) à l'état liquide ; (c) Balance de précision 0,001g	58
Figure 2.17. Dispositif expérimental de mesure de la masse volumique d'un MCP à l'état liquide.....	60
Figure 2.18. Mesure de la masse du pycnomètre rempli du MCP liquide	60
Figure 2.19. Photo du dispositif expérimental de la méthode PCGT.....	61
Figure 2.20. Dispositif expérimental de la méthode de plaque chaude gardée transitoire PCGT [17]	62

Chapitre 3

Figure 3.1. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe (a) et du refroidissement (b) de RT21	67
---	----

Figure 3.2. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe (a) et du refroidissement (b) de RT27	68
Figure 3.3. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe (a) et du refroidissement (b) de RT50	68
Figure 3.4. Etude de RT21 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	69
Figure 3.5 Etude de RT21 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	70
Figure 3.6. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe (a) et du refroidissement (b) de RT35HC	73
Figure 3.7. Etude de RT35HC en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	74
Figure 3.8. Etude de RT35HC en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	75
Figure 3.9. Etude en DSC de RT21 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	76
Figure 3.10. Etude en DSC de RT27 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	77
Figure 3.11. Etude en DSC de RT35HC au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	77
Figure 3.12. Etude en DSC de RT50 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	77
Figure 3.13. Evolution de la chaleur spécifique du saphir en fonction de la température	78
Figure 3.14. Evolution des chaleurs spécifiques apparentes en fonction de la température ...	79
Figure 3.15. Evolution de la chaleur spécifique de RT21 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température	80
Figure 3.16. Evolution de la chaleur spécifique de RT27 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température	80
Figure 3.17. Evolution de la chaleur spécifique de RT35HC à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température	81
Figure 3.18. Evolution de la chaleur spécifique de RT50 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température	81
Figure 3.19. Eude de la dégradation des paraffines en fonction de la température.....	82
Figure 3.20. Evolution de la dérivée de perte de masse en fonction de la température	83
Figure 3.21. Evolution de la conductivité thermique de RT21 en fonction de la température	85
Figure 3.22. Evolution de la conductivité thermique de RT27 en fonction de la température	86
Figure 3.23. Evolution de la conductivité thermique de RT35HC en fonction de la température	86
Figure 3.24. Evolution de la conductivité thermique de RT50 en fonction de la température	87
Figure 3.25. Evolution de la diffusivité thermique de RT21 en fonction de la température...	89
Figure 3.26. Evolution de la diffusivité thermique de RT27 en fonction de la température...	90
Figure 3.27. Evolution de la diffusivité thermique de RT35HC en fonction de la température	90
Figure 3.28. Evolution de la diffusivité thermique de RT50 en fonction de la température...	90
Figure 3.29. Evolution de la masse volumique de RT21 liquide en fonction de la température	93

Figure 3.30. Evolution de la masse volumique de RT27 liquide en fonction de la température	93
---	----

Figure 3.31. Evolution de la masse volumique de RT35HC liquide en fonction de la température.....	93
--	----

Figure 3.32. Evolution de la masse volumique de RT50 liquide en fonction de la température	93
---	----

Chapitre 4

Figure 4.1. Dispositif expérimental FISOMP	99
---	----

Figure 4.2. Schéma du dispositif FISOMP.....	100
---	-----

Figure 4.3. Bac rempli du MCP	101
--	-----

Figure 4.4. Résistance chauffante.....	101
---	-----

Figure 4.5. Fluxmètre	102
------------------------------------	-----

Figure 4.6. Thermocouple type K	103
--	-----

Figure 4.7. Emplacement des thermocouples dans le MCP	103
--	-----

Figure 4.8. Caméra WX100	104
---------------------------------------	-----

Figure 4.9. Objectif Sigma Macro 105 mm F2,8	104
---	-----

Figure 4.10. Système d'acquisition des images.....	104
---	-----

Figure 4.11. Modules NI	105
--------------------------------------	-----

Figure 4.12. Interface du logiciel PFV en mode LIVE	106
--	-----

Figure 4.13. Interface du logiciel PFV au cours d'enregistrement	106
---	-----

Figure 4.14. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27 (Régime I : Conduction)	110
--	-----

Figure 4.15. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27 (Régime II : Conduction -Convection naturelle)	111
---	-----

Figure 4.16. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27	111
---	-----

Figure 4.17. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27	112
---	-----

Figure 4.18. Positions des thermocouples dans RT27.....	113
--	-----

Figure 4.19. Evolution de la température au sein de RT27 au cours de la fusion.....	113
--	-----

Figure 4.20. Evolution de la température de RT27 au cours de la fusion jusqu'à $t=62$ min	114
--	-----

Figure 4.21. Evolution de la température de RT27 de $t=62$ min à $t=242$ min	115
---	-----

Figure 4.22. Surface fictive à $t=62$ min.....	115
---	-----

Figure 4.23. Evolution de la température de $t=242$ min à $t=482$ min	115
--	-----

Figure 4.24. Surface fictive à $t=242$ min.....	116
--	-----

Figure 4.25. Image binaire à $t=92$ min	117
--	-----

Figure 4.26. Evolution de la fraction liquide de RT27 en fonction du temps	117
---	-----

Figure 4.27. Evolution de la chaleur stockée dans 212 g de RT27 en fonction du temps	117
--	-----

Figure 4.28. Evolution de nombre de Nusselt moyen au cours de la fusion de RT27	119
--	-----

Chapitre 5

Figure 5.1. Mousse d'Aluminium	121
Figure 5.2. Mousse de Nickel ($d_p=2,3$ mm)	122
Figure 5.3. Composites mousses métalliques /RT27	123
Figure 5.4. Conductivités thermiques des composites Al/ RT(module isotrope)	125
Figure 5.5. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT (module isotrope)	126
Figure 5.6. Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT21	127
Figure 5.7. Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT27	127
Figure 5.8. Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT35HC.....	128
Figure 5.9. Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Ni/ RT21.....	128
Figure 5.10. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT27	128
Figure 5.11. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT35HC	129
Figure 5.12. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT21.....	133
Figure 5.13. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT27.....	133
Figure 5.14. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT35HC	134
Figure 5.15. Moule en Aluminium.....	137
Figure 5.16. Dimensions du moule	137
Figure 5.17. Evolution des densités de flux et des températures en fonction du temps de Al /RT27 à l'état liquide.....	139

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1. Propriétés thermophysiques des matériaux du stockage par chaleur sensible	8
Tableau 1.2. Exemples de réactions du stockage thermochimique de chaleur à haute température [8]	10
Tableau 1.3. Comparaison entre le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente [17]	11
Tableau 1.4. Résumé de la comparaison entre les types du stockage de chaleur	12
Tableau 1.5. Températures et chaleurs latentes de fusion des paraffines	18
Tableau 1.6. Températures et chaleurs latentes de fusion des acides gras	18
Tableau 1.7. Températures et chaleurs latentes des esters	19
Tableau 1.8. Températures et chaleurs latentes des alcools	19
Tableau 1.9. Températures et chaleurs latentes des sels hydratés	22
Tableau 1.10. Températures et chaleurs latentes de fusion des sels	23
Tableau 1.11. Températures et chaleurs latentes de fusion des métaux	23
Tableau 1.12. Températures et chaleurs latentes des MCPs eutectiques	24
Tableau 1.13. Comparaison des propriétés des métaux des mousses métalliques [64]	31

Chapitre 2

Tableau 2.1. Intervalle de températures du changement de phase des paraffines étudiées [1]	48
Tableau 2.2. Caractéristiques des mousses métalliques	49

Chapitre 3

Tableau 3.1. Paramètres de mesures DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	65
Tableau 3.2. Paramètres des mesures DSC à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	66
Tableau 3.3. Propriétés du changement de phase de RT21	71
Tableau 3.4. Propriétés du changement de phase de RT27	71
Tableau 3.5. Propriétés du changement de phase de RT50	72
Tableau 3.6. Propriétés du changement de phase de RT35HC	76
Tableau 3.7. Paramètres α - et β - des évolutions de la chaleur spécifique des paraffines	81
Tableau 3.8. Valeurs moyennes des chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide des RT....	82
Tableau 3.9. Taux de dégradation des paraffines	83
Tableau 3.10. Paramètres des mesures Hot disk	84
Tableau 3.11. Conductivités thermiques de RT21 à différentes températures	87
Tableau 3.12. Conductivités thermiques de RT27 à différentes températures	87
Tableau 3.13. Conductivités thermiques de RT35HC à différentes températures	88

Tableau 3.14. Conductivités thermiques de RT50 à différentes températures.....	88
Tableau 3.15. Résumé des conductivités thermiques moyennes	88
Tableau 3.16. Diffusivités thermiques de RT21 à différentes températures	91
Tableau 3.17. Diffusivités thermiques de RT27 à différentes températures	91
Tableau 3.18. Diffusivités thermiques de RT35HC à différentes températures	91
Tableau 3.19. Diffusivités thermiques de RT50 à différentes températures.....	91
Tableau 3.20. Masses volumiques de RT21 à différentes températures	92
Tableau 3.21. Masses volumiques de RT27 à différentes températures	92
Tableau 3.22. Masses volumiques de RT35HC à différentes températures	92
Tableau 3.23. Masses volumiques de RT50 à différentes températures	93
Tableau 3.24. Coefficients d'expansion thermique.....	94
Tableau 3.25. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT21	95
Tableau 3.26. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT27	95
Tableau 3.27. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT35HC	95
Tableau 3.28. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT50	96

Chapitre 4

Tableau 4.1. Paramètres du système du chauffage.....	109
Tableau 4.2. Paramètres de l'acquisition des images.....	109
Tableau 4.3. Caractéristiques du stockage de chaleur dans une masse de 0,212 kg de RT27	118
Tableau 4.4. Caractéristiques du stockage de chaleur dans une masse de 1 kg de RT27	118

Chapitre 5

Tableau 5.1. Caractéristiques structurales des mousses d'Aluminium et de Nickel.....	122
Tableau 5.2. Taux d'imprégnation des composites mousses métalliques / RT21	124
Tableau 5.3. Taux d'imprégnation des composites mousses métalliques / RT27	124
Tableau 5.4. Taux d'imprégnation des composites mousses métalliques / RT35HC	124
Tableau 5.5. Paramètres des mesures Hot disk	124
Tableau 5.6. Conductivités thermiques des composites Al/ RT	125
Tableau 5.7. Conductivités thermiques des composites Ni /RT21-35HC	126
Tableau 5.8. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT27	127
Tableau 5.9. Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Al /RT	128
Tableau 5.10. Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Ni / RT	129

Tableau 5.11. Modèles théoriques de la prédiction de la conductivité thermique des composites mousses métalliques /RT.....	130
Tableau 5.12. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Bhattacharya des composites Al/ RT	130
Tableau 5.13. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Bhattacharya des composites Ni/ RT	131
Tableau 5.14. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Dul'nev des composites Al/ RT	131
Tableau 5.15. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Dul'nev des composites Ni / RT	132
Tableau 5.16. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Singh des composites Al/ RT.....	132
Tableau 5.17. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Singh des composites Ni/ RT.....	133
Tableau 5.18. Masses volumiques des composites mousses métalliques/ paraffine RT21 ..	135
Tableau 5.19. Masses volumiques des composites mousses métalliques/ paraffine RT27 ..	135
Tableau 5.20. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT35HC	135
Tableau 5.21. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT21 à l'état solide.....	136
Tableau 5.22. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT27 à l'état solide.....	136
Tableau 5.23. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT35HC à l'état solide	136
Tableau 5.24. Paramètres de mesure de la chaleur spécifique du composite Al/ RT27 à l'état liquide par PCGT	138
Tableau 5.25. Détails du calcul de la chaleur spécifique du composite Al /RT27 à l'état liquide	139

Nomenclature

Al	Aluminium	-
a	Diffusivité thermique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
CP	Palmitate de cétyle	-
C_p	Chaleur spécifique	$\text{kJ}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
DSC	Analyse calorimétrique différentielle	-
d	Diamètre	mm
$\frac{dH}{dt}$	Fux de chaleur mesuré par DSC	W
e	Epaisseur de l'échantillon	m
f_l	Fraction liquide	-
H	Hauteur de la cavité rectangulaire	m
$\bar{h}(t)$	Coefficient d'échange convectif moyen	$\text{W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
I	Intensification de la conductivité thermique	-
MCP	Matériau à changement de phase	-
MEB	Microscopie électronique à balayage	-
MM	Mousse métallique	-
Mtoe	Mégatonne d'équivalent pétrole	-
m	Masse	kg
Ni	Nickel	-
NP	Nombre de pixels	Pixels
Nu	Nombre de Nusselt	-
n	Nombre des thermocouples	Thermocouples
P	Puissance	W
PCGT	Plaque chaude gardée transitoire	-
PETG	Polyéthylène téréphtalate	-
PFV	Photron Fastcam Viewer	-
PPI	Densité des pores	Pores par pouce
PVC	Polychlorure de vinyle	-
p	Pression	bar
Q	Chaleur	kJ
S	Surface de l'échantillon	m^2
T	Température	°C

Nomenclature

TGA	Analyse thermogravimétrique	-
t	Temps	s
t _{caméra}	Pas d'acquisition des images	s
t _e	Pas d'acquisition du programme Lab VIEW	s
V	Volume	m ³

Alphabet grec

α	Facteur d'imprégnation	-
β	Coefficient d'expansion thermique	K ⁻¹
Δ	Ecart	
ΔH	Chaleur latente du changement de phase	kJ.kg ⁻¹
ΔT	Degré de surfusion	°C
ε	Porosité	%
ϕ	Densité de flux de chaleur	W.m ⁻²
λ	Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³

Indices et exposants

Indices

I	Etat physique initial
II	Etat physique final
I-II	Passage de I à II
1	Face inférieure de l'échantillon
2	Face supérieure de l'échantillon
a	Echangeur inférieur
app	Apparente
ax	Axiale
b	Echangeur supérieur
Couvercle	Couvercle du moule
c	Composite
ech	Echantillon
exp	Expérimental
f	Final
g	Grandeur massique
Inf, moule	Face inférieure du moule

Nomenclature

i	Initial
Latente	Forme latente
L-S	Changement de phase liquide-solide
l	Liquide
lig	Ligament
métal	Métal de la mousse métallique
mol	Grandeur molaire
moy	Moyenne
par	Paroi gauche
p	Pores
rad	Radiale
réf	Référence
Sensible	Forme sensible
S-L	Changement de phase solide-liquide
S-S	Changement de phase solide-solide
s	Solide
tot	Total
v	Grandeur volumique
vide	Mousse métallique vide
Exposants	
*	Moyenne de cristallisation

Introduction générale

Introduction générale

La consommation énergétique mondiale, illustrée par la figure 1, est en croissance continue depuis plusieurs décennies [1]. Il en résulte une accentuation notable des émissions des gaz à effet de serre (figure 1) et une augmentation de la consommation des ressources fossiles comme le montre la figure 2.

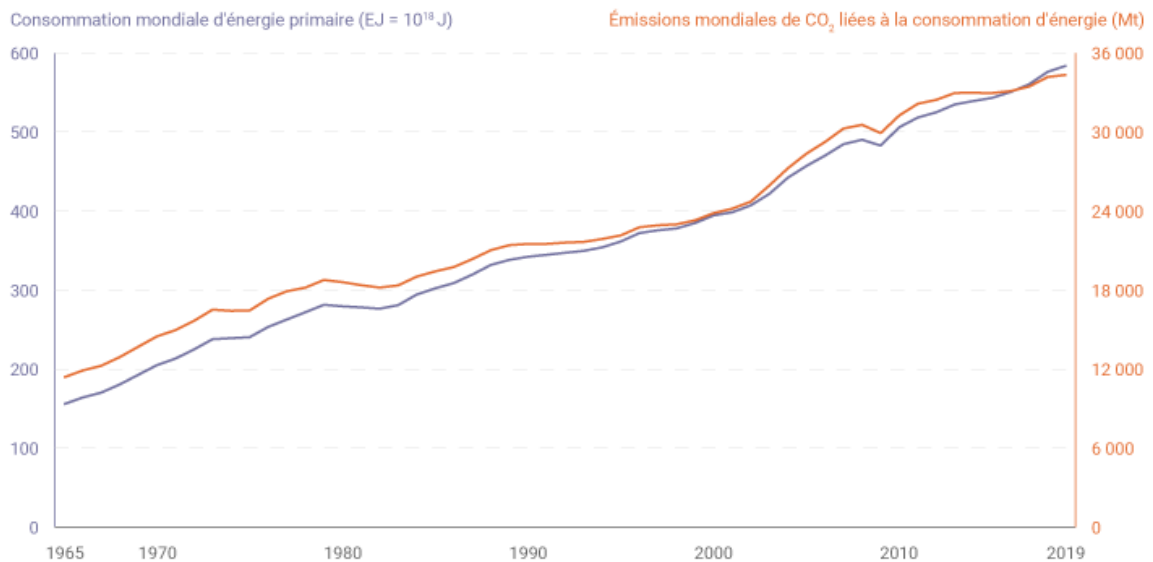


Figure 1. Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire et des émissions du CO₂ de 1965 à 2019[1]

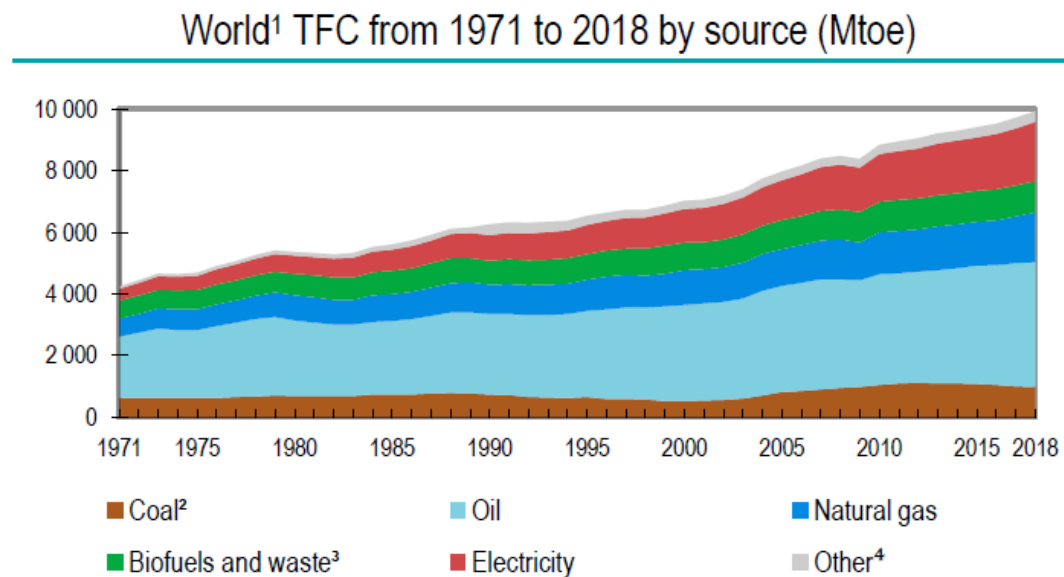


Figure 2. Evolution de la consommation des ressources fossiles en Mtoe de 1971 au 2018 [2]

Cette demande énergétique devrait augmenter fortement pendant les prochaines décennies et bondira de 46,9% entre 2018 et 2050 [3] en raison de la croissance démographique et du

développement économique. Cette hausse se heurte d'abord au problème de la raréfaction des ressources fossiles étant donné que l'épuisement des réserves mondiales en ressources fossiles est estimé à 50 ans pour le pétrole et pour le gaz naturel et à 132 ans pour le charbon [4]. Le deuxième problème affronté consiste aux risques planétaires et sanitaires des émissions des gaz à effet de serre. Face à ces problèmes, la gestion thermique des systèmes énergétiques et le recours aux énergies renouvelables sont indispensables à la réduction de la consommation énergétique et à la protection de la planète. Dans ce contexte, le stockage de chaleur est l'une des solutions explorées. Il permet de bénéficier pleinement de l'énergie solaire dont la production est intermittente, irrégulière et décalée par rapport aux besoins quotidiens et saisonniers. Ceci est réalisé en stockant la chaleur pendant les heures et les saisons correspondantes aux pics de la production solaire (jour, été) et en restituant l'énergie stockée au cours des périodes moins productives (hiver, nuage, nuit). Le stockage de chaleur contribue également à l'optimisation des systèmes énergétiques et à l'amélioration de leurs efficacités. Les techniques du stockage de chaleur incluent le stockage par chaleur sensible, le stockage par chaleur latente et le stockage thermochimique. Parmi ces méthodes, le stockage de chaleur par chaleur latente moyennant des matériaux à changement de phase solide-liquide MCP suscite un intérêt accru dans les établissements de recherche et dans les secteurs résidentiels et industriels. Ces matériaux ont la capacité de stocker et de libérer l'énergie thermique lors du passage d'un état physique à un autre.

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse aux MCPs type paraffines destinés au stockage de chaleur dans le domaine des bâtiments, le refroidissement électronique, la gestion thermique des batteries et les échangeurs de chaleur. Les paraffines se caractérisent par la diversité de leurs températures de fusion, leurs densités de stockage élevées et leurs faibles coûts. Une étude de l'évolution de leurs propriétés thermophysiques en fonction de la température demeure incontournable dans les applications du stockage de chaleur. Elle présente également un intérêt dans la conception d'un système du stockage de chaleur. En outre, l'utilisation de ces matériaux est freinée par la complexité du phénomène du changement de phase solide-liquide qui est piloté par la dynamique des transferts de chaleur. La compréhension et l'analyse de ces phénomènes de transferts de chaleur s'avèrent donc indispensable pour le développement et l'optimisation d'un système de stockage de chaleur par chaleur latente. L'utilisation des paraffines est par ailleurs pénalisée par leurs faibles conductivités thermiques qui limitent l'efficacité des systèmes du stockage de chaleur.

Ce travail de thèse vise d'abord à déterminer expérimentalement les propriétés thermophysiques des paraffines en fonction de la température. Le deuxième objectif consiste à étudier expérimentalement les mécanismes du transfert de chaleur au cours de la fusion. L'investigation d'une piste d'intensification des conductivités thermiques des paraffines par imprégnation dans des mousses métalliques présente le troisième objectif de ce travail.

Le présent manuscrit est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur le stockage de chaleur et sur les matériaux à changement de phase. Il présente également un état de l'art sur l'intensification des conductivités thermiques des MCPs par imprégnation dans des structures poreuses conductrices notamment dans des mousses métalliques.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les protocoles de préparation des échantillons des paraffines et des composites mousses métalliques/ paraffines. Il décrit également les dispositifs expérimentaux utilisés pour la détermination des propriétés thermophysiques.

Le troisième chapitre est destiné à la caractérisation thermophysique des paraffines en fonction de la température. Les propriétés du stockage de chaleur, incluant les températures et les chaleurs latentes de fusion et de solidification sont déterminées. Une étude de la thermodépendance des chaleurs spécifiques, des conductivités thermiques, des diffusivités thermiques et des masses volumiques des MCPs a été menée. L'investigation de la dégradation des masses de ces matériaux en fonction de la température est également effectuée.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude expérimentale de la fusion d'une paraffine. Pour mener à bien cette étude, un nouveau dispositif expérimental a été développé. L'analyse des phénomènes des transferts de chaleur au cours de la fusion suivie d'une étude de la cinétique de la fusion sont menées. Une étude du stockage de chaleur dans le MCP est également réalisée.

Le cinquième chapitre porte sur la caractérisation thermophysique des composites mousses métalliques /paraffines. Il permet de mettre en exergue l'intensification des conductivités thermiques des MCPs. Le manuscrit est achevé par une conclusion générale qui présente une synthèse des principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Références

- [1] BP, Statistical Review of World Energy, Juin 2020
- [2] Key World Energy Statistics 2020, International Energy Agency IEA, August 2020
- [3] International Energy Outlook 2019 with projections to 2050, September 2019
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ressources_et_consommation_énergétiques_mondiales

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Introduction

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les matériaux à changement de phase « MCPs » et sur les composites mousses métalliques/ MCPs destinés au stockage de la chaleur thermique. Les modes du stockage, les types des matériaux à changement de phase, leurs propriétés ainsi que leurs critères de sélection sont énoncés. Les inconvénients des matériaux à changement de phase sont également cités. Enfin, une revue bibliographique sur l'intensification du transfert de chaleur par l'utilisation des mousses métalliques a été menée.

1.1 Stockage de chaleur

Le stockage de la chaleur consiste à emmagasiner l'énergie thermique pour une utilisation ultérieure à l'échelle quotidienne et/ou saisonnière. Il permet de stocker la chaleur lorsque sa disponibilité excède sa consommation et à la restituer au moment où la demande énergétique s'avère supérieure. Cette technique présente une solution incontournable pour le problème du décalage entre la production et la consommation de l'énergie.

Il existe trois méthodes du stockage de la chaleur : stockage par chaleur sensible, stockage par chaleur latente et stockage thermochimique.

1.1.1 Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible est assuré par une augmentation de la température du support du stockage sans changement de son état physique comme le montre la figure 1.1. Cette variation de la température résulte d'un transfert thermique par conduction, convection ou rayonnement avec la source d'énergie à stocker.

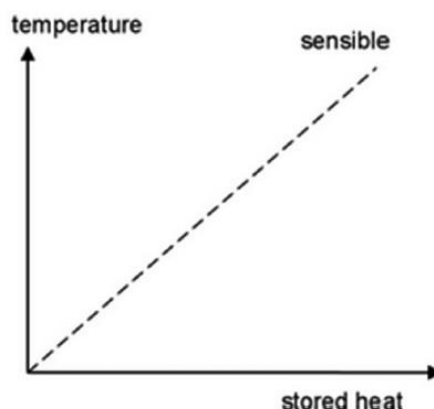


Figure 1.1. Augmentation de la température au cours du stockage par chaleur sensible [1]

La quantité de la chaleur stockée Q , régie par l'équation (1.1), dépend de la masse du matériau du stockage m , de sa chaleur spécifique C_p et de la différence de la température entre l'état final T_f et l'état initial T_i du matériau.

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p(T)dT \quad (1.1)$$

Si la chaleur spécifique est considérée constante sur l'intervalle de température $[T_i, T_f]$, la chaleur stockée Q est donnée par l'équation (1.2)

$$Q = mC_p(T_f - T_i) \quad (1.2)$$

Le stockage par chaleur sensible s'effectue dans des milieux solides et liquides [2-3]. Les milieux solides utilisés sont des matériaux métalliques comme le cuivre, l'aluminium, le fer, la fonte et des matériaux non métalliques tels que le béton, le gravier, le granite, le marbre, le sable et la brique. Les métaux, caractérisés par des diffusivités thermiques élevées, sont compatibles avec les applications qui exigent un stockage et un déstockage rapide de la chaleur. Néanmoins, leurs coûts élevés limitent leurs applications. Les non -métaux disposent d'une faible diffusivité thermique. Ils sont adéquats aux applications à lent cycle du stockage de la chaleur. Les principaux milieux liquides utilisés pour le stockage par chaleur sensible sont l'eau, les sels fondus et les huiles organiques. L'eau possède une chaleur spécifique très élevée par rapport aux autres liquides ce qui lui confère une importance dans les applications à plage de température de 25°C à 90°C [4]. Sa pression de vapeur élevée et son problème de corrosivité sont ses principaux inconvénients. Les sels fondus sont compatibles avec les applications à haute température jusqu'à 400°C [3]. Ils se caractérisent par une faible pression de vapeur par rapport à l'eau. Ils présentent l'avantage des capacités du stockage volumiques élevées par rapport aux autres liquides en raison de leurs masses volumiques élevées. Leurs inconvénients est la corrosivité. Les huiles organiques sont utilisées dans les applications à haute température jusqu'à 400°C [3]. Elles se caractérisent par une faible pression de vapeur relativement à l'eau. Elles sont moins coûteuses que les sels fondus. Un résumé des propriétés de quelques matériaux du stockage par chaleur sensible est illustré dans le tableau 1.1

Type	Matériau	ρ	C_p	λ	ρC_p	Référence
		kg.m^{-3}	$\text{kJ.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{kJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$	
Solide	Fonte	7800	0,6	40	4680	[5]
	Aluminium	2707	0,89	218	2409,23	[6]
	Béton	2200	0,85	1,5	1805	[5]
	Brique de Magnésie	3000	1,15	5	3450	[5]
	Eau	1000	4,184	0,58	4184	[3]
Liquide	K- NaNO_3	1950	1, 57	0. 50	3061,5	[7]
	Huile minérale	770	1,966	0,12	1513,82	[5]

Tableau 1.1. Propriétés thermophysiques des matériaux du stockage par chaleur sensible

1.1.2 Stockage par chaleur latente

Le stockage par chaleur latente consiste à stocker et à restituer la chaleur sous forme de chaleur latente qui s'opère lors du changement de phase d'un matériau. Il s'effectue à une température constante ou quasi-constante. Il utilise des supports du stockage appelés des matériaux à changements de phase MCPs qui emmagasinent la chaleur au cours de leurs changements de phase endothermiques tels que la sublimation, la fusion et la vaporisation. La chaleur stockée par les MCPs est restituée durant leurs transitions de phase exothermique comme la condensation, la solidification et la liquéfaction. La quantité de la chaleur stockée ou déstockée sous forme de chaleur latente au cours du changement de phase de l'état physique I à l'état physique II est décrite dans l'équation (1.3). Elle dépend de la masse m du MCP et de sa chaleur latente du changement de phase ΔH_{I-II} .

$$Q_{\text{latente}} = m\Delta H_{I-II} \quad (1.3)$$

L'évolution de la température d'un MCP pur au cours du stockage de la chaleur est illustrée par la figure 1.2. Le matériau, se trouvant initialement à un état physique I et à une température T_i , stocke la chaleur par chaleur sensible $Q_{\text{sensible},I}$ à mesure que sa température augmente jusqu'à atteindre sa température du changement de phase T_{I-II} . A ce stade, il stocke la chaleur à une température constante T_{I-II} sous forme de chaleur latente Q_{latente} lui permettant de passer de l'état physique I à l'état II. Puis, la chaleur est stockée par voie sensible $Q_{\text{sensible}, II}$ par le MCP à l'état physique II suite à l'augmentation de la température de T_{I-II} à la température finale T_f .

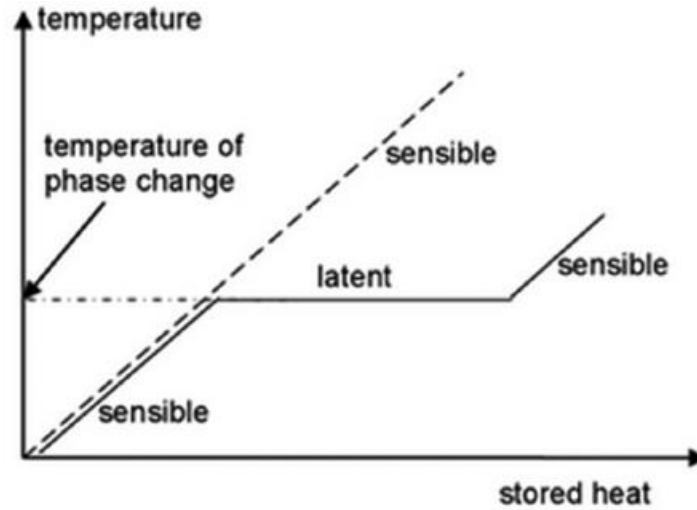


Figure 1.2. Evolution de la température au cours du stockage de la chaleur dans un MCP
[1]

La quantité de la chaleur totale stockée dans un MCP pur est donnée par les équations (1.4) et (1.5) où C_{pI} et C_{pII} présentent respectivement les chaleurs spécifiques du MCP aux états physiques I et II, T_{I-II} indique la température du changement de phase de l'état I à l'état II.

$$Q_{\text{totale}} = Q_{\text{sensible,I}} + Q_{\text{latente}} + Q_{\text{sensible,II}} \quad (1.4)$$

$$Q_{\text{totale}} = \int_{T_i}^{T_{I-II}} mC_{pI}(T)dT + m\Delta H_{I-II} + \int_{T_{I-II}}^{T_f} mC_{pII}(T)dT \quad (1.5)$$

Si les chaleurs spécifiques du MCP aux états physiques I et II sont considérées constantes sur les intervalles de températures $[T_i, T_{I-II}]$ et $[T_{I-II}, T_f]$, la chaleur totale stockée est décrite par l'équation (1.6) :

$$Q_{\text{totale}} = mC_{pI}(T_{I-II} - T_i) + m\Delta H_{I-II} + mC_{pII}(T_f - T_{I-II}) \quad (1.6)$$

Un état de l'art détaillé sur les matériaux à changement de phase dédiés au stockage par chaleur latente sera réalisé dans le paragraphe 1.2.

1.1.3 Stockage thermochimique

Le stockage thermochimique repose sur l'utilisation d'une réaction chimique réversible, donnée par l'équation (1.7), endothermique dans un sens et exothermique dans le sens inverse. La phase du stockage de la chaleur s'effectue en fournissant au système la chaleur Q nécessaire à la dissociation de l'élément chimique AB en deux produits A et B. Cette chaleur consiste à la chaleur requise à la rupture des liaisons chimiques des molécules du composé AB. Le

déstockage de la chaleur correspond à une combinaison de A et B afin de reconstituer l'élément AB selon une réaction exothermique. La chaleur dégagée résulte de la formation des liaisons chimiques entre A et B pour la synthèse de AB.



Le stockage thermochimique est caractérisé par une densité du stockage élevé et il est utilisé dans les applications à haute température jusqu'à 1500°C [8]. Il est approprié aux applications du stockage à long termes allant jusqu'aux quelques mois. Il suscite un intérêt particulier dans les applications solaires. Il permet de stocker l'énergie solaire en été lorsqu'elle est abondante et de la restituer en hiver quand elle est insuffisante pour couvrir les besoins en chauffage. Les réactions thermochimiques peuvent être du type solide –gaz, liquide- gaz et gaz – gaz comme le montre le tableau 1.2. Cependant, le stockage thermochimique présente des limitations telles que le problème de réversibilité des réactions, la dégradation des matériaux au cours des cycles du stockage, les problèmes écologiques liés à l'émission du CO₂ et à la toxicité des produits des réactions comme CO, CoO, Co₃O₄ et le coût élevé. Cette technique, étudiée depuis 1990 [9-10-11], est encore au stade de recherche [8] en vue de surmonter les problèmes qu'elles posent.

Réactions	T °C	p Bar	Q _{mol} kJ.mol ⁻¹	Q _g kJ.kg ⁻¹	Q _v MJ.m ⁻³
Réactions solide -gaz					
Carbonate CaCO ₃ (s) + ΔH ⇌ CaO(s) + CO ₂ (g)	973–1273	0–10	178	3029	3260
Oxyde métallique 2Co ₃ O ₄ (s) + ΔH ⇌ 6CoO(s) + O ₂ (g)	~900	~1	200	844	720
Réactions liquide-gaz					
NH ₄ HSO ₄ (l) + ΔH ⇌ NH ₃ (g) + H ₂ O(g) + SO ₃ (g)	417	1,48	336	-	3016
Réactions gaz-gaz					
2NH ₃ (g) + ΔH ⇌ N ₂ (g) + 3H ₂ (g)	400–700	100–300	66.9	3924	0.675
2SO ₃ (g) + ΔH ⇌ 2SO ₂ (g) + O ₂ (g)	1000–1500	1–5	197.9	-	2325.6

Tableau 1.2. Exemples de réactions du stockage thermochimique de chaleur à haute température [8]

Une étude détaillée sur les réactions et les systèmes du stockage thermochimique est menée dans [8].

1.1.4 Comparaison entre les types du stockage de chaleur

La comparaison entre les méthodes du stockage de chaleur est menée par le biais des critères suivants : la plage de température du fonctionnement, la densité volumique du stockage, l'efficacité du stockage, le coût, la durabilité et la disponibilité commerciale.

La comparaison entre les techniques du stockage de chaleur en termes de la plage de températures du fonctionnement montre que le stockage par chaleur latente est utilisé sur un large domaine de températures englobant le stockage du froid [-20°C, 5°C], le stockage à basse température [5°C, 40°C], le stockage à moyenne température [40°C, 80°C] et le stockage à haute température [80°C, 1600°C] [12]. Ceci confère à ce type du stockage une diversité de ses applications tels que la production du froid, le secteur des bâtiments, le refroidissement électronique, le stockage de l'énergie solaire et la récupération de la chaleur fatale industrielle [13]. Le stockage par chaleur sensible couvre un domaine de température plus réduit que celui du stockage par chaleur latente qui est compris entre 25°C et 500°C [3]. Quant au stockage thermochimique, il est destiné principalement aux applications à hautes températures qui se situent entre 180°C et 2300°C [8, 14,15].

La densité volumique du stockage par chaleur latente est 5 à 14 fois plus élevée que celle par chaleur sensible [16]. De ce fait, le stockage d'une même quantité de chaleur requiert des systèmes du stockage par chaleur latente moins volumineux que ceux du stockage par chaleur sensible. Le tableau 1.3 illustre une comparaison entre les masses m et les volumes V des matériaux du stockage par chaleur sensible et latente utilisés pour stocker une même quantité d'énergie de 10^6 J. Il est notable que le stockage d'une énergie de 10^6 J par chaleur latente utilise des masses des matériaux qui sont de 3 à 15 fois inférieures que celles utilisées pour le stockage par chaleur sensible. Les volumes des MCPs utilisés sont de 2,4 à 11 fois plus petits que ceux des supports du stockage sensible. Quant au stockage thermochimique, il dispose de la densité du stockage la plus élevée par rapport aux autres types du stockage [18].

Type	Matériau	Propriétés					
		ρ	C_p	ΔH_{I-II}	ΔH_{I-II}	m	V
		kg.m ⁻³	kJ.kg ⁻¹ K ⁻¹	kJ.kg ⁻¹	kJ.dm ⁻³	kg	m ³
Sensible	Roche	2240	1,0	-	-	67000	30
	Eau	1000	4,2	-	-	16000	16
Latente	MCP organique	800	2,0	190	152	5300	6,6
	MCP inorganique	1600	2,0	230	368	4350	2,7

Tableau 1.3. Comparaison entre le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente [17]

Un résumé de la comparaison des techniques du stockage en fonction de la capacité du stockage, de l'efficacité du stockage, du coût et de la durabilité est présenté dans le tableau 1.4.

Type du stockage	Capacité du stockage	Efficacité du stockage	Coût	Durabilité
	kWh/t	%	€/kWh	Ans
Sensible	10–50	50- 90	0.1-10	20
Latente	50–150	75–90	10 -50	5
Thermochimique	250	75- 100	8 - 100	2

Tableau 1.4. Résumé de la comparaison entre les types du stockage de chaleur

Les systèmes du stockage par chaleur sensible disposent d'une capacité du stockage qui fluctue entre 10–50 kWh/t [19] avec une efficacité du stockage variant de 50% à 90% [19]. La capacité du stockage par chaleur latente est de 50–150 kWh/t [19] et son efficacité varie entre 75–90% [19]. Le stockage thermochimique se caractérise par une capacité du stockage de 250 kWh/t [19] et par une efficacité du stockage qui se situe entre 75% et 100% [19].

La comparaison entre les coûts des systèmes du stockage de chaleur révèle que les systèmes du stockage par chaleur sensible sont les moins chers. Leurs coûts varient entre 0.1 et 10 €/kWh [19] qui dépend fortement de la taille du système, de son isolation thermique et de son application. Les systèmes du stockage par chaleur latente coûtent entre 10 et 50 €/kWh [19] alors que ceux du stockage thermochimique font de 8 à 100 €/kWh [19]. La différence observée entre les coûts des systèmes du stockage est attribuée à la différence des degrés de leurs complexités. Les systèmes les plus simples sont ceux du stockage par chaleur sensible. Le stockage par chaleur latente nécessite des systèmes plus complexes que ceux par chaleur sensible. Le plus haut degré de complexité des systèmes est accordé aux systèmes du stockage thermochimique [20].

Le stockage par chaleur sensible utilise des matériaux ayant une durabilité de 20 ans [2]. Les durées de vie des matériaux du stockage par chaleur latente et par voie thermochimique sont respectivement 4 fois et 10 fois [2] inférieures que celle des supports du stockage par chaleur sensible.

Les matériaux du stockage par chaleur sensible sont largement disponibles à l'échelle commerciale. Une variété des MCPs dédiés au stockage par chaleur latente existe dans les marchés mais avec une disponibilité moins importante que les supports du stockage par chaleur sensible. Le stockage par chaleur thermochimique ne dispose pas de viabilité commerciale vue qu'il est encore au stade de la recherche.

1.2 Les matériaux à changement de phase

1.2.1 Classification des matériaux à changement de phase

Les systèmes du stockage par chaleur latente sont scindés en quatre catégories en fonction du type du MCP utilisé qui peut être solide -liquide, liquide- gaz, solide- gaz et solide -solide comme le montre la figure 1.3. Les MCPs solide-liquide présentent l'avantage de leurs faibles changements du volume par rapport aux autres familles des MCPs [21]. Ceci décerne aux systèmes utilisant ce type des MCPs un avantage économique et pratique par rapport aux MCPs liquide -gaz et solide-gaz. Concernant les MCPs solide-solide, l'énergie thermique est stockée ou libérée lors de passage du matériau d'une structure cristalline à une autre. Ces MCPs sont caractérisés par un changement du volume plus faible que les MCPs solide-liquide [21]. Cependant, leurs inconvénients résident dans leurs chaleurs latentes inférieures à celles des MCPs solide -liquide [22]. Les systèmes du stockage de chaleur à base des MCPs solide -liquide présentent par conséquent la solution la plus prometteuse pour le stockage de chaleur en raison des avantages accordés à ce type des MCPs par rapport aux autres familles des MCPs. C'est pourquoi, ces systèmes suscitent un intérêt accru dans plusieurs applications qui englobent les bâtiments, le refroidissement électronique, les échangeurs à chaleurs et les systèmes solaires [2,12]. L'investigation de ces systèmes a fait l'objet de plusieurs publications internationales qui ont augmenté fortement pendant les dernières décennies comme le montre les figure 1.4. Ces recherches sont réparties sur différents domaines d'études comme l'illustre la figure 1.5.

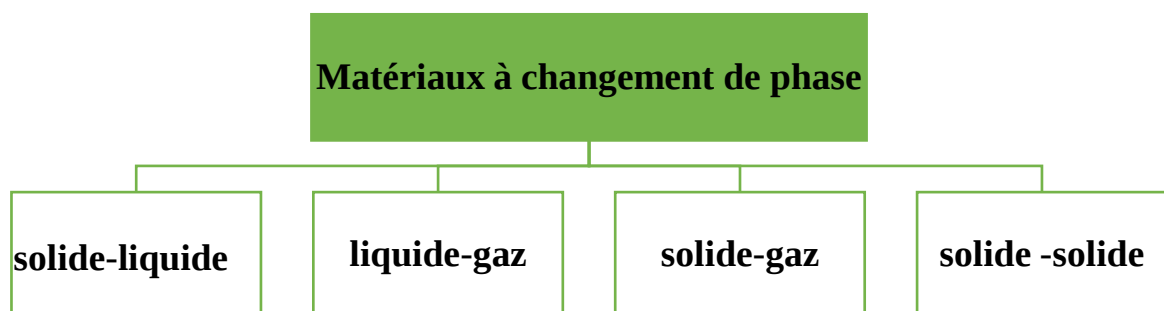


Figure 1.3. Catégories des MCPs

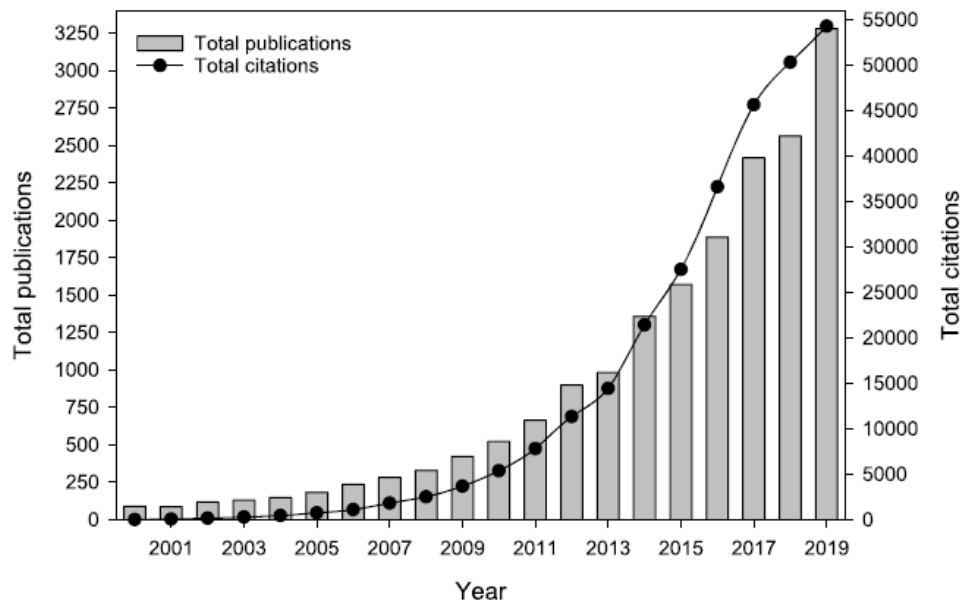


Figure 1.4. Evolution du nombre des publications internationales et des citations des systèmes du stockage par chaleur latente de 2000 à 2019 [23]

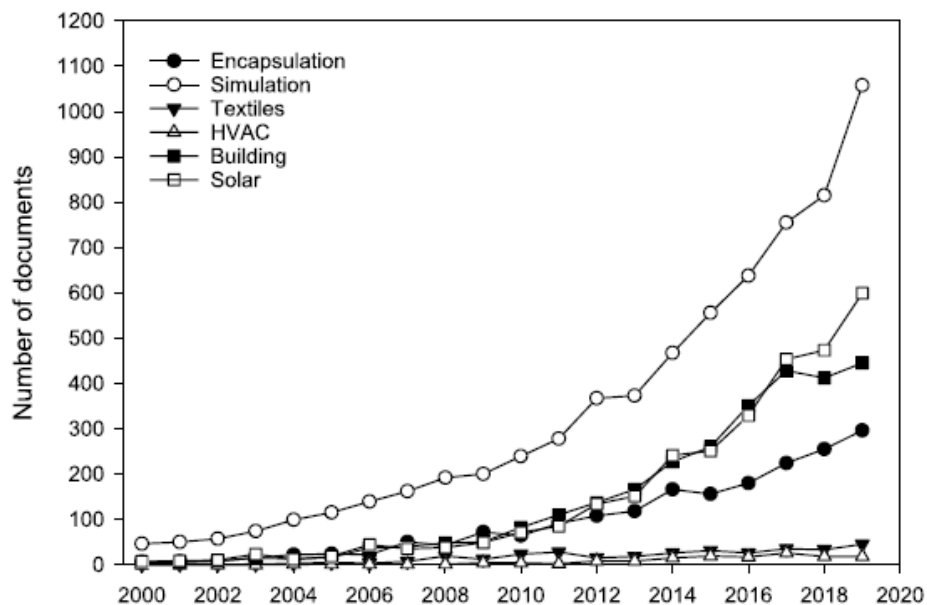


Figure 1.5. Nombre de publications sur les systèmes du stockage à base des MCPs par domaine d'étude de 2000 à 2019 [23]

1.2.2 Les MCPs solide -liquide

La connaissance des types des MCPs solide -liquide ainsi que leurs propriétés thermophysiques est crucial pour leurs utilisations dans un système du stockage par chaleur latente. C'est pourquoi, un état de l'art sur ces MCPs, leurs propriétés, leurs avantages et leurs inconvénients est réalisé.

Les MCPs solide-liquide sont classés en trois familles, illustrées dans la figure 1.6, qui sont les matériaux organiques, inorganiques et eutectiques [2]. Ce type des MCPs couvre un large champ d'applications qui inclut les applications à faible, moyenne et haute température. Ceci est en raison de la diversité de leurs températures de fusion observée sur la figure 1.7.

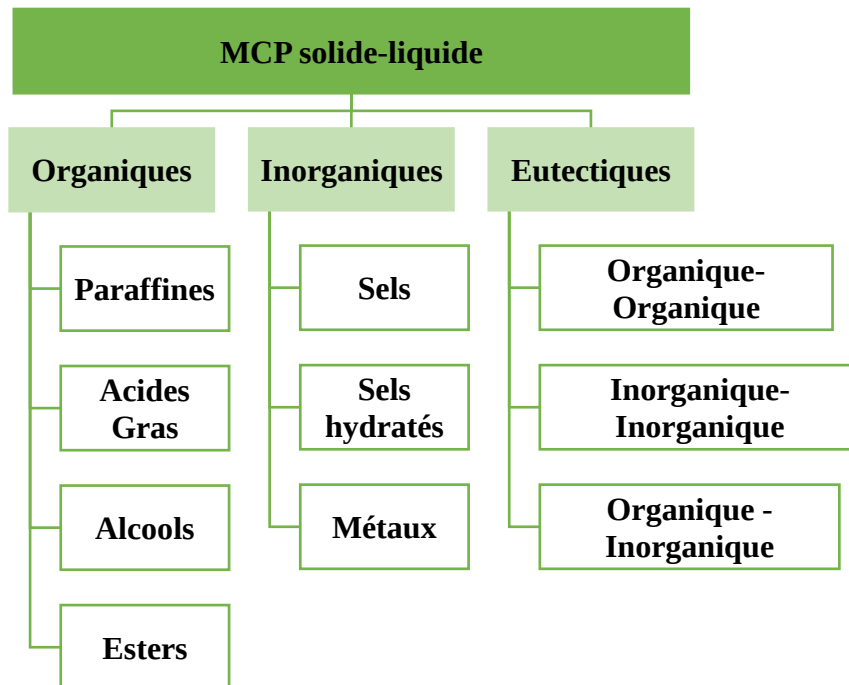


Figure 1.6. Classification des MCPs solide-liquide

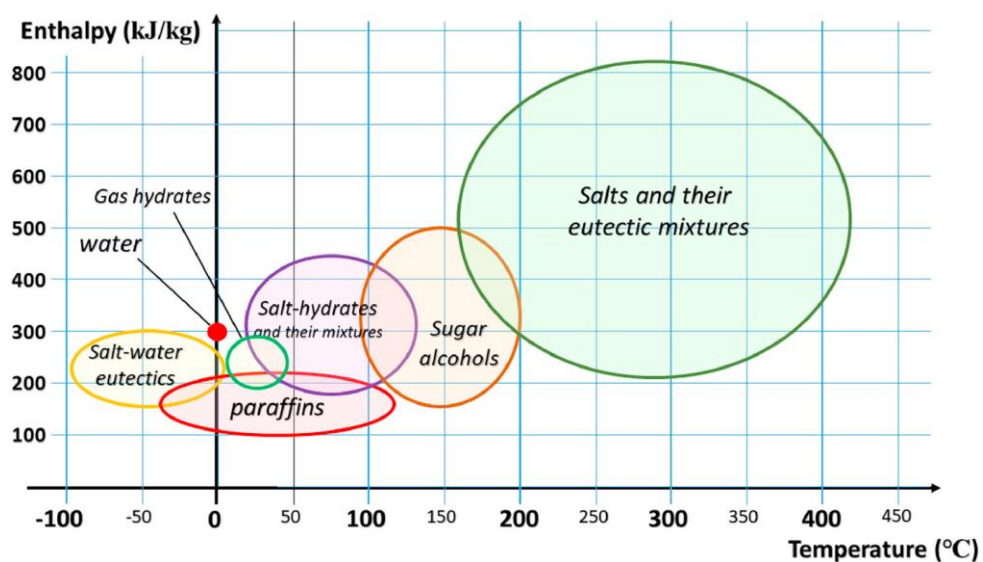
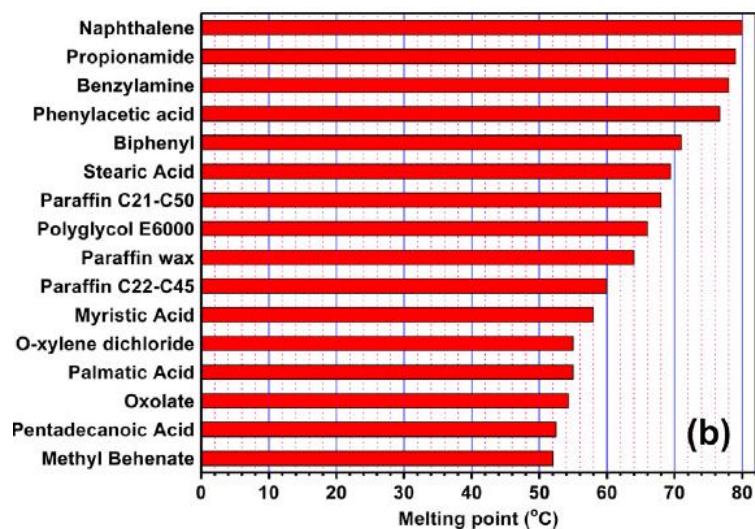
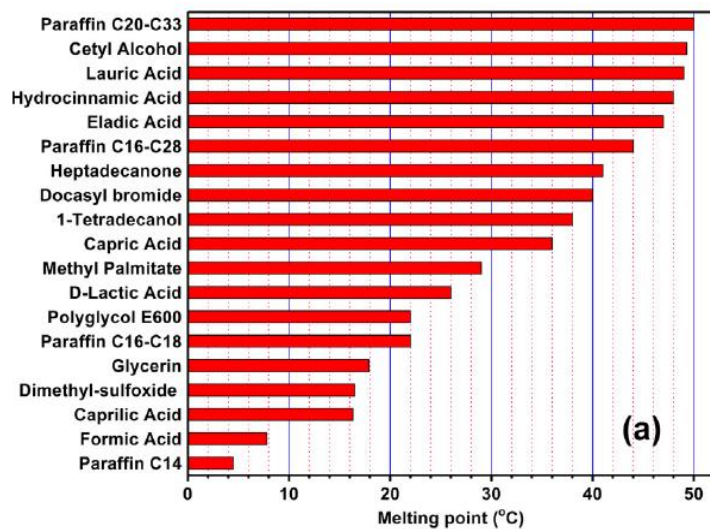


Figure 1.7. Températures et chaleurs latentes de fusion des MCPs solide-liquide [16]

1.2.2.1 MCPs organiques

Les matériaux à changement de phase organiques englobent les paraffines et des composés non- paraffiniques comme les acides gras, les alcools et les esters. Ils sont utilisés

pour le stockage de l'énergie thermique entre 0°C et 150 °C [2] grâce à la diversité de leurs températures de fusion illustrées dans la figure 1.8. Les avantages de ces MCPs résident dans leurs disponibilités sur une large gamme de température, leurs chaleurs latentes de fusion élevées par rapport aux MCPs organiques, leurs stabilités thermique et chimique, leurs non-corrosivité avec les métaux et leurs recyclabilité [3,24]. Ils sont caractérisés par une fusion congruente et par l'absence du problème de séparation. Ils ne présentent pas un problème de surfusion. Leurs inconvénients majeurs sont leurs changements de volume et leurs prix supérieurs à ceux des MCPs inorganiques. Leurs faibles conductivités thermiques et leurs faibles masses volumiques par rapport aux MCPs inorganiques s'inscrivent également dans leurs désavantages [3, 24]. Un état de l'art sur les types des matériaux organique ainsi que sur leurs propriétés thermophysiques a été mené dans [25,3,26,24].



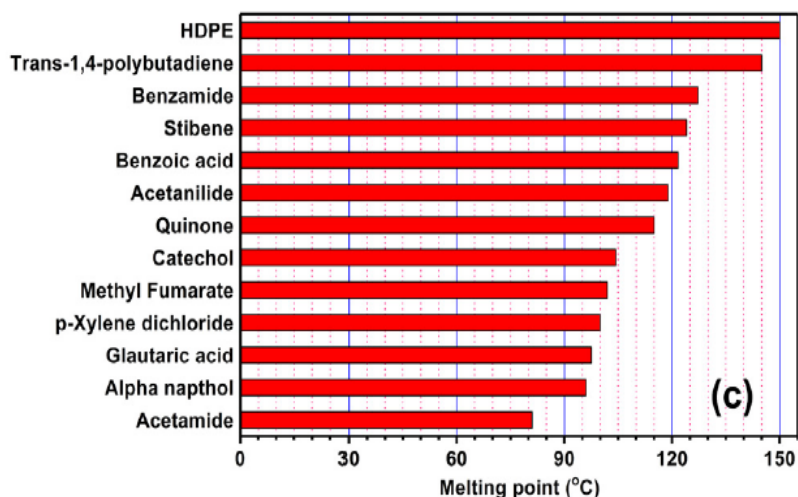


Figure 1.8. Températures de fusion des MCPs organiques **(a)** inférieures à 50°C, **(b)** entre 50°C et 80°C, **(c)** supérieures à 80°C [2]

➤ Les paraffines

Les paraffines sont des alcanes de formule C_nH_{2n+2} issus du pétrole brut. Leurs températures de fusion augmentent en fonction du nombre d'atomes du carbone n . A la température ambiante, les paraffines ayant n entre 5 et 17 se trouvent à l'état liquide. Cependant, celles ayant un nombre d'atomes de carbone supérieurs à 17 sont à l'état solide et elles sont appelées des cires de paraffines [27]. Les paraffines commerciales sont un mélange des hydrocarbures saturés formés des alcanes de formule C_nH_{2n+2} . Elles appartiennent à la famille des hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires de formule $(CH_3-(CH_2)_n-CH_3)$. Leurs températures et chaleurs latentes de fusion augmentent en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonnée.

Les paraffines se caractérisent par leurs disponibilités sur une large gamme de température étendue de -10 °C à 67 °C [17,28]. Elles sont compatibles aux applications du stockage de chaleur à basse et à moyenne températures qui englobent le stockage du froid, les bâtiments, la gestion thermique des batteries, le refroidissement électronique et les séchoirs solaires [27]. Elles sont thermiquement stables jusqu'à 95 °C [27] ou au maximum jusqu'à 150 °C [27]. Leurs températures et chaleurs latentes de fusion sont reproductibles même après 1000-2000 cycles thermiques de fusion -solidification [3]. Elles présentent un faible degré de surfusion. Le tableau 1.5 résume les températures et les chaleurs latentes de quelques paraffines. Les autres avantages [3,27,12] accordés aux paraffines sont leurs chaleurs latentes élevées, leurs stabilités chimiques, leurs non-corrosivités et leurs non-toxicités. Elles ne présentent pas un problème de séparation et elles sont peu coûteuses. Cependant, l'utilisation des paraffines est freinée par leurs faibles conductivités thermiques ($0,2\text{ W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ - $0,4\text{ W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [12] et par leurs

changements du volume variants de 10-20% [29] qui sont plus élevées par rapport à ceux des autres types MCPs solide-liquide.

Paraffine	Formule chimique	T _{S-L}	ΔH _{S-L}	Référence
		°C	J.g ⁻¹	
Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄	20	236	[3]
Heptadécane	C ₁₇ H ₃₆	22,6	214	[3]
Octadécane	C ₁₈ H ₃₈	28,4	244	[3]
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	36,6	247	[3]
Trikozane	C ₂₃ H ₄₈	47,5	234	[3]
Paraffines commerciales				
RT27	-	23,67	134,9	[30]
RT30	-	28	206	[31,32]

Tableau 1.5. Températures et chaleurs latentes de fusion des paraffines

➤ Les composés organiques non- paraffiniques

Les acides gras, de formule chimique CH₃ (CH₂)_{2n}COOH, ont pour origine les huiles végétales et animales. Ils sont destinés au stockage de chaleur à basse et à moyenne températures [3]. Leurs températures de fusion et de solidification augmentent avec le nombre d'atomes de carbone dans les molécules [28]. Le tableau 1.6 présente un exemple des températures et des chaleurs latentes de fusion de quelques acides gras. Ces matériaux présentent l'avantage de leurs faibles changements du volume par rapport aux paraffines. Ils sont stables au cours des cycles thermiques et ils se distinguent par une faible surfusion. Cependant, les acides gras sont trois fois plus coûteux que les paraffines [24] et ils présentent un problème de corrosion avec les métaux. Leurs mauvaises odeurs ainsi que leurs inflammabilités limitent également leurs utilisations.

Acide gras	T _{S-L}	ΔH _{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
Acide caprylique (n=8)	16	148,5	[3]
Acide caprique (n=10)	32	152,7	[3]
Acide laurique(n=12)	42	171	[3]
Acide palmitique (n=16)	64	185,4	[3]

Tableau 1.6. Températures et chaleurs latentes de fusion des acides gras

Les esters sont issus de l'estérification des acides gras. Ils présentent les avantages de leurs chaleurs latentes volumiques élevées [24] et de leurs larges disponibilités commerciales. Ils

sont chimiquement stables et non toxiques. Néanmoins, ils se caractérisent par une surfusion plus élevée que celle des paraffines et des acides gras [24]. Leurs inflammabilités s'inscrivent également dans leurs inconvénients. Un exemple des températures et des chaleurs latentes de fusion de quelques esters est présenté dans le tableau 1.7.

Esters	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
Palmitate de propyle	20	190	[28]
Stéarate de butyle	23	200	[28]
Palmitate de méthyle	27	163,2	[28]
Stéarate de méthyle	39	160,7	[28]
Éthylène glycol	63 ,2	215,8	[28]

Tableau 1.7. Températures et chaleurs latentes des esters

Les alcools ont pour origine des plantes. Ils sont destinés au stockage de chaleur à moyenne et à haute températures entre 90°C et 200°C [3]. Les alcools les plus connus sont le sorbitol, le xylitol, l'erythritol et le mannitol [3]. Leurs avantages résident dans leurs chaleurs latentes plus élevées que celles des matériaux des autres familles et qui peuvent dépasser 300 J.g⁻¹. A titre d'exemple, les chaleurs latentes de l'érythritol et du mannitol sont respectivement 344 J.g⁻¹ et 341 J.g⁻¹ [33]. Cependant, l'utilisation de ces matériaux est pénalisée par leurs problèmes de surfusion. Elle est freinée également par leurs problèmes de compatibilité avec l'air ambiant car les alcools réagissent avec l'oxygène [34]. Une présentation des propriétés de quelques alcools est menée dans le tableau 1.8.

Alcools	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
Xylitol	93	280	[33]
Sorbitol	97	110	[33]
Erythritol	117	344	[33]
Mannitol	165	341	[33]

Tableau 1.8. Températures et chaleurs latentes des alcools

1.2.2.2 MCPs inorganiques

Les MCPs inorganiques sont des matériaux destinés au stockage à basse, moyenne et haute températures en raison de la diversité de leurs températures de fusion qui sont illustrées par la figure 1.9. Ils incluent les sels, les sels hydratés et les métaux. Ces matériaux présentent les avantages de leurs chaleurs latentes volumiques élevées et de leurs conductivités thermiques

($0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) supérieures à celles des MCPs organiques [17,3]. Ils se caractérisent aussi par un faible changement du volume, un faible coût et la non-inflammabilité [24]. Leurs inconvénients majeurs résident dans leurs fusions non congruentes, leurs problèmes de séparation et de surfusion [24]. Leurs instabilités thermiques lors des cycles thermiques de fusion -solidification limitent également leurs utilisations.

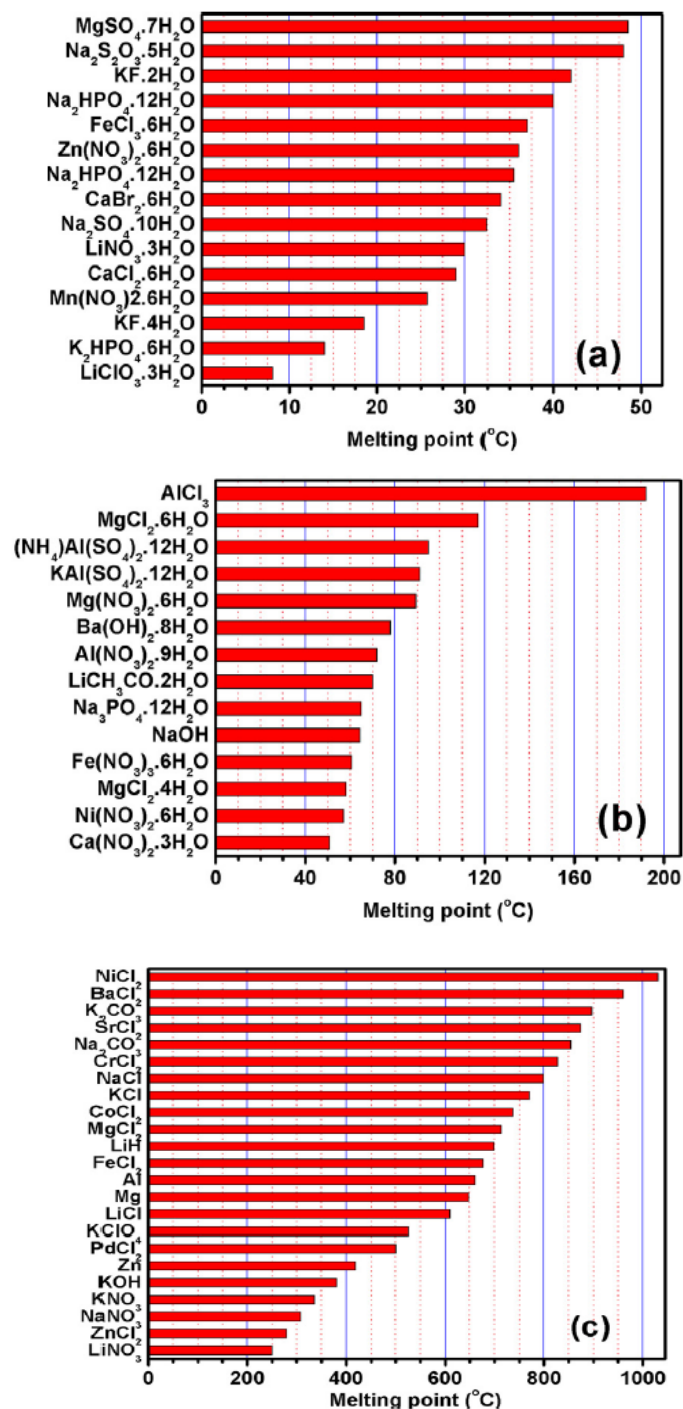
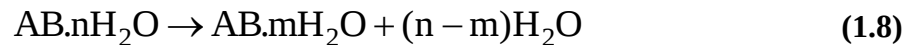


Figure 1.9. Températures de fusion des MCPs inorganiques **(a)** inférieures à 50°C, **(b)** entre 50°C et 220°C, **(c)** supérieures à 220°C [2]

Les sels hydratés, de formules chimiques générales $AB.nH_2O$, résultent d'un mélange d'un sel organique et d'une quantité d'eau bien définie. Le stockage de chaleur dans ces matériaux s'effectue selon un processus endothermique de déshydratation. Les produits de cette transformation peuvent être un sel hydraté contenant moins de molécules d'eau selon l'équation (1.8) ou un sel sous forme anhydre selon l'équation (1.9). Ces MCPs sont utilisés pour le stockage de chaleur à des températures inférieures à $120^{\circ}C$ [25]. Leurs chaleurs latentes de fusion dépendent de l'intensité entre les liaisons entre les molécules d'eau et le sel [26].

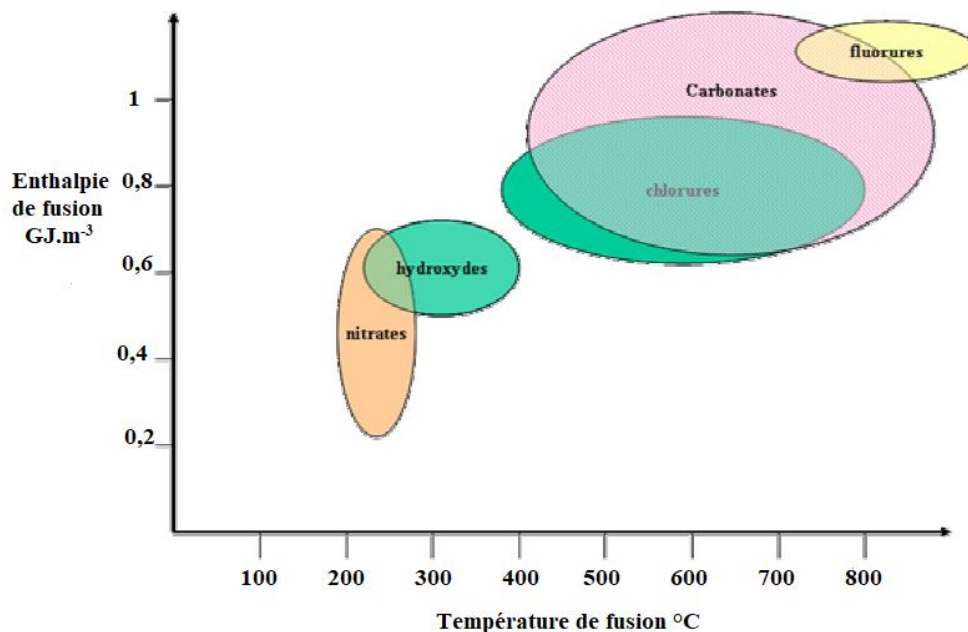


Les sels hydratés se caractérisent par des chaleurs latentes volumiques supérieures à celles des paraffines. Ils présentent également les avantages du coût abordable et de la non-inflammabilité. Ces matériaux sont classés en trois types en fonction de leurs comportements au cours de la fusion [3] qui sont les sels hydratés à fusion congruente, semi-congruente et non-congruente. La fusion congruente des sels hydratés survient lorsque le sel est totalement soluble dans l'eau d'hydratation à la température de fusion. Les sels hydratés à fusion semi-congruente sont ceux ayant une composition à l'état solide différente de celle à l'état liquide. Ceci a pour origine la formation d'un nouveau sel hydraté au cours de la déshydratation avec moins de quantité d'eau d'hydratation. Concernant la fusion non-congruente, le sel n'est pas totalement soluble dans l'eau d'hydratation à la température de fusion. Dans ce cas, une solution aqueuse saturée en sels se forme lors de la fusion et le reste du MCP solide se sépare de la solution et s'installe dans le bas du récipient en raison de la différence de densités. Cette partie du MCP solide ne participe pas dans le processus de reconstitution du sel hydraté. Le problème de séparation induit par la fusion non congruente des sels hydratés entraîne par conséquent une perte progressive de la capacité du stockage au cours des cycles thermiques. Le problème de fusion non congruente présente le problème majeur pénalisant l'utilisation des sels hydratés car la majorité des sels hydratés sont à fusion non-congruente [25]. L'une des techniques explorées pour remédier à ce problème consiste à l'ajout des agents gélifiants ou épaississants [17]. Le deuxième problème accordé à l'utilisation des sels hydratés pour le stockage de chaleur est la surfusion importante en raison de leurs faibles propriétés de nucléation [25]. Les sels hydratés présentent également les inconvénients de leurs instabilités chimiques et leurs non-compatibilités avec la majorité des matériaux de construction [24]. Le tableau 1.9 présente quelques exemples des températures et de chaleurs latentes des sels hydratés.

Sels Hydratés	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
KF.4H ₂ O	18,5	231	[25]
CaCl ₂ .6H ₂ O	29,7	171	[25]
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32,4	254	[25]
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35	281	[25]
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48	201	[25]

Tableau 1.9. Températures et chaleurs latentes des sels hydratés

Les sels sont des MCPs inorganiques potentiellement utilisés pour le stockage de chaleur à haute température (> 120°C) comme le montre la figure 1.7. Une grande variété des sels, illustrée par la figure 1.10, est disponible sur une large gamme de température.

**Figure 1.10.** Températures et chaleurs latentes de fusion des familles des sels destinés au stockage de chaleur [35]

Ces matériaux englobent les nitrates, les carbonates, les hydroxydes et les chlorures. Ils sont caractérisés par des chaleurs latentes volumiques élevées qui sont supérieures à 200 MJ / m³ et qui peuvent même dépasser 2000 MJ/m³ pour des températures au voisinage de 1000°C [35]. Un exemple des propriétés de quelques sels est illustré dans le tableau 1.10. Les sels présentent également l'avantage du faible changement du volume par rapport aux composés organiques qui est de l'ordre de 7% [36]. Ils sont marqués par leurs abondances et leurs faibles coûts. Ils sont caractérisés aussi par des conductivités thermiques supérieures à celles MCPs organiques

qui sont comprises entre $0.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [37]. Néanmoins, les sels présentent des problèmes de surfusion et de corrosion qui limitent leurs utilisations dans les systèmes du stockage de chaleur [36]. Ils ont par ailleurs l'inconvénient de leurs instabilités thermiques lors de cycles thermiques de fusion -solidification. [36].

Sels	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
LiNO ₃	250	370	[28]
NaNO ₃	307	172	[28]
Ca(NO ₃) ₂	560	145	[3]
LiOH	462	873	[3]
NaF	996	794	[3]

Tableau 1.10. Températures et chaleurs latentes de fusion des sels

Les métaux et leurs alliages présentent l'avantage de leurs conductivités thermiques les plus élevées par rapport aux autres familles des MCPs [38]. Ils se caractérisent également par leurs chaleurs latentes volumiques élevées [38], leurs faibles changements du volume [3] et leurs stabilités thermiques au cours des cycles de fusion -solidification [28]. Le tableau 1.11 présente les températures et les chaleurs latentes de fusion de quelques métaux. Cependant, l'utilisation de ces MCPs dans les applications du stockage de chaleur est encore au stade de recherche parce qu'elle est pénalisée par le poids élevé de ces matériaux [38].

Métaux	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	Référence
	°C	J.g ⁻¹	
Gallium	30	80,3	[38]
Zn/Mg (53,7/46,3)	340	185	[3]
Al/ Mg / Zn (59/33/6)	443	310	[3]

Tableau 1.11. Températures et chaleurs latentes de fusion des métaux

1.2.2.3 MCPs eutectiques

Les MCPs eutectiques sont des mélanges de deux ou plusieurs MCPs purs qui peuvent être du type organique-organique, inorganique-inorganique et organique -inorganique [12]. Ces mélanges ont un comportement de fusion et de solidification identique à celui d'un corps pur contrairement aux mélanges habituels. Ils se caractérisent par un changement de phase solide-liquide à une température constante. Ils sont marqués également par une fusion congruente et ils ne disposent pas de problème de séparation [24]. Ils présentent l'avantage de leurs chaleurs

latentes volumiques supérieures à celles des composés organiques purs [24]. Leurs inconvénients majeurs consistent à leurs fortes odeurs et à la rarefaction des données sur leurs propriétés thermophysique dans la littérature [24]. Le tableau 1.12 résume les propriétés de quelques MCPs eutectiques.

Eutectiques	Composition	T _{S-L}	ΔH _{S-L}	Référence
	%	°C	J.g ⁻¹	
CaCl ₂ .6H ₂ O + CaBr ₂ . 6H ₂ O	45-55	14,7	140	[38]
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ + C ₁₀ H ₂₀ O ₂	34-66	24	147,7	[38]
CH ₃ CONH ₂ + NH ₂ CONH ₂	50-50	27	163	[38]
CaNO ₃ .4H ₂ O + Mg (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	47-53	30	136	[38]
NH ₂ CONH ₂ - NH ₄ NO ₃	53-47	46	95	[38]
Mg (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O- NH ₄ NO ₃	61,5-38,5	52	125,5	[38]
Mg (NO ₃) ₃ . 6H ₂ O- Mg Cl ₂ . 6H ₂ O	58,7-41,3	59	132,2	[38]
CH ₃ CONH ₂ - C ₁₇ H ₃₅ COOH	50-50	65	218	[38]
NH ₂ CONH ₂ - NH ₄ Br	66,6-33,4	76	151	[38]

Tableau 1.12. Températures et chaleurs latentes des MCPs eutectiques

1.2.3 Les critères du choix d'un MCP solide-liquide

Compte tenu de la diversité des familles des MCPs solide -liquide, le choix d'un MCP pour une application donnée du stockage de chaleur doit répondre à des critères thermiques, physiques, cinétiques, chimiques et économiques [3,25,38].

➤ *Critères thermiques*

- **Température de fusion:** Elle doit correspondre à l'intervalle de température de l'application visée du stockage de chaleur.
- **Chaleur latente de fusion:** Le MCP doit avoir la chaleur latente la plus élevée afin d'augmenter la capacité du stockage de chaleur. L'utilisation d'un MCP à chaleur latente volumique élevée est privilégiée parce qu'elle permet de minimiser les dimensions des systèmes du stockage de chaleur.
- **Conductivité thermique:** Le stockage et le déstockage de chaleur sont d'autant plus rapides que la conductivité thermique du MCP est élevée.
- **Stabilité thermique:** Le MCP ne doit pas se dégrader sur la plage de température de l'application du stockage de chaleur souhaitée. Il doit également présenter des chaleurs latentes de fusion et de solidification reproductibles pendant un nombre des cycles

thermiques important. Ces conditions permettent d'augmenter la durée de vie du système du stockage de chaleur.

➤ **Critères physiques**

- **Masse volumique:** La masse volumique du MCP doit être la plus élevée possible afin de réduire le volume du système du stockage de chaleur.
- **Changement du volume:** Il est recommandé que le changement du volume du MCP, généré par la différence entre sa masse volumique à l'état solide et liquide, au cours du changement de phase, soit minimal. Le coefficient de dilatation thermique du MCP doit être également faible. Ces recommandations ont pour objectif de minimiser les dimensions des systèmes du stockage de chaleur.

➤ **Critères cinétiques**

- **Surfusion (voir paragraphe 1.2.4.1):** Le MCP doit être sans surfusion ou à faible surfusion.

➤ **Critères chimiques**

- **Stabilité chimique:** Le MCP doit être chimiquement stable sur des longues durées.
- **Non -corrosif:** Le MCP doit être compatible avec les matériaux du système du stockage afin d'éviter les problèmes de corrosion.
- **Dangérosité:** Il est recommandé que le MCP soit non -toxique, non-inflammable et non-explosif.

➤ **Critères économiques**

- **L'abondance:** Le MCP doit être disponible et abondant.
- **Faible coût**

Il s'avère de la liste des critères impliqués dans le choix d'un MCP qu'il est difficile qu'un matériau répond à toutes les conditions. C'est pourquoi, la réalisation des compromis est indispensable.

1.2.4 Les problèmes des MCPs solide-liquide

1.2.4.1 Surfusion

La surfusion, illustrée par la figure 1.11, survient au cours du refroidissement d'un MCP liquide lorsque le matériau reste à l'état liquide à sa température théorique de solidification (sa température de fusion). Le déclenchement de la solidification d'un MCP liquide surfondu peut être spontané ou provoqué par des chocs et des vibrations mécaniques. Dès que la cristallisation se déclenche, la température du MCP augmente jusqu'à la température de fusion et demeure

constante au cours du reste de la transformation. La rupture de la métastabilité a un caractère aléatoire. C'est pourquoi, on définit une température moyenne de cristallisation T^* qui est une température représentative du domaine de température pour lequel un échantillon peut se cristalliser. L'importance du phénomène de surfusion est évaluée par un degré de surfusion ΔT défini par l'équation (1.10). Ce paramètre dépend de la taille de l'échantillon, la vitesse du refroidissement et la pureté du MCP [39]. Le phénomène de surfusion diminue l'efficacité des systèmes du stockage de chaleur à base des MCPs vu qu'il entraîne une restitution d'une quantité de chaleur lors de la solidification inférieure à celle stockée au cours de la fusion [40].

$$\Delta T = T_{S-L} - T^* \quad (1.10)$$

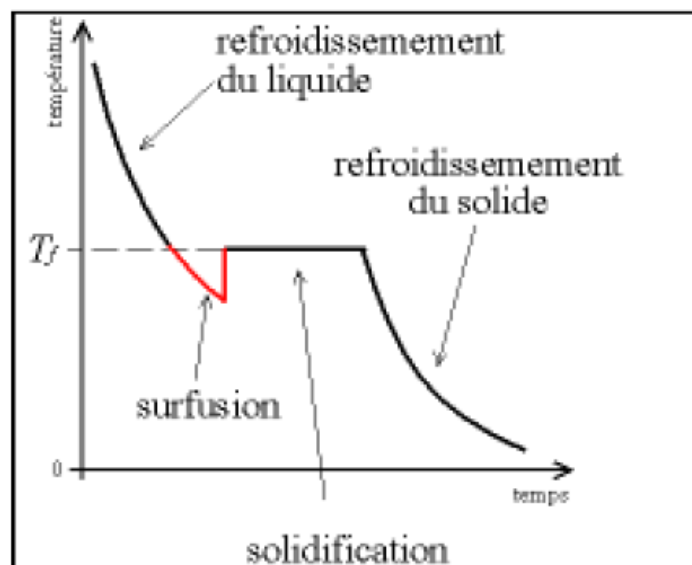


Figure 1.11. Phénomène de surfusion [41]

1.2.4.2 Ségrégation

L'étude du problème de ségrégation (appelé aussi séparation de phase) a fait l'objet de plusieurs recherches [17,26]. Ce problème survient lorsque la fusion du MCP est non congruente. Il concerne principalement les sels hydratés [35]. Il consiste au dépôt du sel hydraté qui n'a pas été dissous dans l'eau au fond du récipient du stockage de chaleur comme le montre la figure 1.12. Ce phénomène est irréversible ce qui entraîne une diminution de la densité du stockage de chaleur dans ces matériaux au cours des cycles thermiques.

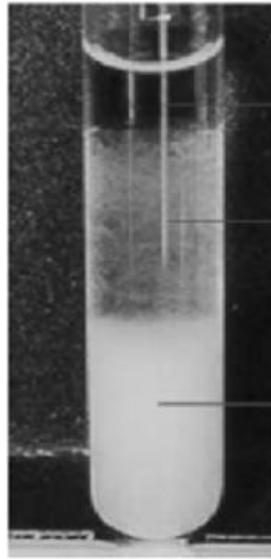


Figure 1.12. Séparation de phase d'un sel hydraté [35]

1.2.4.3 Cycles thermiques

L'utilisation des MCPs dans le stockage de chaleur peut se heurter au problème de l'instabilité thermique de ces matériaux à long termes au cours des cycles thermiques de fusion-solidification. Ce problème diminue la durée de vie des systèmes du stockage de chaleur à base des MCPs [17]. Cette instabilité peut avoir comme origine l'instabilité des températures et des chaleurs latentes des MCPs au cours des cycles thermiques et /ou le problème de corrosion entre le MCP et le réservoir du stockage [31]. Dans ce cadre, l'effet des cycles thermiques de fusion-solidification sur les propriétés du stockage des MCPs a été étudié dans plusieurs travaux. A titre d'exemple, Gibbs et al [42] ont montré que les paraffines présentent une excellente stabilité au cours des cycles thermiques et qu'elles ne présentent pas du problème de corrosion. Sharma et al [43,44] ont soumis l'acide stéarique et la paraffine à des cycles thermiques répétitifs. Ils ont prouvé que les MCPs étudiés n'ont pas subi de dégradation de leurs températures de fusion lors de 1500 cycles thermiques successifs.

1.2.4.4 Faible conductivité thermique

Les MCPs présentent le problème de leurs faibles conductivités thermiques qui varient entre $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [12,37]. Ce problème entrave l'utilisation de ces matériaux dans les systèmes du stockage de chaleur parce qu'il agit sur la vitesse du stockage/déstockage de chaleur. Pour remédier à ce problème, des techniques d'amélioration de la conductivité thermique des MCPs ont fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature. Elles seront citées dans le paragraphe 1.3.

1.3 Etat de l'art sur l'intensification de la conductivité thermique des MCPs

Pour surmonter le problème des faibles conductivités thermiques des MCPs, les solutions explorées sont scindées en deux catégories. La première solution consiste à l'ajout des ailettes au système du stockage de chaleur afin d'intensifier le transfert de chaleur au cours du changement de phase solide-liquide [45,46]. La deuxième famille des remèdes réside dans l'amélioration de la conductivité thermique des MCPs. Ceci est réalisé par l'ajout des additifs conducteurs à base de carbone comme les nanotubes de carbone, les fibres de carbone et le graphite ou par l'ajout des particules conductrices métalliques (TiO_2 , nitrure d'aluminium...) [45,47,2]. L'amélioration de la conductivité thermique des MCPs s'effectue également par imprégnation des MCPs dans des structures poreuses conductrices [45,2,46,48].

On s'intéresse dans ce qui suit à la présentation d'un état de l'art sur les techniques d'intensification de la conductivité thermique des MCPs par imprégnation dans les milieux poreux conducteurs de chaleur. Ces méthodes englobent l'imprégnation dans des mousses de carbone [49,50,48], des mousses de graphite et des mousses métalliques (MM).

1.3.1 Amélioration de la conductivité thermique des MCPs par les mousses de graphite

Les mousses de graphite à porosités élevées présentent une solution prometteuse pour l'intensification des faibles conductivités thermiques des MCPs destinés au stockage de chaleur. Elles présentent les avantages de leurs faibles masses volumiques [48], leurs conductivités thermiques élevées qui atteignent $200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [51], leurs stabilités thermiques [52], leurs compatibilités chimiques avec les MCPs [53] et leurs résistances à la corrosion [48]. Les mousses de graphite sont obtenues par la méthode à base de mousse de polyuréthane (PU) [54], par la méthode de soufflage [54] et par compression [54]. Elles sont trempées par la suite dans un MCP liquide afin d'assurer l'imprégnation du MCP dans leurs pores. Un matériau composite mousse de graphite /MCP allie les propriétés du stockage de chaleur des MCPs à la haute conductivité thermique du graphite. Beaucoup de travaux dans la littérature ont été consacrés à l'étude de ce type de composite.

Karthik et al [55] ont étudié le composite mousse de graphite/ érythritol préparé par imprégnation selon le protocole présenté dans la figure 1.13. Les observations par microscopie électronique à balayage MEB menées avant et après l'imprégnation sont illustrées dans la figure

1.14. Elles mettent en exergue le remplissage des pores de la mousse du graphite par le MCP. Les résultats de caractérisation thermophysique du composite étudié a montré que la conductivité thermique du graphite / érythritol est $3,77 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est cinq fois plus élevée que celle de l'érythritol pur ($0,72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) avec un facteur d'imprégnation de 75% .

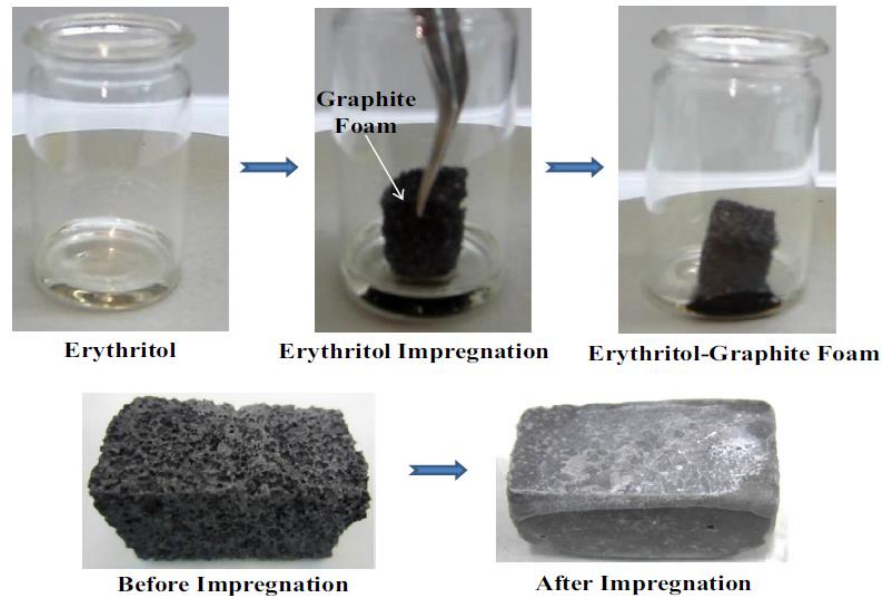


Figure 1.13. Protocole de préparation du composite mousse de graphite/ érythritol [55]

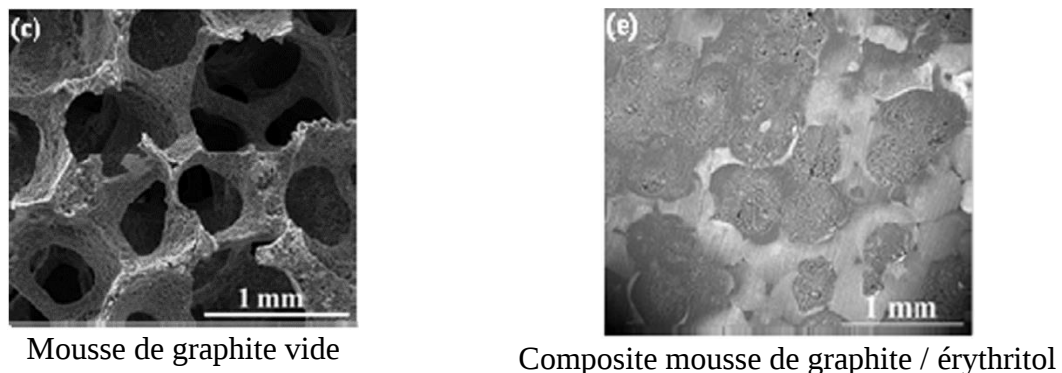


Figure 1.14. Observations par MEB [55]

Tao et al [56] ont rempli les pores d'une mousse de graphite par une paraffine de température de fusion de $51,4^{\circ}\text{C}$ et de conductivité thermique $0,22 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ils ont découpé par la suite la mousse imprégnée par le MCP en des sphères de diamètres 1- 3 mm. Ces sphères ont été pulvérisées par la résine époxy et elles ont été pressées à une pression de 1 MPa pour former le MCP composite. Les résultats de cette étude ont montré que l'utilisation de la mousse de graphite a induit une augmentation de la conductivité thermique du MCP composite qui atteint $4,98 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Une autre étude menée par Karthik et al [57] a porté sur la préparation et la détermination des propriétés thermophysiques d'un composite graphite /paraffine. Les résultats ont révélé que la conductivité thermique du composite étudié à l'état solide est $2,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et que celle à l'état liquide est $1,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'utilisation de la mousse de graphite a permis par conséquent une intensification de la conductivité thermique de 980% à l'état solide par rapport à celle de la paraffine et de 1530% à l'état liquide.

Une mousse à base de graphite et d'alumine $\text{Al}_2 \text{O}_3$ a été imprégnée par une paraffine de température de fusion $49,1^\circ\text{C}$ dans Li et al [58]. Les résultats ont décelé une réduction des temps de fusion et de solidification du composite préparé par rapport à ceux de la paraffine pure. La conductivité thermique de ce composite a été évaluée à $0,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est 3,62 fois plus élevée que celle de la paraffine. Il a été prouvé également dans cette étude que le composite graphite- $\text{Al}_2 \text{O}_3$ -MCP présente une stabilité thermique et chimique.

Singh et al [59] ont mené une investigation expérimentale et numérique des prototypes d'un système du stockage de chaleur à haute température utilisant un composite mousse de graphite / MgCl_2 . Il a été démontré que l'utilisation de la mousse de graphite engendre une amélioration de l'efficacité et de la performance du transfert de chaleur dans le système du stockage de chaleur. D'autres travaux portant sur l'amélioration de la conductivité thermique des MCPs par les mousses de graphites ont été cités dans [47,46,48].

1.3.2 Imprégnation des MCPs dans des mousses métalliques

1.3.2.1 Principe

Les mousses métalliques à porosités ouvertes sont des bonnes candidates pour améliorer la faible conductivité thermique des MCPs. Ceci est en raison de leurs fortes conductivités thermiques, leurs porosités élevées qui peuvent atteindre 95%, leurs grandes perméabilités et leurs larges surfaces par unité de volume [60,48,61]. Elles présentent également les avantages de leurs faibles poids et leurs fortes propriétés mécaniques telle que la rigidité [48,61]. Ces mousses ont une structure cellulaires formées des pores connectés par des ligaments métalliques. Les mousses les plus utilisées, illustrées par la figure 1.15 [62,63], sont les mousses de cuivre, d'aluminium et de nickel. Les propriétés thermophysiques des métaux de ces mousses ainsi que l'estimation de leurs prix sont résumées dans le tableau 1.13 [64]. Le principe d'utilisation des mousses métalliques repose sur l'imprégnation de leurs pores par un MCP selon les protocoles qui seront présentés dans le paragraphe 1.3.2.2 pour former un matériau composite. Les composites mousses métalliques /MCP préparés suscite un intérêt accru dans

les systèmes du stockage de chaleur. Ils couvrent un large champ d'applications qui incluent le refroidissement électronique [65,64], la gestion thermique des batteries Li-ion [66,64,67,68], les échangeurs à chaleur [69,70,71,64] et le stockage d'énergie solaire [72,73,3,64].

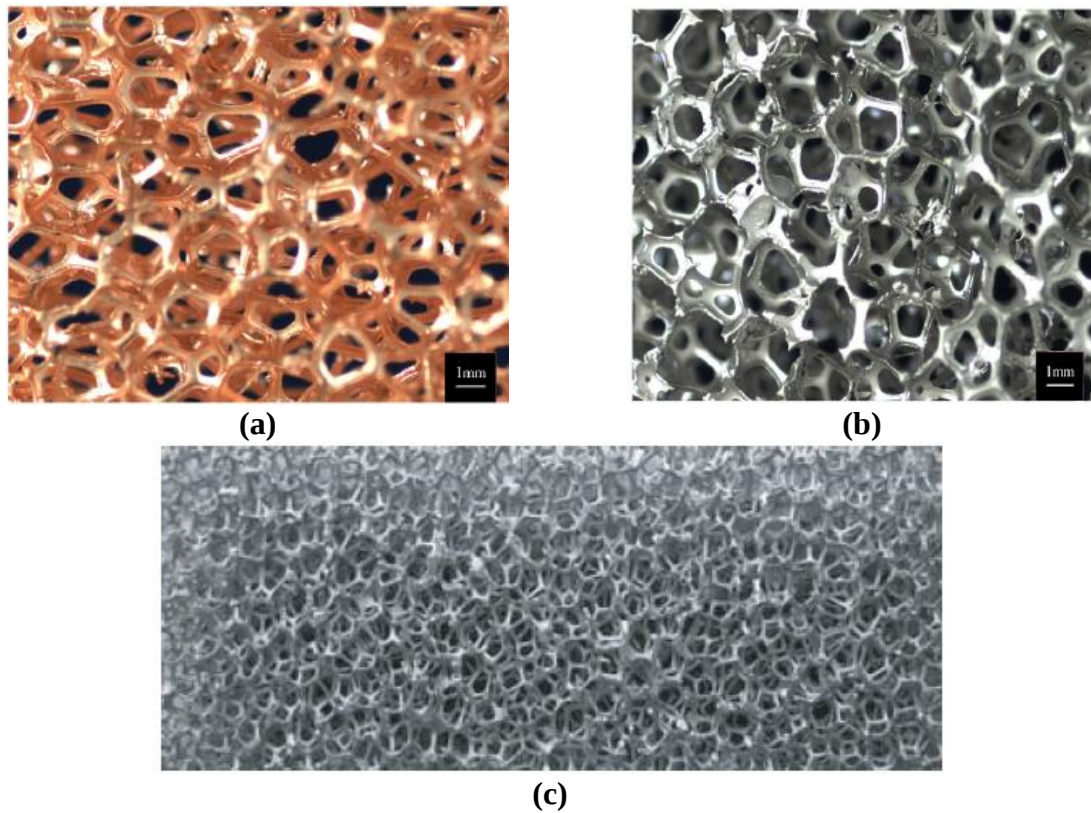


Figure 1.15. Mousses métalliques (a) Cuivre, (b) Nickel et (c) Aluminium [62,63]

Type	ρ	λ	T_{S-L}	Prix
	Kg.m ⁻³	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	°C	\$/ton
Cuivre	8933	350-401	1086	6685
Aluminium	2700	205-230	660	1996
Nickel	8907	89	1455	11,089

Tableau 1.13. Comparaison des propriétés des métaux des mousses métalliques [64]

1.3.2.2 Préparation des composites mousses métalliques/ MCPs

Les composites mousses métalliques/ MCP peuvent être préparés moyennant deux méthodes. La première méthode, adoptée par Mallow et al [74] et Righetti et al [75], consiste à immerger la mousse métallique dans le MCP liquide pour assurer le remplissage des pores par le MCP. Cette méthode se caractérise par sa simplicité et ne requiert pas des équipements spécifiques. Cependant, elle présente le problème d'existence de l'air dans les pores de la

mousse métallique qui entrave l'imprégnation du MCP dans les pores. Ceci induit une diminution du facteur d'imprégnation qui présente le rapport entre la masse expérimentale du MCP imprégnée dans la mousse métallique à sa masse théorique. Pour remonter à ce problème, une deuxième technique de préparation a été utilisée dans la littérature qui est l'imprégnation sous vide. Le principe de cette méthode repose sur l'évacuation de l'air contenu dans les pores de la mousse métallique avant l'immersion de la mousse dans le MCP liquide. Cette méthode a été utilisée par Xiao et al [62,76], Zhang et al [77] et Jin et al [78]. Le protocole expérimental associé à cette méthode est formé de six étapes comme le montre la figure 1.16. La mousse métallique et le MCP sont placés d'abord dans une étuve à une température inférieure à la température de fusion du MCP et à une pression inférieure à 0,5 mbar afin d'extraire l'air des pores de la mousse. Ensuite, le MCP est chauffé à une température supérieure à sa température de fusion tout en maintenant la pression sous vide afin de fondre totalement le MCP et afin d'immerger la mousse métallique dans le MCP fondu. Une fois la mousse est totalement immergée dans le MCP liquide, la pression est augmentée à la pression atmosphérique. Le composite mousse métallique/ MCP préparé est refroidi par la suite à une température inférieure à la température de fusion du MCP. Lorsque le MCP est totalement solidifié, le composite préparé est récupéré. Les travaux [62,76] ont permis de mettre en exergue que les facteurs d'imprégnation des composites mousses métalliques élaborés par imprégnation sous vide varient entre 95% et 98,6% et qu'ils sont supérieures à ceux préparés par imprégnation directe.

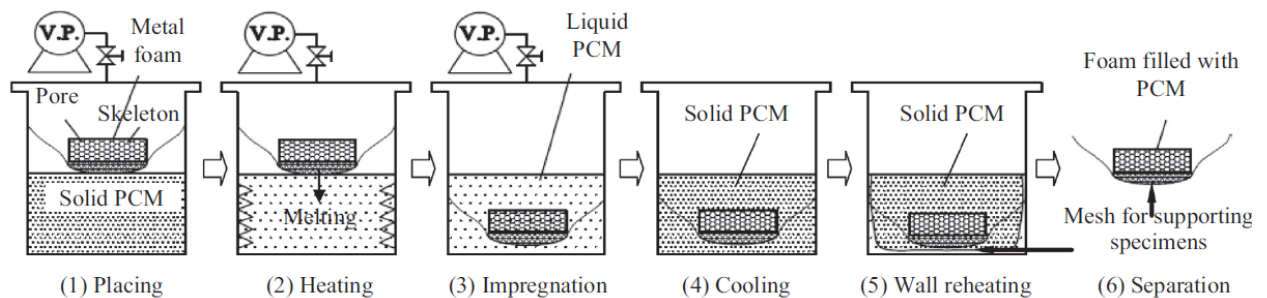


Figure 1.16. Protocole de préparation des composites mousses métalliques /MCP [62]

1.3.2.3 Imprégnation des MCPs dans des mousses de cuivre

Les mousses de cuivre sont des matériaux poreux ayant une structure cellulaire caractérisée par une large surface spécifique [48]. Ils présentent l'avantage de leurs conductivités thermiques élevées en raison de la conductivité thermique du cuivre qui est $401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [77]. Les composites mousse de cuivre /MCP sont compatibles aux applications requérant un stockage et un déstockage de chaleur rapides. Cependant, l'utilisation des mousses de cuivre est limitée par leurs prix plus élevés par rapport aux autres mousses métalliques. Plusieurs

recherches dans la littérature ont exploré les composites mousse de cuivre /MCP avec différentes porosités et diamètres des pores en vue d'intensifier la faible conductivité thermique des MCPs.

Mancin et al. [79] ont investigué expérimentalement l'effet des mousses de cuivre sur le changement de phase d'une paraffine SASOLWAX 5203 de température de fusion 53°C. Les mousses de cuivre étudiées ont une porosité de 94% et des diamètres de pores de 5, 10 et 40 PPI. La comparaison entre la fusion de la paraffine et celles des composites mousses de cuivre / paraffine a différentes puissances de chauffe a révélé une amélioration du transfert de chaleur et une réduction du temps de fusion. Cette étude a décelé également que le diamètre de pore des mousses de cuivre a un faible effet sur la cinétique de fusion.

Chen et al. ont mis en évidence dans [80] l'effet de l'utilisation de la mousse de cuivre dans l'amélioration de la faible conductivité thermique du MCP. Le matériau SEBS/paraffine/polyéthylène haute densité PEHD a été imprégnée sous vide dans une mousse de cuivre de porosité 98% et de diamètre de pore 20 PPI. Le composite préparé mousse cuivre /SEBS/paraffine/PEHD est illustré dans la figure 1.17. Ils ont démontré que la conductivité thermique du matériau SEBS/paraffine/PEHD (1:6:0.5) est 0,272 W.m⁻¹.K⁻¹ alors que celle du composite préparé est 2,142 W.m⁻¹.K⁻¹.

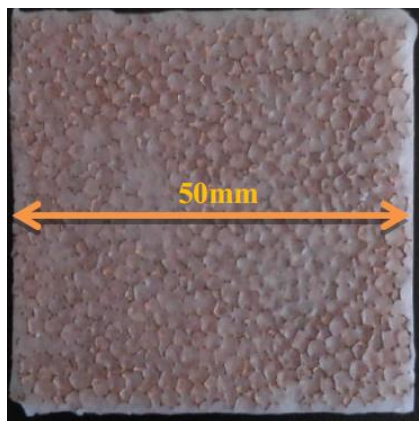


Figure 1.17. Composite mousse cuivre /SEBS/paraffine/PEHD [80]

Wang et al. [81] ont imprégnée une paraffine de température de fusion de 42,24°C dans une mousse de cuivre de porosité 97,7%. Ils ont décelé que l'amélioration de la conductivité thermique induite par l'utilisation de la mousse de cuivre entraîne une réduction du temps de la fusion de la paraffine de 40%.

Zhang et al. [77] ont mené une étude de la fusion d'un composite cuivre /paraffine à l'aide du dispositif expérimental illustré dans la figure 1.18. La mousse de cuivre utilisée a une porosité de 97% et une taille des pores de 25 PPI. Les résultats ont montré une amélioration du

transfert de chaleur au cours de la fusion induite par l'utilisation de la mousse de cuivre. Il a été prouvé également que la distribution de température dans le composite mousse de cuivre /MCP est plus uniforme que celle dans la paraffine pure. La comparaison des résultats du matériau composite et du MCP pur ont révélé également une diminution de l'effet de la convection naturelle dans le matériau composite parce que l'écoulement du MCP liquide est entravé par la structure poreuse.

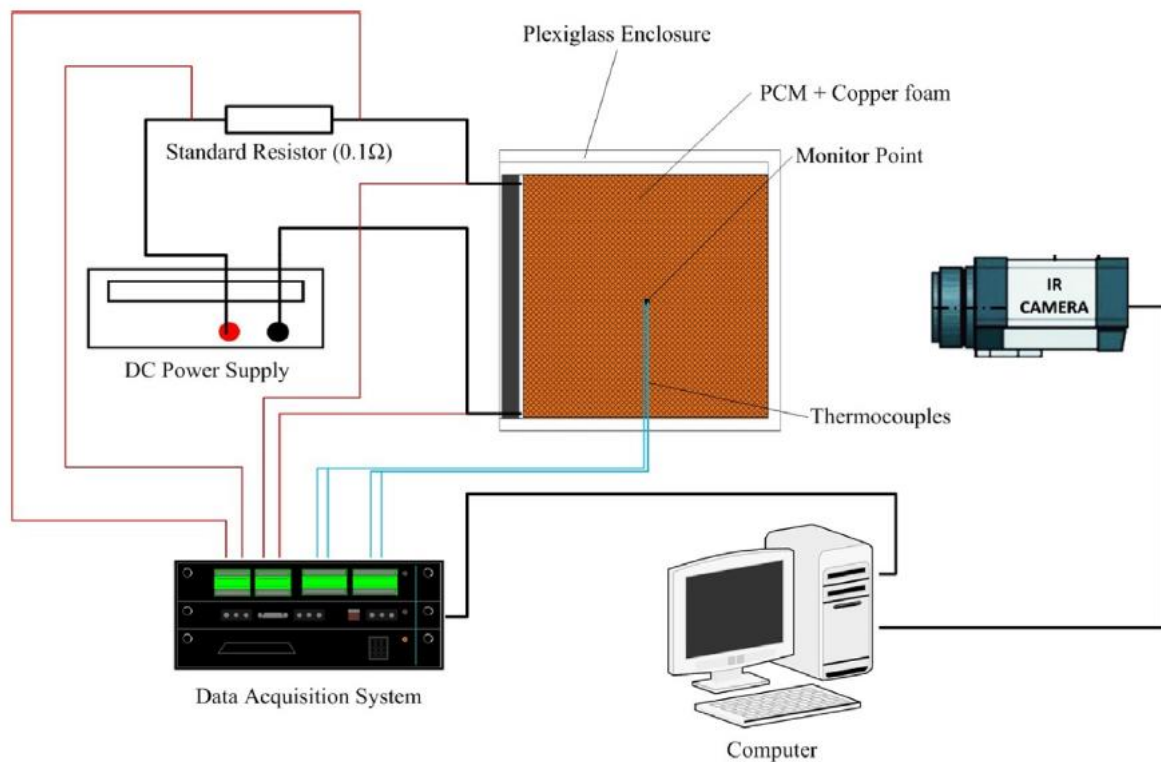


Figure 1.18. Dispositif expérimental d'étude de la fusion de mousse de cuivre /MCP [77]

Li et al. [82] ont étudié le composite mousse de cuivre / acétate de sodium trihydraté AST. Les porosités des mousses de cuivre testées varient entre 92,4% et 97,3% et leurs tailles de pores sont entre 5 et 25 PPI. Les résultats ont montré que la conductivité thermique du composite mousse de cuivre /AST pour une porosité de 92.4% est de $6,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est 11 fois plus élevée que celle du AST pur ($0,59 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il a été également prouvé que conductivité thermique du composite étudié diminue en fonction de la porosité de la mousse de cuivre et qu'elle varie entre $6,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $3,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Une comparaison de la fusion d'une cire paraffine ($T_{s-L}=48,4^{\circ}\text{C}$) et de la fusion de la paraffine imprégnée dans une mousse de cuivre (porosité $\varepsilon=95\%$, diamètre des pores $d_p=5 \text{ PPI}$) a été réalisée par Zheng et al. [83]. Cette étude a montré que le temps de fusion du composite mousse de cuivre /paraffine est 20,5% inférieur à celui de la paraffine. Ceci a mis en exergue

l'effet de l'augmentation de la conductivité thermique du matériau composite par rapport à la paraffine dans l'amélioration du transfert de chaleur au cours de la fusion. Il a été démontré également dans cette investigation que l'utilisation de la mousse de cuivre infère une amélioration de l'uniformité de la température dans le MCP étudié.

Yao et al. [84] ont mené une investigation expérimentale de la solidification d'une paraffine RT27 de température de solidification 26°C infiltrée dans une mousse de cuivre de porosité 97,4% et de diamètre des pores 10 PPI. Ils ont montré que le taux de solidification du composite mousse de cuivre/RT27 est 2,8 fois plus élevé que celui de la paraffine RT27. Ceci lié à l'amélioration du transfert de chaleur due à l'utilisation de la mousse de cuivre.

1.3.2.4 Imprégnation des MCPs dans les mousses d'aluminium

Les mousses d'aluminium à pores ouverts et à porosités élevées sont largement utilisées dans l'amélioration de la faible conductivité thermique des MCPs. Elles se caractérisent par leurs conductivités thermiques élevées variant entre 205-230 W.m⁻¹.K⁻¹ [64] , leurs faibles masses volumiques et leurs larges surfaces spécifiques. L'utilisation des mousses d'aluminium dans l'intensification des conductivités thermiques des MCPs est limitée aux applications du stockage de chaleur à basse et à moyenne température. Ceci est en raison de la température de fusion d'aluminium qui est 660°C [64] et qui est inférieure à celles des autres mousses métalliques. L'étude des mousses d'aluminium imprégnées par des MCP dédiées au stockage de chaleur a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature.

Wang et al. [85] ont comparé les effets de la paraffine et du composite mousse d'aluminium /paraffine sur la stabilité thermique d'une batterie Li-ion à différentes puissances. Les résultats ont montré que la vitesse de fusion du matériau composite est supérieure à celle de la paraffine pure.

En effet, il a été démontré que le temps de fusion du composite aluminium /paraffine est réduit de 26,4% et de 25,6% par rapport à celui de la paraffine pour des puissances de 7000W.m⁻² et 12000 W.m⁻² respectivement. En outre, cette étude a montré que l'utilisation de la paraffine et du matériau composite sur la surface d'une batterie Li-ion a permis de diminuer significativement l'élévation de la température de la batterie pendant la décharge. L'augmentation de la température de la batterie dans le cas du composite mousse d'aluminium/paraffine a montré une réduction de 53% par rapport à celle en absence du composite et elle a été inférieure à celle dans le cas de la paraffine pure. Ces résultats ont inféré

que le composite aluminium/paraffine présente une solution idéale dans le refroidissement de la batterie Li-ion.

Atal et al.[86] ont imprégné des mousses d'aluminium de porosités 95% et 77% par une paraffine de conductivité thermique $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les composites préparés sont dédiés au stockage de chaleur dans un échangeur de chaleur. Les résultats ont décelé une amélioration de la conductivité thermique résultante de l'utilisation des mousses d'aluminium. En effet, les conductivités thermiques des matériaux aluminium ($\varepsilon=95\%$) /paraffine et aluminium ($\varepsilon=77\%$) /paraffine ont été évaluées respectivement de $4,192 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $17,29 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette étude a permis de montrer que la conductivité thermique des composites aluminium/paraffine diminue en fonction de la porosité. Elle a également révélé que le temps du stockage et du déstockage de chaleur dans les composites aluminium/paraffine sont réduits par rapport à ceux des paraffines pures.

Zhang et al. [87] ont étudié expérimentalement et numériquement la fusion d'un composite aluminium ($\varepsilon=90\%$) / paraffine. Un accord entre les résultats expérimentaux et numériques a été observé. Il a été inféré que l'imprégnation de la paraffine dans la mousse d'aluminium entraîne une intensification du transfert de chaleur qui se traduit par une réduction du temps de fusion de 26% à 28% par rapport à celui de la paraffine.

Hu et al. [88] ont mené une étude numérique de l'amélioration de la conductivité thermique d'un composite mousse d'aluminium /paraffine. Ils ont montré que le temps de fusion du composite étudié est 75,9% inférieur à celui de la paraffine pure. Ils ont prouvé que pour une même taille des pores de 10 PPI, les conductivités thermiques des matériaux aluminium ($\varepsilon=95\%$) /paraffine et aluminium ($\varepsilon=70\%$) /paraffine sont respectivement $3.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $24,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces résultats ont montré que les conductivités thermiques de l'aluminium ($\varepsilon=95\%$) /paraffine et de l'aluminium ($\varepsilon=70\%$) /paraffine sont respectivement 17 fois et 24,6 fois plus élevées que celle de la paraffine ($0.287 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ceci a révélé que l'utilisation de la mousse d'aluminium permet d'intensifier la faible conductivité thermique de la paraffine. L'étude de l'effet de la porosité et de la taille des pores de la mousse d'aluminium sur la conductivité thermique du composite aluminium/paraffine a été également réalisée dans [88] comme le montre la figure 1.19. Il a été démontré que la conductivité thermique aluminium/paraffine diminue en fonction de la porosité et qu'elle n'est pas affectée par la taille des pores. Les résultats numériques ont été aussi comparés aux conductivités thermiques prédites par les modèles de Bhattacharya et al. [89] et Xu et al.[90] comme le présente la figure 1.19.

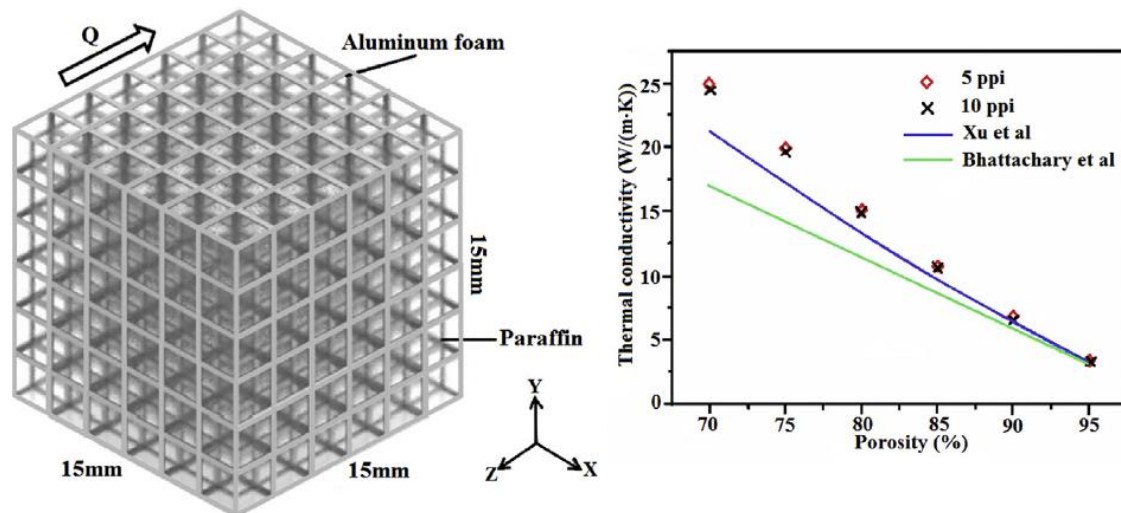


Figure 1.19. Effet de la porosité et de la taille des pores sur la conductivité thermique du composite aluminium/paraffine [88]

Une étude expérimentale de la fusion des paraffines imprégnées dans des mousses d'aluminium a été réalisée par Diani et al. [91]. Trois types de paraffines ont été étudiées qui sont RT42, RT55 et RT64 ayant respectivement des températures de fusion 42°C, 55°C et 64°C. Les mousses d'aluminium utilisées ont été de dimensions 20-100-100 mm comme le montre la figure 1.20. Elles ont une même porosité de 92% à 93% et des diamètres de pores de 5,10 et 40 PPI. L'étude a été menée à des puissances de chauffe de 10 kW.m⁻², 15kW.m⁻² et 20 kW.m⁻². Les résultats ont montré une diminution des temps de fusion des composites mousses d'aluminium/ paraffines par rapport à celui de la paraffine pure pour les différentes puissances de chauffe. A titre d'exemple, la comparaison entre la fusion de la paraffine RT42 et celle de l'aluminium (d_p = 5 PPI) / paraffine à une puissance de chauffe de 10 kW.m⁻² est illustrée par la figure 1.21. Elle révèle que l'utilisation de la mousse d'aluminium entraîne une réduction du temps de fusion de 50% par rapport à la paraffine. Cette étude a montré également que le diamètre des pores n'a pas un effet considérable sur le transfert de chaleur au cours de la fusion.

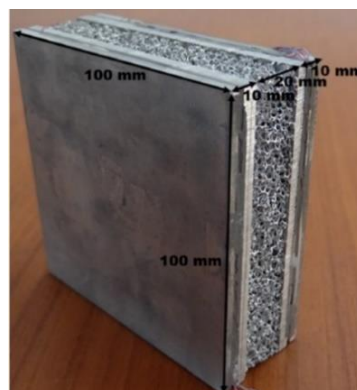


Figure 1.20. Mousse d'aluminium [91]

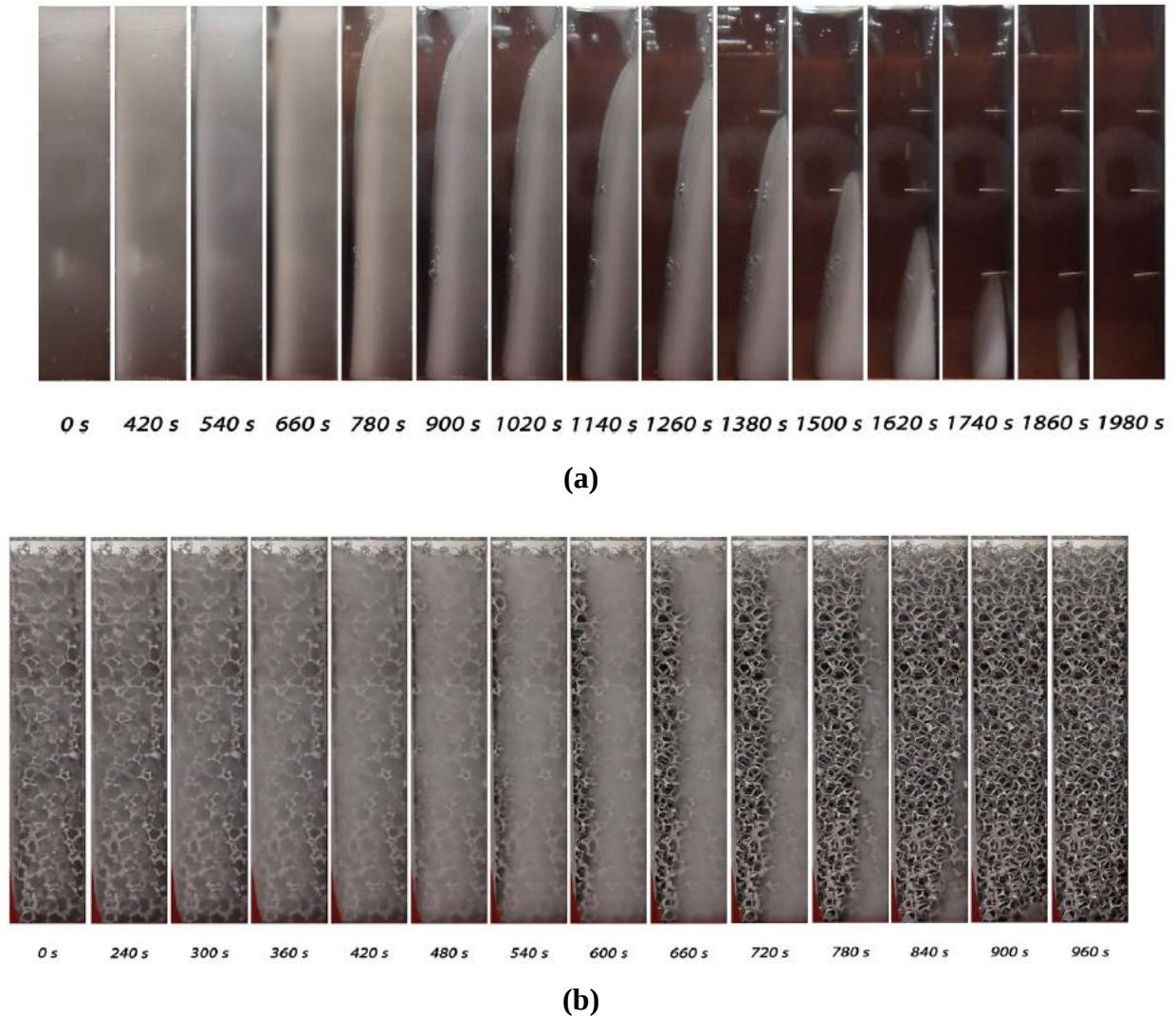


Figure 1.21. Comparaison de l'évolution du front de fusion de la paraffine RT42 **(a)** sans mousse d'aluminium et **(b)** avec mousse d'aluminium à 10 kW.m^{-2} [91]

D'autres travaux [92,64,93,94] dans la littérature se sont penchés sur la résolution du problème de la faible conductivité thermique des MCPs par l'utilisation des mousses d'aluminium.

1.3.2.5 Imprégnation des MCPs dans des mousses de Nickel

Les mousses du nickel à pores ouverts sont caractérisés par des porosités élevées qui varient entre 88% et 99% [48] et par des larges surfaces spécifiques qui peuvent atteindre $1000\text{-}9000 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$ [48]. Elles ont une forte conductivité thermique de $89 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [64]. Ce type des mousses est utilisé pour l'intensification de la conductivité thermique des MCPs quoique sa conductivité thermique soit inférieure par rapport à celles des mousses de cuivre et d'aluminium. Ceci est en raison de la température de fusion du nickel qui est plus élevée par

comparaison aux autres mousses et qui est de 1455°C [64]. L'étude des composites mousses de nickel /MCP a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature.

Oya et al. [95] ont préparé par imprégnation sous vide des composites mousse de nickel/érythritol. Les mousses de nickel utilisées ont une porosité de 85% et des diamètres de pores de 100,300 et 500 μm comme le montre la figure 1.22. La figure 1.23 illustre un exemple des composites préparés. Les résultats ont montré que les conductivités thermiques de nickel ($d_p=100\ \mu\text{m}$) / érythritol, nickel ($d_p=300\ \mu\text{m}$) / érythritol et nickel ($d_p=500\ \mu\text{m}$) / érythritol sont respectivement 6,62 ; 9,36 et 11,6 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ceci a révélé que l'utilisation des mousses de nickel a permis d'augmenter la conductivité thermique de l'érythritol qui est 0,733 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il a été montré également que la conductivité thermique augmente en fonction de la taille des pores en raison de la continuité des chemins de conduction dans les mousses à grande taille des pores (figure 1.22). Cette étude a inféré ainsi que les composites nickel/ érythritol sont des candidates intéressantes dans les applications du stockage de chaleur à haute température.

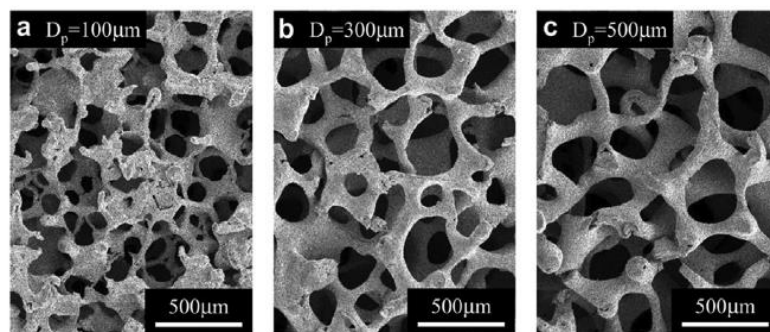


Figure 1.22. Observations par MEB des mousses de nickel [95]

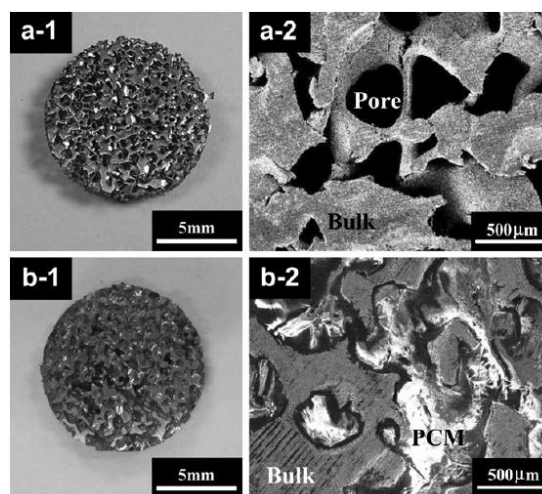


Figure 1.23. (a-1) et (a-2) : Photo et observation MEB de la mousse de nickel ($d_p=500\ \mu\text{m}$) vide, (b.1) et (b.2) : Photo et observation MEB de la mousse de Nickel ($d_p=500\ \mu\text{m}$) imprégnée par le MCP [95]

Des mousses de nickel de porosité 97% et des diamètres des pores de 5,10 et 25 PPI ont été imprégnées sous vide par une paraffine de température de fusion 60-62 dans Xiao et al.[62]. La figure 1.24 illustre un exemple de mousse de nickel avant et après remplissage par le MCP. Il a démontré dans cette étude que la conductivité thermique des composites nickel/paraffine est $1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est trois fois plus élevée que celle de la paraffine pure ($0,305 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

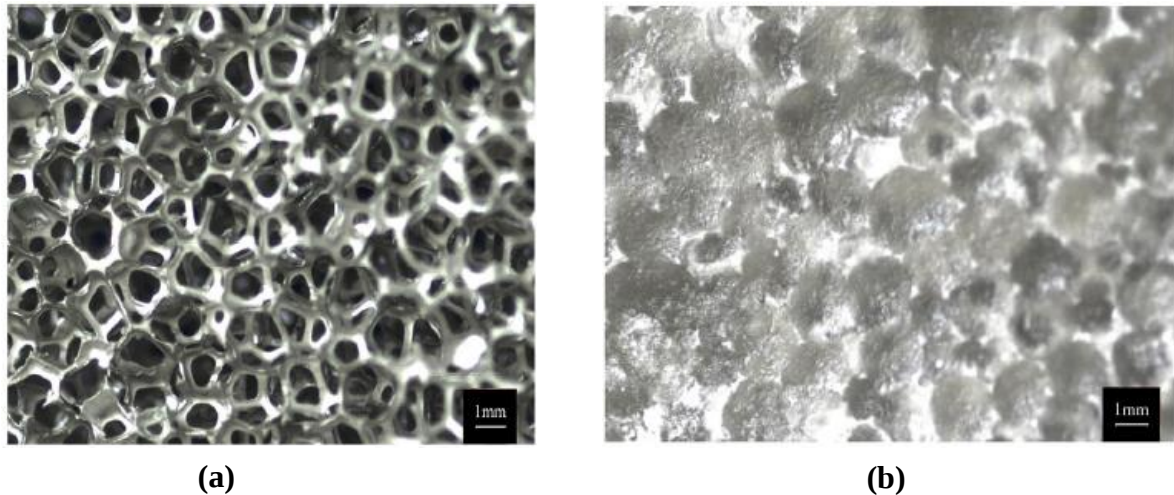


Figure 1.24. (a) Mousse de nickel ($d_p=25\text{PPI}$) sans MCP et **(b)** Mousse de nickel ($d_p=25\text{PPI}$) remplie du MCP [62]

Hussain et al. [66] ont préparé des composites nickel /paraffine en vue de les utiliser pour le refroidissement d'une batterie Li-ion. Les porosités des mousses de nickel ont été 95% et 97% alors que leurs diamètres des pores ont été 10,20 et 30 PPI. Les résultats décèlent que l'utilisation des mousses de nickel a induit une intensification de la conductivité thermique de 500% par rapport à celle de la paraffine pure dont la conductivité thermique est $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il a été prouvé également que l'utilisation de nickel/paraffine a permis de réduire la température de la surface de la batterie de 24% par rapport à celle du cas du refroidissement par la paraffine pure. Il a été conclu par conséquent que les composites nickel/paraffine sont une solution convenable à la gestion thermique des batteries Li-ion.

Huang et al. [96] ont rempli des mousses de nickel de diamètre de pores 40, 70 et 90 PPI par l'alcool myristylique (MA) par imprégnation sous vide. Une illustration d'une mousse de nickel ($d_p=40 \text{ PPI}$) et de sa microstructure sans MCP et avec MCP est donnée par la figure 1.25. Les auteurs ont montré que la conductivité thermique du matériau nickel ($d_p=40 \text{ PPI}$) / MA est $0,4768 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est 1,8 fois plus large que celle du MA ($0,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ils ont prouvé également que la conductivité thermique des composites nickel/MA diminue en fonction de la taille des pores. Cette étude a révélé aussi que les températures de fusion des composites nickel/

MA ont faiblement augmenté par rapport à celle de (MA) alors que leurs températures de solidification ont légèrement diminué.

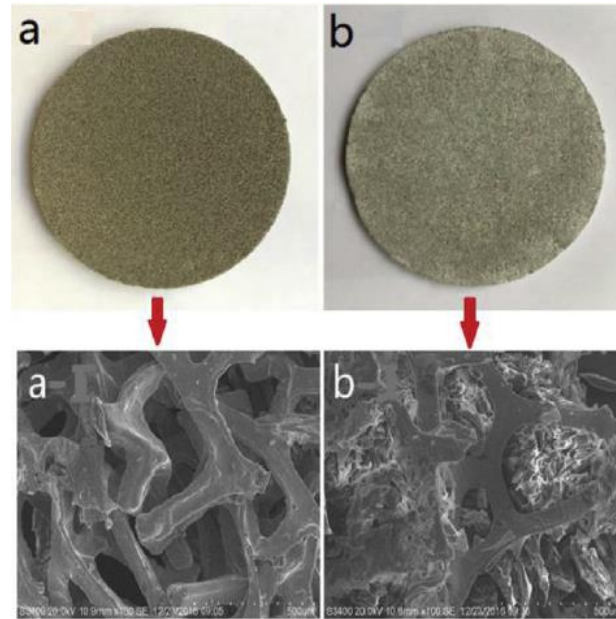


Figure 1.25. Mousse de nickel ($d_p=40$ PPI) : (a) sans MCP, (b) avec MCP [96]

Wang et al. [97] ont imprégné le palmitate de cétyle (CP) de température de fusion $52,3^\circ\text{C}$ dans des mousses de nickel de porosité 98%. Cette étude a montré que les conductivités thermiques des composites nickel/CP de diamètre des pores 70, 90 et 110 PPI sont respectivement 1,88 ; 2,02 et 4,86 fois plus larges que celle du CP ($0,3432 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces résultats sont résumés dans la figure 1.26 où CPCM1, CPCM2 et CPCM3 désignent respectivement les composites nickel ($d_p=70$ PPI) /CP, nickel ($d_p=90$ PPI) /CP et nickel ($d_p=110$ PPI) /CP. Cette étude a permis de prouver également que la conductivité thermique des composites nickel/CP est d'autant plus élevée que la taille des pores est petite.

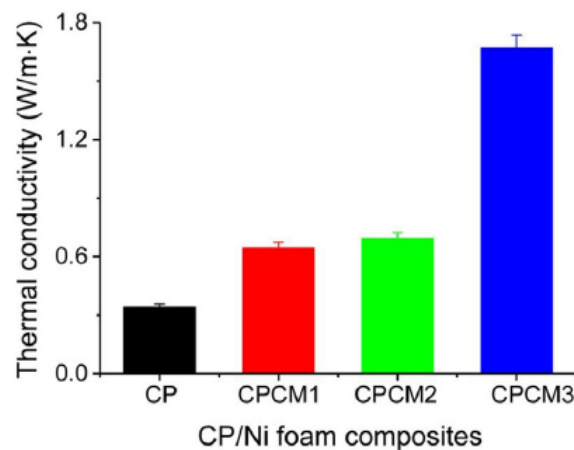


Figure 1.26. Conductivités thermiques du CP et des composites nickel/CP [97]

Conclusion

Ce chapitre présente les méthodes du stockage de chaleur et un état de l'art sur les matériaux à changement de phase. Il a dégagé la pluralité des MCPs couvrant un large champ d'applications ainsi que les avantages accordés aux différentes familles de ces matériaux. Il a présenté également les difficultés entravant leurs utilisations. Ensuite, une étude bibliographique sur l'amélioration de la faible conductivité thermique des MCPs par imprégnation dans des structures poreuses conductrices a été menée. Une attention particulière a été accordée dans cette partie à l'imprégnation des MCPs dans des mousses métalliques type : cuivre, aluminium et nickel.

Références

- [1] H. Mehling, L.F. Cabeza, *Heat and Cold Storage With PCM*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008
- [2] H. Nazir, M. Batool, F. J. B. Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A.M. Kannan, Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 129 (2019), 491–523
- [3] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 68(2017), 693–706
- [4] SM. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies, part1: heat storage materials and techniques. *Energy Convers. Manag* 39 (1998), 127–38.
- [5] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. La'zaro, P. Dolado, B. Zalba, LF. Cabeza. State of The art on high temperature thermal energy storage for power generation. part 1 concepts, materials and modellization. *Renew.Sust. Energy Rev.*, 14 (2010), 31–55
- [6] S. Ayappan, K. Mayilsamy, V. Sreenarayanan.V.V. Performance improvement studies in a solar greenhouse drier using sensible heat storage materials. *Heat Mass Transf*, 52(2016), 459–467.
- [7] T. Bauer, W. Steinmann, D. Laing, R. Tamme, Thermal energy storage materials and systems, *Annual Review of Heat Transfer*, 15, 131-177
- [8] J. Sunku Prasad, P. Muthukumar, F. Desai, D.N. Basu, M.M. Rahman, A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems, *Appl. Energy*, 254 (2019), 113733
- [9] N. Mazet. Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisation et identification. PhD thesis, Université de Perpignan, 1988.
- [10] P. Prades, Transferts thermiques en milieu poreux composite : caractérisation et développement de réactifs consolidés pour transformateur thermochimique solide-gaz. PhD thesis, Université de Perpignan, 1992.
- [11] O. Coudevylle, Elaboration, caractérisation texturale et optimisation d'un milieu poreux composite pour transformateur thermochimique. PhD thesis, Université de Perpignan, 1992.
- [12] H. Jouhara, A. Zabnienska-Gora, N. Khordehgah, D. Ahmad, T. Lipinski, Latent thermal energy storage technologies and applications: A review, *Int.J. Thermofluids* 5_6 (2020), 100039
- [13] A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, S. Van Dessel, Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: molecular structure and thermal properties, *Appl. Therm. Eng.* 127 (2017), 1427–1441
- [14] S. Shiizaki, I. Nagashimga, K. Iwata, et al, Development of plate fin reactor for heat recovery system using methanol decomposition. *Proc. of the 8th international conference on thermal energy storage (Terrastock 2000)*, Stuttgart, Germany.

- [15] D.M. Reddy Prasad, R. Senthilkumar, G. Lakshmanarao, S. Krishnan, B.S. Naveen Prasad, A critical review on thermal energy storage materials and systems for solar applications, *AIMS Energy*, 4 (2019), 507–526.
- [16] K. Faraj, M. Khaled, J. Faraj, F. Hachem, C. Castelain, Phase change material thermal energy storage systems for cooling applications in buildings: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 119 (2020), 109579
- [17] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj. A review on phase change energy storage : materials and applications. *Energy. Convers. Manag.*, 45 (2004), 1597–615
- [18] A. Mehari, Z.Y. Xu, R.Z. Wang, Thermal energy storage using absorption cycle and system: A comprehensive review, *Energy Convers. Manag.*, 206 (2020), 112482
- [19] Thermal Energy Storage, Technology Brief E17, ETSAP, International Renewable Energy Agency (Paris, France, 2013)
- [20] Stockage de la chaleur dans un milieu granuleux solide, MAHFOUDI Nadjiba, PhD thesis,
- [21] C. Velez, M. Khayet, J.M. Ortiz de Zarate, Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes : n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane, *Appl. Energy*, 143 (2015), 383–394
- [22] D. Chandra, R. Chellappa, W.-M. Chien, Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005), 235–240.
- [23] A.N. Mustapha, H. Onyeaka, O. Omoregbe, Y. Ding, Y. Li, Latent heat thermal energy storage: A bibliometric analysis explicating paradigm from 2000 to 2019, *J. Energ. Storage*, 33 (2021), 102027.
- [24] C. Amaral, R. Vicente, P.A.A.P. Marques, A. Barros-Timmons, Phase change materials and carbon nanostructures for thermal energy storage: A literature review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 79 (2017) 1212–1228
- [25] A. Abhat, Low temperature latent heat thermal energy storage : Heat storage Materials, *Sol. Energy*, 30 (4) (1983), 313-331
- [26] J.P.D. Cunha, P. Eames, Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review, *Appl. Energy*, 177 (2016), 227–238
- [27] R. Gulfam, P. Zhang, Z. Meng, Advanced thermal systems driven by paraffin-based phase change materials – A review, *Appl. Energy*, 238 (2019), 582–611
- [28] K. Pielichowska, K. Pielichowski. Phase change materials for thermal energy storage, *Prog Mater Sci*, 65 (2014), 67–123
- [29] E. Wilhelm, C. Richter, B.E. Rapp. Phase change materials in microactuators: basics, applications and perspectives. *Sensors Actuators, A Phys*, 271 (2018), 303–47
- [30] A. Trigui, M. Karkri, C. Boudaya, Y. Candau, L. Ibos, Development and characterization of composite phase change material: Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage, *Composites : Part B*, 49 (2013) , 22–35
- [31] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Appl. Therm. Eng.*, 23 (2003), 251-83
- [32] V.V. Tyagi, D. Buddhi. PCM thermal storage in buildings : a state of art, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11 (2007), 1146-66
- [33] A. Kaizawa, N. Maruoka, A. Kawai, H. Kamano, T. Jozuka, T. Senda, et T. Akiyama, Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system, *Heat Mass Transfer*, 44 (2008), 763-769
- [34] A. Solé, H. Neumann, S. Niedermaier, I. Martorell, P. Schossig, et L. F. Cabeza, Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 126 (2014), 125-134.
- [35] H. Mehling, L. F. Cabeza, Phase change materials and their basic properties, *Thermal energy storage for sustainable energy consumption*, NATO Science Series, 234(2007), 257-277.
- [36] M. M. Kenisarin, High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14 (3) (2010), 955-970.

- [37] 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, *Sol. Energy* 79 (2005), 332-339.
- [38] A. Sharma, V.V Tyagi, C.R Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev*, 13 (2009), 318–345
- [39] N. Kumar, J. Hirsche, T.J. LaClair, K.R. Gluesenkamp, S. Graham, Review of stability and thermal conductivity enhancements for salt hydrates, *J. Energ. Storage*, 24 (2019), 100794.
- [40] P.H. Feng, B.C. Zhao, R.Z. Wang, Thermophysical heat storage for cooling, heating, and power generation: A review , *Appl. Therm. Eng.*, 166 (2020),114728.
- [41] M. Le Dû, Procédure de caractérisation thermophysique d'un matériau à changement de phase composite pour le stockage thermique, Mémoire, Université de Québec, 2012
- [42] B. Gibbs, S. Hasnain, DSC study of technical grade phase change heat storage materials for solar heating applications, In: *Proceedings of the 1995 ASME/JSME/JSEJ International Solar Energy Conference*, Part 2, 1995
- [43] S.D.Sharma, D.Budhi, R.L.Sawhney, Accelerated thermal cycle tests of industrial grade phase change materials, *Proc.National Solar Energy Convention-97 : Towards Commercialization of clean Energy* , (1998), 73-77, Chennai.India. Anna University,
- [44] A. Sharma, S.D.Sharma, D.Budhi, R.L.Sawhney, Thermal cycle test of urea for latent heat storage applications, *Int.J.Energ. Research*, 25 (2001), 465-468
- [45] M. Maghalseh, K.Mahkamov, Methods of heat transfer intensification in PCM thermal storage systems: Review paper, *Renew. Sust. Energ. Rev*, 92 (2018), 62-94
- [46] M. E. Zayed, J. Zhao, W. Li, A.H. Elsheikh, A. M. Elbanna, L. Jing, A.E. Geweda, Recent progress in phase change materials storage containers : Geometries, design considerations and heat transfer improvement methods, *J. Energy.Storage*, 30 (2020),101341.
- [47] Z. A.Qureshi, H. Muhammad Ali, S. Khushnood, Recent advances on thermal conductivity enhancement of phase change materials for energy storage system: A review, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 127 (2018) 838–856.
- [48] S.Wu, T.Yan, Z. Kuai, W. Pan , Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review, *Energy Stor. Mater.* 25 (2020) 251–295.
- [49] X. Xiao, P. Zhang, Morphologies and thermal characterization of paraffin/carbon foam composite phase change material, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013), 451–461.
- [50] W. G. Alshaer, S. A. Nada, M. A. Rady, C. Le Bot, E. Palomo Del Barrio, Numerical investigations of using carbon foam/PCM/Nano carbon tubes composites in thermal management of electronic equipment, *Energy Convers. Manag.* 89 (2015),873–884.
- [51] H. Ji, D.P. Sellan, M.T. Pettes, X. Kong, J. Ji, L. Shi, Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage, *Energy Environ. Sci*, 7 (2014), 1185–1192.
- [52] M.M. Sedeh, J.M. Khodadadi, Thermal conductivity improvement of phase change materials/graphite foam composites, *Carbon*, 60 (2013) 117–128.
- [53] W. Zhao, D.M. France, W. Yu, T. Kim, D. Singh, Phase change material with graphite foam for applications in high-temperature latent heat storage systems of concentrated solar power plants, *Renew. Energy*, 69 (2014), 134–146.
- [54] J.H. Kim, E. Jeong, Y.S.Lee, Preparation and characterization of graphite foams, *J Ind Eng Chem*, 32 (2015), 21–33.
- [55] M. Karthik, A. Faik, P. Blanco-Rodríguez, J. Rodríguez-Aseguinolaza, B. D'Aguanno, Preparation of erythritol–graphite foam phase change composite with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage applications, *Carbon*, 94 (2015), 266–276.
- [56] Z. Tao, H. Wang, J. Liu, W. Zhao, Z. Liu, Q. Guo, Dual-level packaged phase change materials–thermal conductivity and mechanical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 169 (2017),222–225.
- [57] M. Karthik, A. Faik, B. D'Aguanno, Graphite foam as interpenetrating matrices for phase change paraffin wax : A candidate composite for low temperature thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 172 (2017), 324–334.

- [58] Y. Li, J. Li, W. Feng, X. Wang, H. Nian, Design and preparation of the phase change materials paraffin/porous Al₂O₃@graphite foams with enhanced heat storage capacity and thermal conductivity, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5 (2017), 7594–7603.
- [59] D. Singh, W. Yu, W. Zhao, T. Kim, D.M. France, R.K. Smith, Development and prototype testing of MgCl₂/graphite foam latent heat thermal energy storage system, *Sol. Energy*, 159 (2018), 270–282.
- [60] Z. Liu, Y. Yao, H. Wu, Numerical modeling for solid–liquid phase change phenomena in porous media: Shell-and-tube type latent heat thermal energy storage, *Appl. Energy*, 112 (2013), 1222–1232.
- [61] H. Yang, Y. Li, Y. Yang, D. Chen, Y. Zhu, Effective thermal conductivity of high porosity open-cell metal foams, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 147 (2020), 118974.
- [62] X. Xiao, P. Zhang, M. Li, Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material, *Appl. Energy*, 112 (2013), 1357–1366.
- [63] <http://ergaerospace.com/materials/duocel-aluminum-foam/>
- [64] T.U.Rehman, H. Muhammad Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, W.M.Yan, A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 135 (2019), 649–673.
- [65] T.U.Rehman, H. Muhammad Ali, Experimental investigation on paraffin wax integrated with copper foam based heat sinks for electronic components thermal cooling, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 98 (2018), 155–162.
- [66] A. Hussain, C.Y. Tso, C.Y.H. Chao, Experimental investigation of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using nickel foam paraffin composite, *Energy*, 115 (2016), 209–218.
- [67] Y. Wang, Y. Yu, Z. Jing, C. Wang, G. Zhou, W. Zhao, Thermal performance of lithium-ion batteries applying forced air cooling with an improved aluminium foam heat sink design, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 167 (2021), 120827.
- [68] M. M. El Idi, M. Karkri, M. A. Tankari, A passive thermal management system of Li-ion batteries using PCM composites: Experimental and numerical investigations, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 169 (2021), 120894.
- [69] P.M. Kamath, C. Balaji, S.P. Venkateshan, Convection heat transfer from aluminium and copper foams in a vertical channel: an experimental study, *Int. J. Therm. Sci.*, 64 (2013), 1–10.
- [70] M. Ghafarian, D. Mohebbi-Kalhor, J. Sadegi, Analysis of heat transfer in oscillating flow through a channel saturated with metal foam using computational fluid dynamics, *Int. J. Therm. Sci.*, 66 (2013), 42–50.
- [71] A. Alhusseny, A. Turan, A. Nasser, Rotating metal foam structures for performance enhancement of double-pipe heat exchangers, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 105 (2017), 124–139.
- [72] Y.N. Zhang, Y.P. Du, C. Shum, B.Y. Cai, N. Le, X. Chen, B. Duck, C. Fell, Y.G. Zhu, M. Gu, Efficiently cooling plasmonic amorphous silicon solar cells using a nano-coated heat-pipe plate, *Sci. Rep.*, 6 (2016), 24972.
- [73] P. Chen, X. Gao, Y. Wang, T. Xu, Y. Fang, Z. Zhang, Metal foam embedded in SEBS/paraffin/HDPE form-stable PCMs for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, 149 (2016), 60–65.
- [74] A. Mallow, O. Abdelaziz, S. Graham, Thermal charging performance of enhanced phase change material composites for thermal battery design, *Int. J. Therm. Sci.*, 127 (2018), 19–28.
- [75] G. Righetti, R. Lazzarin, M. Noro, S. Mancin, Phase change materials embedded in porous matrices for hybrid thermal energy storages: experimental results and modeling, *Int. J. Refrig.*, 106 (2019), 266–277.
- [76] X. Xiao, P. Zhang, M. Li, Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage, *Int. J. Therm. Sci.*, 81 (2014), 94–105.
- [77] P. Zhang, Z.N. Meng, H. Zhu, Y.L. Wang, S.P. Peng, Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam, *Appl. Energy*, 185 (2017), 1971–83.

- [78] H-Q. Jin, L-W. Fan, M-J. Liu, Z-Q. Zhu, Yu Z-T. A pore-scale visualized study of melting heat transfer of a paraffin wax saturated in a copper foam: effects of the pore size, *Int. J. Heat. Mass. Transf* 112 (2017), 39–44.
- [79] S. Mancin, A. Diani, L. Doretto, K. Hooman, L. Rossetto, Experimental analysis of phase change phenomenon of paraffin waxes embedded in copper foams, *Int. J. Therm. Sci*, 90 (2015), 79–89.
- [80] P. Chen, X. Gao, Y. Wang, T. Xu, Y. Fang, Z. Zhang, Metal foam embedded in SEBS/paraffin/HDPE form-stable PCMs for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 149 (2016), 60–65.
- [81] C. Wang, T. Lin, N. Li, H. Zheng, Heat transfer enhancement of phase change composite material: Copper foam/paraffin, *Renew. Energy*, 96 (2016), 960–965.
- [82] T.X. Li, D.L. Wu, F. He, R.Z. Wang, Experimental investigation on copper foam/ hydrated salt composite phase change material for thermal energy storage, *Int. J. Heat Mass Transf*, 115 (2017), 148–157.
- [83] H. Zheng, C. Wang, Q. Liu, Z. Tian, X. Fan, Thermal performance of copper foam/ paraffin composite phase change material, *Energy Convers. Manag*, 157 (2018), 372–381.
- [84] Y. Yao, H. Wu, Z. Gao, Z. Liu, Pore-scale visualization and measurement of paraffin solidification in high porosity open-cell copper foam, *Int J Therm Sci*, 135 (2019), 94–103.
- [85] Z. Wang, Z. Zhang, L.Jia , L. Yang, Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery, *Appl. Therm. Eng*, 78 (2015), 428–436.
- [86] A. Atal, Y. Wang, M. Harsha, S. Sengupta, Effect of porosity of conducting matrix on a phase change energy storage device, *Int. J. Heat Mass Transf*, 93 (2016), 9–16.
- [87] Z. Zhang, J. Cheng, X. He, Numerical simulation of flow and heat transfer in composite PCM on the basis of two different models of open-cell metal foam skeletons, *Int. J. Heat Mass Transf*, 112 (2017), 959–971.
- [88] X. Hu, X. Gong, Pore-scale numerical simulation of the thermal performance for phase change material embedded in metal foam with cubic periodic cell structure, *Appl. Therm. Eng*, 151 (2019), 231–239.
- [89] A. Bhattacharya, V.V. Calmide, R.L. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams, *Int. J. Heat Mass Transf*, 45 (2002), 1017–1031.
- [90] W.Q. Xu, X.G. Yuan, L. Zhen, Study on effective thermal conductivity of metal foam matrix composite phase change materials, *J. Funct. Mater*, 40 (2009), 1329–1337.
- [91] A. Diani, M. Campanale. Transient melting of paraffin waxes embedded in aluminum foams: experimental results and modeling. *Int J Therm Sci*, 144 (2019), 119–28.
- [92] E. Fleming, S. Wen, L. Shi, A. K. da Silva, Experimental and theoretical analysis of an aluminum foam enhanced phase change thermal storage unit, *Int. J. Heat Mass Transf*, 82 (2015), 273–281.
- [93] B. Buonomo , H. Celik , D. Ercole , O. Manca , M. Mobedi , Numerical study on latent thermal energy storage systems with aluminum foam in local thermal equilibrium, *Appl. Therm. Eng*, 159 (2019), 113980.
- [94] P.T. Sardari, R. Babaei-Mahani, D. Giddings, S. Yasseri, M A Moghimi, H. Bahai, Energy recovery from domestic radiators using a compact composite metal Foam/PCM latent heat storage, *J. Clean. Prod*, 257 (2020), 120504.
- [95] T. Oya, T. Nomura, N. Okinaka, T. Akiyama, Phase change composite based on porous nickel and erythritol, *Appl. Therm. Eng*, 40 (2012), 373–377.
- [96] X. Huang, Y. Lin, G. Alva, G. Fang, Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 170 (2017), 68–76.
- [97] C. Wang, T. Wang, Z. Hua, Z. Caia, Facile synthesis and thermal performance of cetyl palmitate/nickel foam composite phase change materials for thermal energy storage, *J. Energ. Storage*, 28 (2020), 101179

Chapitre 2 :

Matériaux et dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysique

Introduction

Ce chapitre porte sur la description des matériaux et des protocoles d'élaboration des échantillons. Il présente également les dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysique employés.

2.1 Matériaux

2.1.1 MCPs

Les matériaux à changement de phase utilisés sont des paraffines type RT21, RT27, RT35HC et RT50 commercialisées par la société Rubitherm [1]. Le critère du choix des RT21-27-35HC consiste à leurs convenances au domaine du stockage de chaleur à basse température (le tableau 2.1). Les paraffines RT27-35HC-50 sont livrées à l'état solide alors que RT21 est reçue à l'état liquide compte tenu de sa température de fusion. En vue d'assurer l'homogénéité de ces paraffines, la totalité de la paraffine solide contenue dans chaque réservoir a été fondue, mélangée et répartie dans des bouteilles (figure 2.1).

Type de paraffine	Intervalle de fusion	Intervalle de solidification	C _p	λ	ρ		
	°C	°C	J.g ⁻¹ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Kg.m ⁻³		
				s	l	s	l
RT21	18-23	22-19	2	0,2	0,2	880	770
RT27	25-28	28-25	2	0,2	0,2	880	760
RT35HC	34-36	36-34	2	0,2	0,2	880	770
RT50	45-51	51-46	2	0,2	0,2	880	760

Tableau 2.1. Intervalle de températures du changement de phase des paraffines étudiées [1]



Figure 2.1. Bouteille de paraffine « homogène »

2.1.2 Mousses métalliques

Les mousses métalliques sont illustrées dans la figure 2.2. Les mousses d'aluminium 6101 sont fournies par Goodfellow et les mousses de nickel ($d_p=0,9$ mm) et ($d_p=2,3$ mm) sont fournies par Recemat BV. Elles sont de dimensions 150 mm X 150 mm X 10 mm. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.2.

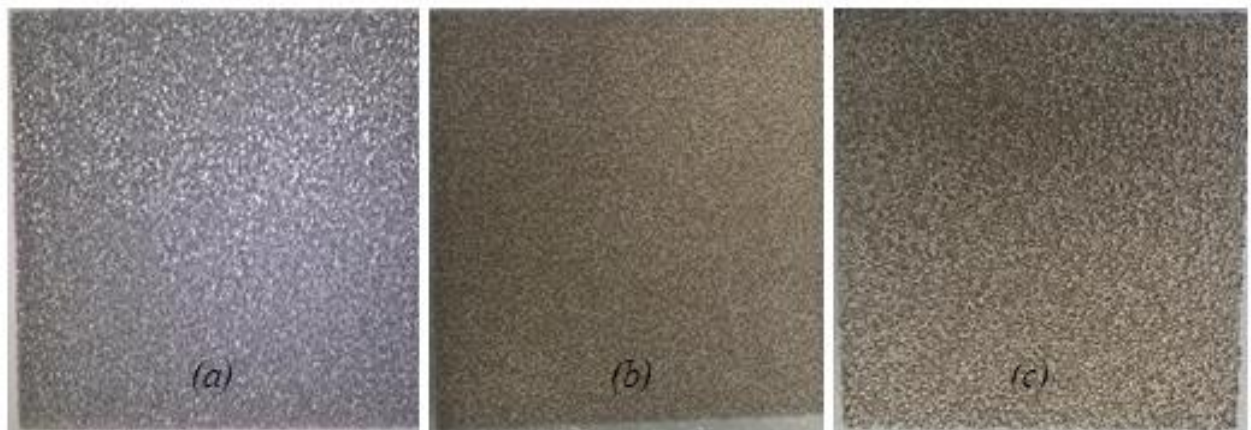


Figure 2.2. Mousses métalliques (a) d'aluminium, (b) nickel ($d_p=0,9$ mm) et (c) nickel ($d_p=2,3$ mm)

Type	ε	d_p	$\rho_{\text{métal}}$ [2,3]	$\lambda_{\text{métal}}$ [2,3]	$C_{p, \text{métal}}$ [2,3]
	%	mm	kg.m ⁻³	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Al	93,00 (0,04)	0,55	2700	218	963
Ni	95,200 (0,038)	0,9	8900	91,4	444
Ni	95,000 (0,039)	2,3	8900	91,4	444

Tableau 2.2. Caractéristiques des mousses métalliques

2.2 Protocoles d'élaboration des échantillons

2.2.1 Préparation des échantillons des MCPs

Des échantillons de paraffines à l'état solide de dimensions 40 X 28X 4,5 mm³ sont préparés en vue de les caractériser ultérieurement. La préparation de ces échantillons est effectuée à l'aide d'un moule en aluminium illustré dans la figure 2.3. Ce moule est constitué de deux compartiments amovibles assemblés à l'aide des vis (figure 2.3.a). Un compartiment (figure 2.3.b) est destiné à l'emplacement de la paraffine. Ce dernier est muni d'une rainure dans

laquelle est placée un joint permettant d'éviter les fuites du MCP liquide. Le deuxième compartiment (figure 2.3.c) permet l'ouverture et la fermeture du moule.

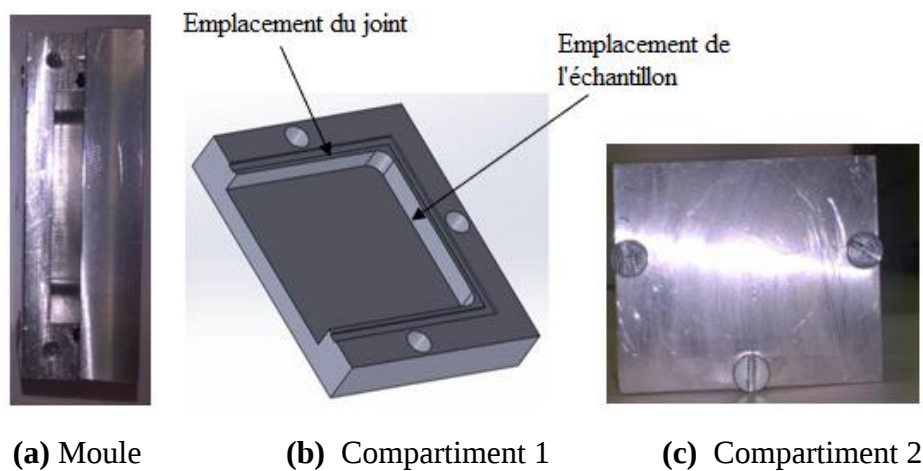


Figure 2.3. Moule de préparation des échantillons de paraffines à l'état solide

Le protocole de préparation des échantillons de paraffines à l'état solide est illustré dans la figure 2.4. Il consiste à verser la paraffine liquide dans le moule à l'aide d'une seringue (figure 2.4.a et figure 2.4.b). Puis, le MCP est refroidi au réfrigérateur (dans le cas de la paraffine RT21) et à l'air ambiant pour les paraffines RT27, RT35HC et RT50 (figure 2.4.c). Une fois le MCP est totalement solide (figure 2.4.d), on ouvre le moule (figure 2.4.e) et on procède au démoulage de l'échantillon (figure 2.4.f).

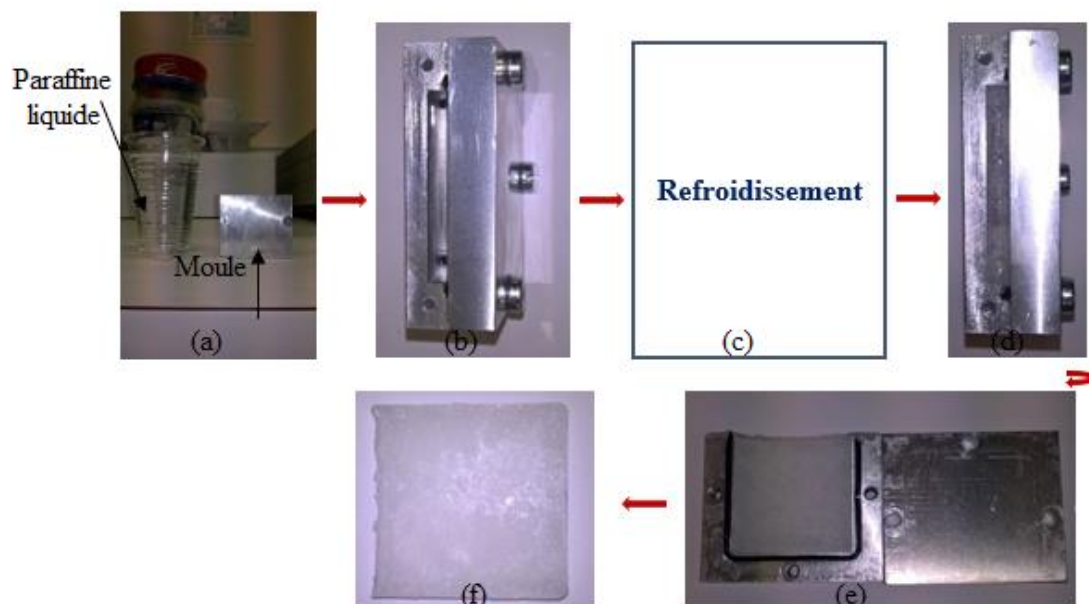


Figure 2.4. Protocole de préparation des échantillons à l'état solide

2.2.2 Préparation des composites mousses métalliques /MCPs

Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des composites mousses métalliques/MCPs est présenté dans la figure 2.5. Il s'agit d'une étuve type « XFM 120 » fournie par la société « France Etuve » équipé d'une pompe type « Adixen Pascal 2015SD ».

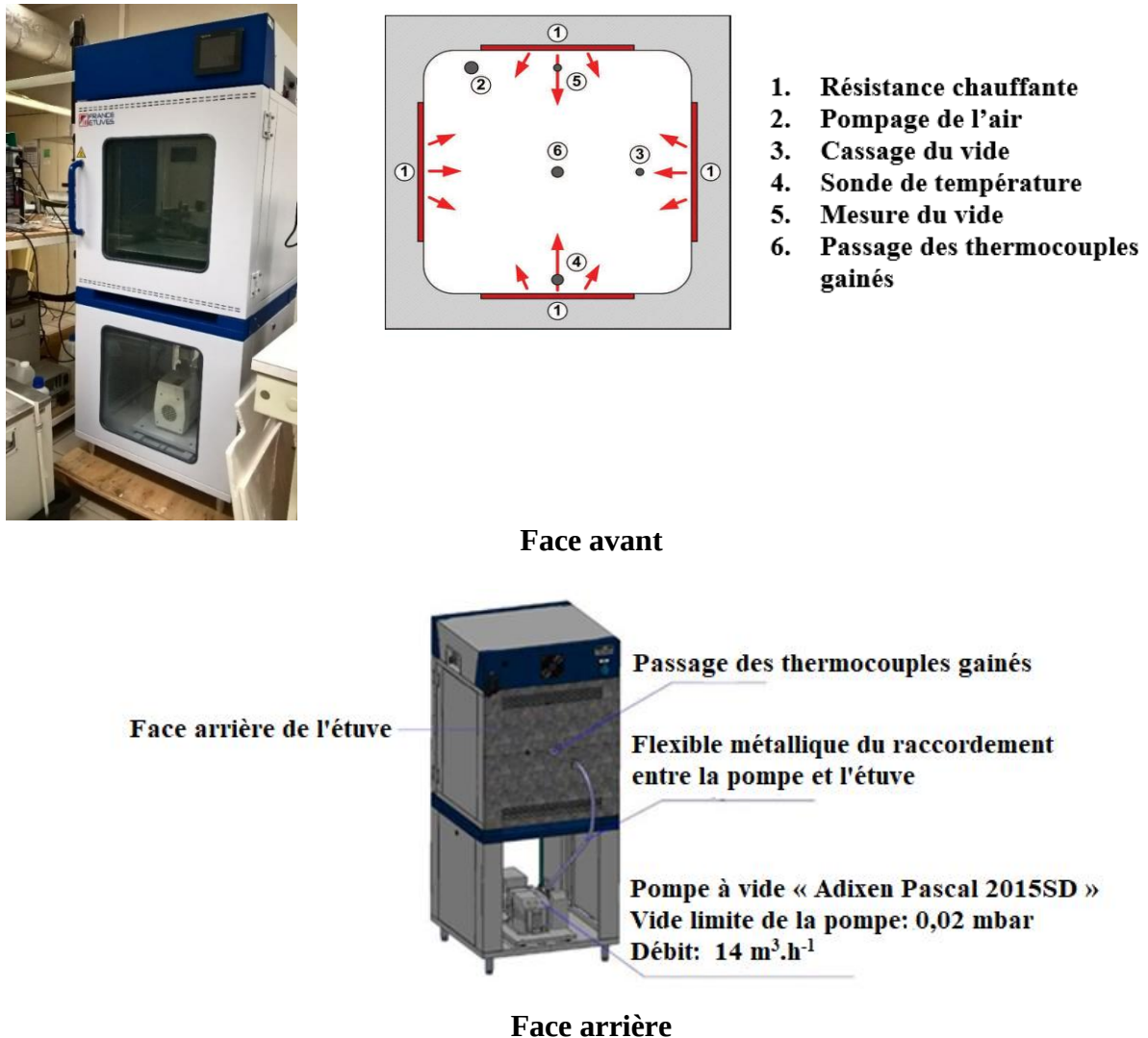


Figure 2.5. Schéma du dispositif expérimental de préparation des composites mousses métalliques /MCPs

Les composites mousses métalliques /MCPs sont préparés par imprégnation sous vide en utilisant le protocole présenté dans la figure 2.6. En effet, le MCP à l'état solide et la mousse métallique sont placés en cascade dans un moule en verre Pyrex (**figure 2.6.a**) avant d'être introduits dans l'étuve XFM 120 (**figure 2.6.b**). Ensuite, l'étuve est soumise sous vide à une pression de 0.4 mbar pendant une durée de 80 minutes tout en maintenant le MCP à l'état solide

(figure 2.6.c). L'objectif de cette étape consiste à évacuer de l'air contenu dans les pores de la mousse métallique. Puis, l'étuve est chauffée pendant 140 min à une température supérieure à la température de fusion du MCP. La température est fixée à 30°C pour RT21 et RT27 alors pour RT35HC est de 40°C. Cette étape vise à faire fondre totalement le MCP et à assurer l'immersion de la mousse métallique dans le MCP liquide **(figure 2.6.d)**. On augmente par la suite la pression dans l'étuve de 0,4 mbar à la pression atmosphérique **(figure 2.6.e)** et on retire le moule de l'étuve **(figure 2.6.f)** pour le refroidir dans un réfrigérateur **(figure 2.6.g)**. Une fois le MCP est totalement solidifié **(figure 2.6.h)**, on procède au démoulage de l'échantillon **(figure 2.6.i)**. Le processus d'imprégnation du MCP est évalué par le taux d'imprégnation α , défini par l'équation (2.1), qui présente le rapport entre la masse expérimentale du MCP imprégnée dans la mousse métallique $m_{\text{exp, MCP}}$ et la masse théorique.

$$\alpha = \frac{m_{\text{exp, MCP}}}{\varepsilon \rho_{\text{MCP, L}} V_c} = \frac{m_c - m_{\text{vide}}}{\varepsilon \rho_{\text{MCP, L}} V_c} \quad (2.1)$$

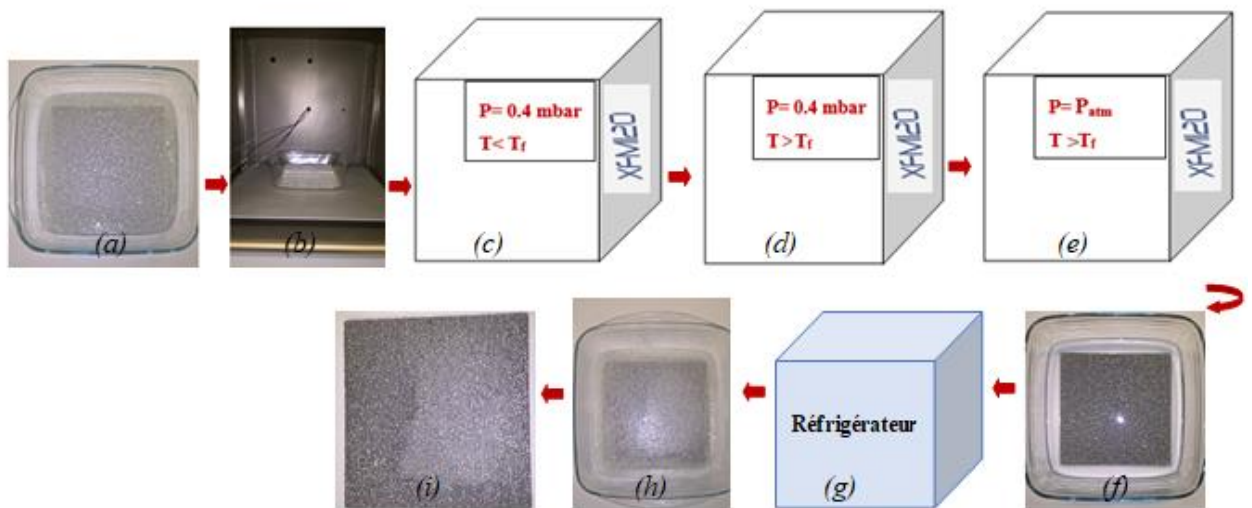


Figure 2.6. Protocole de préparation des composites mousses métalliques /MCPs

2.3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysique

2.3.1 Analyse calorimétrique différentielle « DSC »

Les mesures par analyse calorimétrique différentielle DSC sont menées par un calorimètre à compensation de puissance [4,5] type « Diamond Perkin Elmer » présenté dans la figure 2.7. Ce dispositif est caractérisé par des précisions en température et en puissance de 0,1°C et de 1% respectivement. Son principe du fonctionnement est présenté dans l'annexe 1. Les mesures

pour déterminer les températures et les chaleurs latentes du changement de phase des MCPs et leurs chaleurs spécifiques selon les procédures expérimentales sont expliqués dans l'annexe 1.



Figure 2.7. Calorimètre Diamond Perkin Elmer

2.3.2 Analyse thermogravimétrique « TGA »

Les pertes de masse en fonction de la température sont étudiées par des analyses thermogravimétriques TGA 4000 (Perkin Elmer, USA) illustré dans la figure 2.8. Les précisions en masse et en température de ce dispositif sont respectivement 0,02% et 1°C [6]. Les mesures sont réalisées à une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹ sur un intervalle de 20°C à 400°C sous atmosphère de Nitrogène avec un débit de 20 ml.min⁻¹. Les masses des paraffines utilisées varient entre 10,0000 (0,0020) mg et 20,0000 (0,0040) mg. Le premier objectif de cette étude réside dans la vérification de la stabilité thermique des MCPs. Le deuxième objectif consiste à la détermination de la température de la décomposition initiale d'un MCP qui présente la température à laquelle le MCP commence à se dégrader. Cette température sera indiquée comme température de recommandation à l'utilisateur du MCP étudié. Les dérivées des pertes de masse des MCPs en fonction de la température sont également calculées en vue d'investiguer la cinétique de la dégradation de sa masse.



Figure 2.8. TGA 4000 Perkin Elmer

2.3.3 Mesure des conductivités et des diffusivités thermiques par hot disk

2.3.3.1 Présentation de l'analyseur hot disk

Les conductivités et les diffusivités thermiques des matériaux étudiés sont évaluées simultanément par la méthode « Hot disk » [7-8-9]. Le principe de cette méthode est présenté dans l'annexe 1. Les mesures sont réalisées à l'aide de l'analyseur « Hot disk TPS 2500 » présenté dans la figure 2.9. Les précisions des mesures des conductivités et des diffusivités thermiques sont respectivement de 5% et de 10% conformément à la norme ISO22007-2 [10]. L'analyseur TPS 2500 est piloté par un logiciel « Hot disk Thermal analyser 7.3 » qui permet de mesurer les conductivités et les diffusivités thermiques selon des modèles isotropes [7,8,9] et anisotropes [11] intégrés. Ces modèles prennent en compte la chaleur spécifique de la sonde à la température à laquelle la mesure est effectuée.



Figure 2.9. Analyseur Hot disk TPS2500

2.3.3.2 Caractérisation des MCPs par Hot disk

➤ Mesures à l'état solide

Les paraffines solides sont caractérisées en utilisant la méthode de hot disk (figure 2.10). Il s'agit d'une sonde type 7577 du rayon $r = 2,001$ mm insérée entre deux échantillons identiques comme le montre la figure 2.11. Cette sonde est branchée à un « Switch » qui est lié à l'analyseur « Hot disk TPS 2500 ». Une sonde de température type PT 100 est utilisée pour mesurer la température à proximité des deux échantillons et elle est connectée à l'analyseur. Les mesures sont réalisées à différentes températures. Les puissances et les temps de mesures utilisés sont présentés dans le chapitre 3. L'estimation des conductivités et des diffusivités thermiques des paraffines à l'état solide est menée en utilisant le module isotrope.

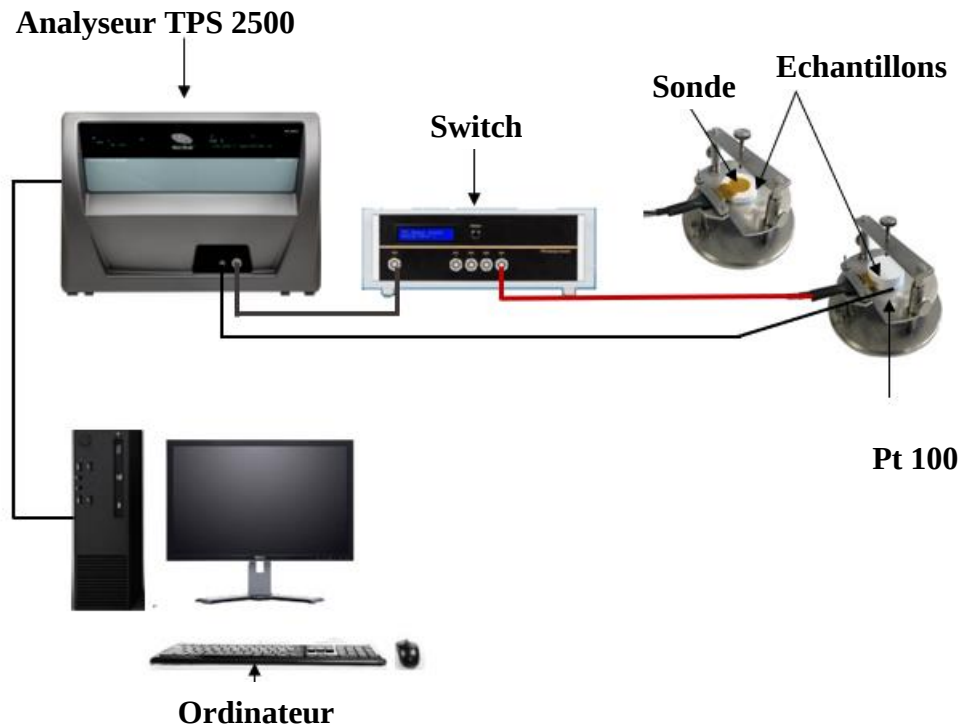


Figure 2.10. Dispositif de caractérisation d'un MCP à l'état solide

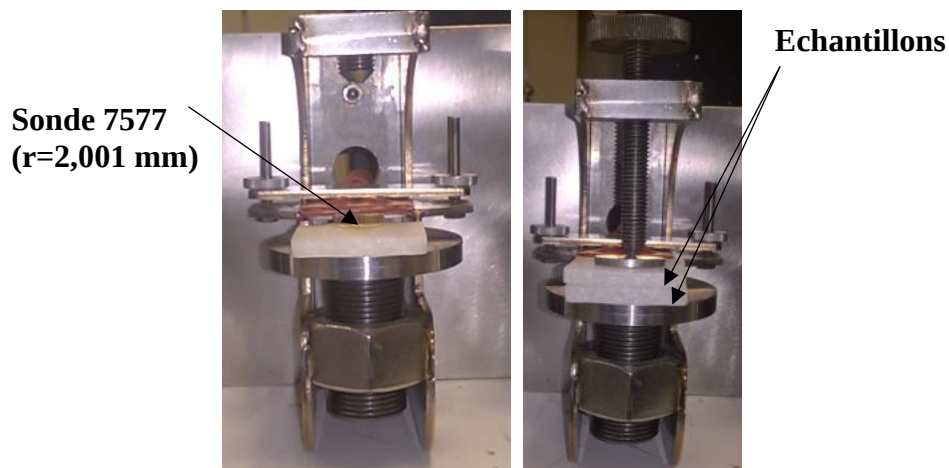


Figure 2.11. Emplacement de la sonde de mesure

➤ Mesures à l'état liquide

La figure 2.12 présente le protocole de mesure des conductivités et des diffusivités thermiques en phase liquide. La sonde type 7577 est plongée dans un volume de $5.216 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ de paraffine liquide contenu dans un bécher et connectée à l'analyseur TPS2500 par le biais du « Switch ». Des mesures à différentes températures sont réalisées dans une étuve type « Carbolite » qui est connectée au TPS2500 et pilotée par le logiciel « Hot disk Thermal analyser 7.3 ». Le bécher est fermé à l'aide d'un isolant en polystyrène et couvert par un papier en aluminium à l'intérieur de l'étuve, comme le montre la figure 2.13, afin d'éviter le mouvement de la paraffine liquide induit par le ventilateur de l'étuve. Les puissances de chauffe et les temps

de mesure utilisés sont inférieurs à ceux exploités à l'état solide. Ces paramètres doivent assurer une augmentation de la température de la sonde tout en assurant la non- apparition de la convection naturelle dans la paraffine liquide. Selon [12], le temps de mesure compatible à la caractérisation des MCPs à l'état liquide ne doit pas dépasser 5 secondes alors que la puissance de chauffe varie entre 10 mW et 15 mW. Des détails explicatifs sur la caractérisation des liquides par Hot disk ainsi que sur le choix des paramètres de mesure sont investigués dans [13,14,15]. La puissance de chauffe et le temps abordés dans ce travail sont présentés dans le chapitre 3.

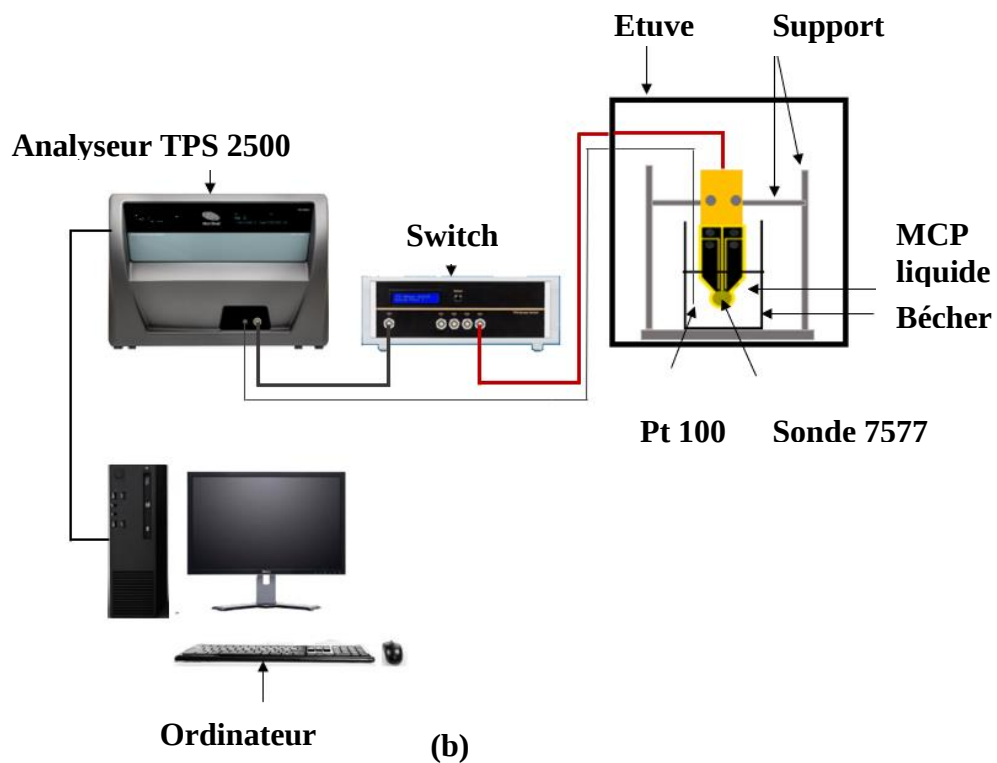


Figure 2.12. Protocole de caractérisation d'un MCP liquide par hot disk

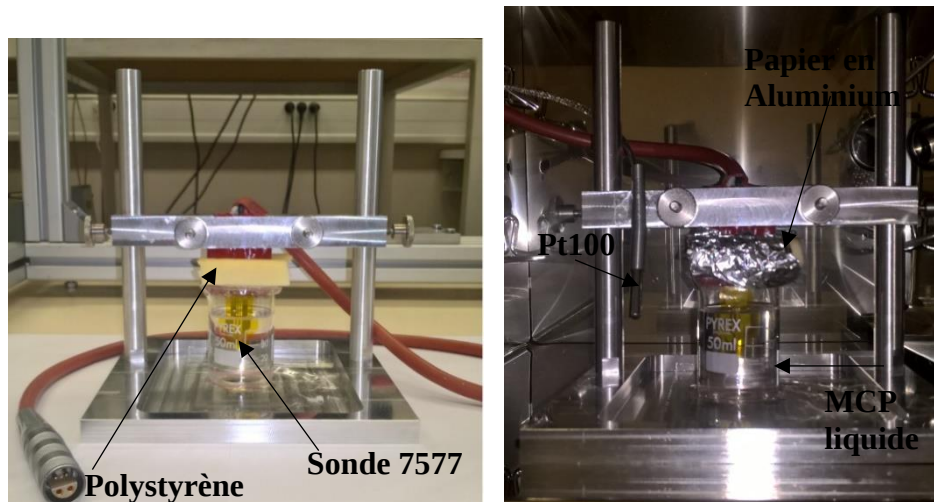


Figure 2.13. Emplacement de la sonde dans la paraffine liquide

2.3.3.3 Caractérisation des composites mousses métalliques /MCPs par Hot disk

Les conductivités et les diffusivités thermiques des composites mousses métalliques/ paraffines à l'état solide sont mesurées par la méthode de hot disk « TPS2500 ». Le protocole expérimental est illustré dans la figure 2.14. La sonde 8563 ($r=9.8688$ mm) (figure 2.14.(a)) est insérée entre deux composites identiques et connectée à l'analyseur TPS2500. Une masse de 500g est posée au-dessus de l'échantillon supérieur afin d'assurer un bon contact entre la sonde et les échantillons (figure 2.14.(b)). Etant donné que les mesures ont été réalisées dans une période estivale, les échantillons ont été placés dans un réfrigérateur réglé à une température inférieure à la température de fusion des paraffines. Une sonde Pt 100, liée à TPS2500, est introduite également dans le réfrigérateur en vue d'en mesurer la température. La figure 2.15 montre le dispositif expérimental décrit ci-dessus. Les mesures des conductivités et des diffusivités thermiques des composites sont réalisées par le biais des modèles isotrope [7,8,9] et anisotrope [11] du logiciel « Hot disk Thermal analyser 7.3 ». Les puissances de chauffe et les temps de mesures utilisés sont présentés dans le chapitre 5.



Figure 2.14. Protocole de caractérisation des composites mousses métalliques /RT par hot disk

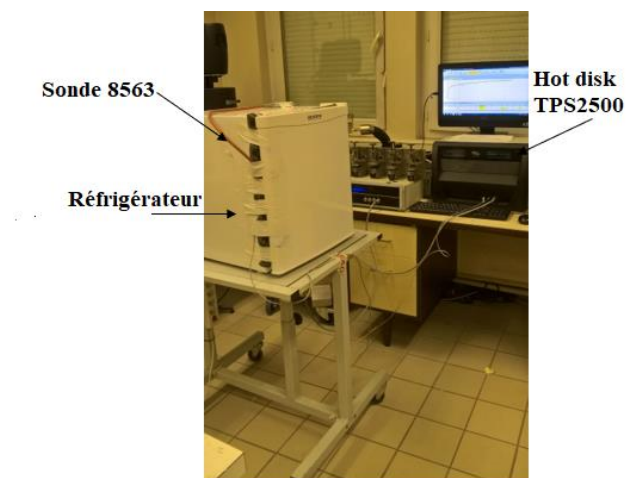


Figure 2.15. Dispositif de caractérisation des composites par Hot disk

2.3.4 Mesures des masses volumiques

2.3.4.1 Mesures des masses volumiques des MCPs

Les masses volumiques des paraffines, définies par l'équation (2.2), sont mesurées aux états solide et liquide. Ces mesures sont réalisées à l'aide des pycnomètres et une balance de précision 0,001 g qui sont illustrés respectivement dans la figure 2.16.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

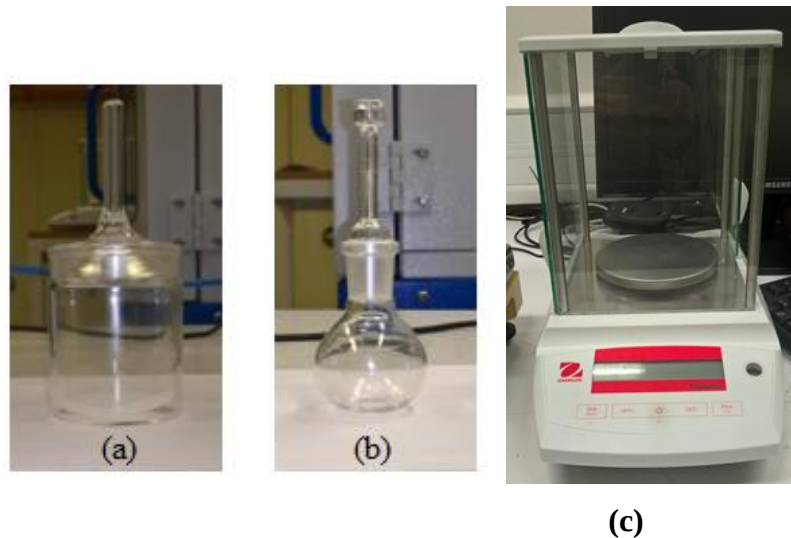


Figure 2.16. Pycnomètres pour les mesures **(a)** à l'état solide, **(b)** à l'état liquide ; **(c)**
Balance de précision 0,001g

➤ Mesures à l'état solide

Le protocole de mesure de la masse volumique d'un échantillon de paraffine solide consiste d'abord à remplir un pycnomètre vide et sec de masse m_0 avec l'eau distillée (de masse volumique connue [16]) jusqu'au trait de jauge. Le volume de l'eau distillée ajouté est donné par l'équation (2.3) où m_1 représente la masse du pycnomètre rempli d'eau distillé. Ensuite, l'échantillon de la paraffine de masse m_s est introduit dans le pycnomètre vidé et séché. Un volume d'eau distillée V_{H_2O} , défini dans l'équation (2.4), est ajouté jusqu'au trait de jauge. La masse du pycnomètre rempli m_2 est pesée. Le volume de l'échantillon est déterminé par conséquent par l'équation (2.5) et sa masse volumique est déduite à partir des équations (2.2) et (2.5).

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_1 - m_0}{\rho_{H_2O}} \quad (2.3)$$

$$V'_{H_2O} = \frac{m'_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_2 - m_S - m_0}{\rho_{H_2O}} \quad (2.4)$$

$$V_S = V_{H_2O} - V'_{H_2O} \quad (2.5)$$

➤ Mesures à l'état liquide

Le principe de mesure de la masse volumique d'un MCP à l'état liquide consiste à peser en premier lieu la masse m_0 d'un pycnomètre vide et sec. Puis, ce pycnomètre est rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Sa masse m_1 est mesurée par la balance. Le volume d'eau distillée dans le pycnomètre est donné par l'équation (2.6). Ensuite, le pycnomètre est vidé, séché et rempli de paraffine liquide jusqu'au trait de jauge. Le pycnomètre rempli est pesé et il a une masse m_2 . La masse volumique de la paraffine à l'état liquide est donnée par conséquent par l'équation (2.7).

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_1 - m_0}{\rho_{H_2O}} \quad (2.6)$$

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{m_2 - m_0}{V_{H_2O}} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \rho_{H_2O} \quad (2.7)$$

Les masses volumiques des paraffines liquides sont mesurées à différentes températures, figure 2.17. En effet, un bécher rempli de paraffine liquide est introduit dans l'étuve qui est chauffée à une température supérieure à la température de fusion du MCP. Une fois la température à laquelle on souhaite faire la mesure est atteinte, la paraffine liquide est versée dans le pycnomètre jusqu'au trait de jauge. Cette opération s'effectue à l'intérieure de l'étuve. La masse du pycnomètre rempli de la paraffine est pesée (figure 2.18). La masse volumique correspondante à cette température est déterminée par l'équation (2.7). Ensuite, le pycnomètre rempli de paraffine est introduit à nouveau dans l'étuve. Dès que la nouvelle température de consigne est atteinte, le volume de la paraffine liquide dans le pycnomètre est ajusté jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pipette. La masse du pycnomètre contenant le MCP est mesurée pour remonter à la masse volumique associée à la nouvelle température par l'équation (2.7). Cette procédure est refaite pour différentes températures.

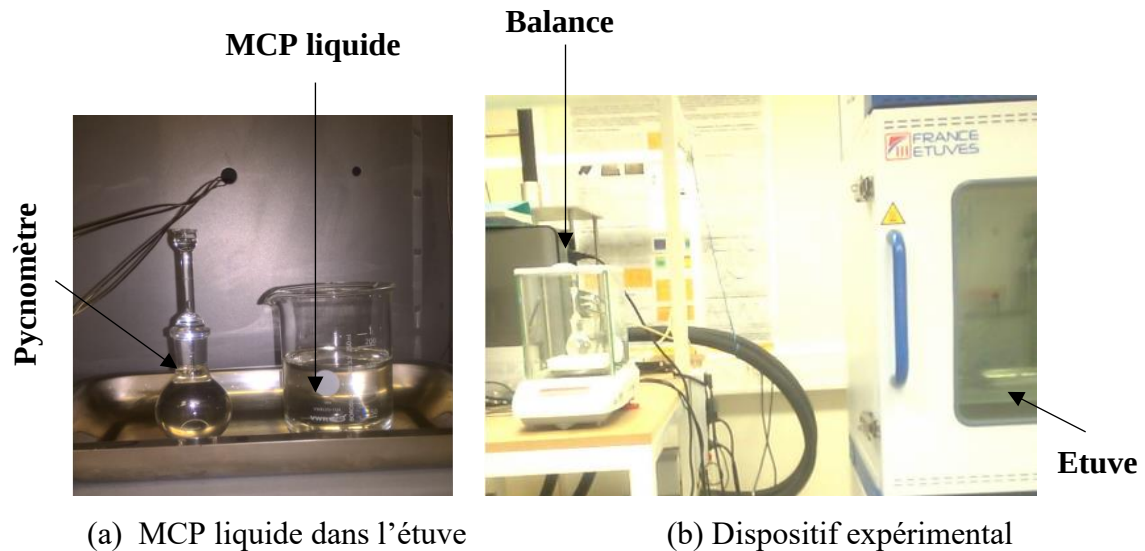


Figure 2.17. Dispositif expérimental de mesure de la masse volumique d'un MCP à l'état liquide

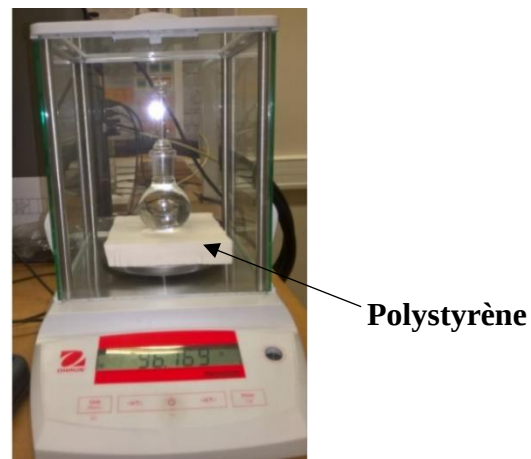


Figure 2.18. Mesure de la masse du pycnomètre rempli du MCP liquide

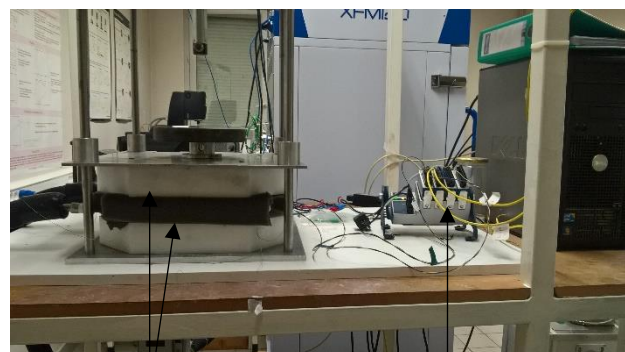
2.3.4.2 Mesures des masses volumiques des composites mousses métalliques /MCPs

Les masses volumiques des composites mousses métalliques /MCPs à l'état solide sont déterminées par l'équation (2.2). Pour ce faire, les masses des composites sont mesurées par une balance de précision 1 g. Les volumes des échantillons sont déterminés à partir des mesures de leurs dimensions à l'aide d'un pied à coulisse de précision 0,01mm.

2.3.5 Caractérisation des composites mousses métalliques/ MCPs par plaque chaude gardée transitoire PCGT

La plaque chaude gardée transitoire (figures 2.19 et 2.20) est composée de deux échangeurs isothermes en aluminium de dimensions 250-250-15mm, deux bains thermostatés type Julabo (F32-MC), deux thermocouples type K, deux fluxmètres de dimensions 150-150 mm avec

thermocouple intégré, des modules NI d'acquisition des données et un ordinateur. Chaque échangeur est relié à un bain thermostaté qui permet de chauffer ou de refroidir la plaque à une température constante. Ceci est réalisé par la régulation de la température de l'huile H10 qui circule dans chacune des plaques [17,8,19]. Le principe de caractérisation par la PCGT consiste à insérer un échantillon entre les deux échangeurs et à imposer une température sur chacune de ses faces. Un thermocouple type K et un fluxmètre sont placés sur chaque face de l'échantillon pour mesurer les variations surfaciques instantanées de la température et du flux de chaleur. Les parois latérales de l'échantillon sont isolées à l'aide d'un anneau de garde en polystyrène expansé afin d'éviter les pertes de chaleur latérales. Les bains thermostatés, les fluxmètres et les thermocouples sont reliés aux modules d'acquisition NI qui sont connectés à un ordinateur. Un programme Labview est développé pour contrôler les températures des bains thermostatés et pour mesurer les températures et les flux de chaleur à chaque pas du temps du 6s. Les mesures des températures et des flux de chaleur sont exploitées pour remonter aux propriétés thermophysiques de l'échantillon. En effet, cet équipement permet de déterminer les conductivités thermiques et les chaleurs spécifiques [17,18,19]. Il permet également de calculer les chaleurs stockées et déstockées par un composite à base de MCP et de déterminer sa chaleur latente [17,18,19].



Echantillon placé entre deux plaques échangeuses

Modules NI

Figure 2.19. Photo du dispositif expérimental de la méthode PCGT

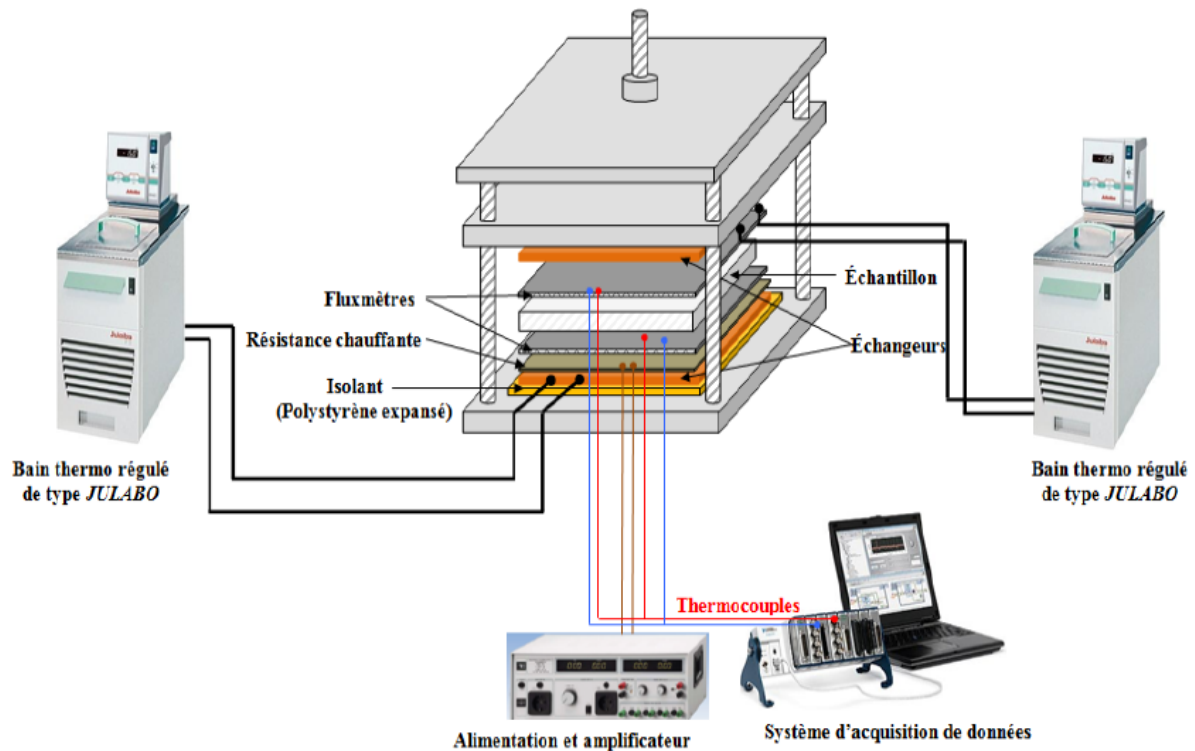


Figure 2.20. Dispositif expérimental de la méthode de plaque chaude gardée transitoire PCGT [17]

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des matériaux étudiés et les protocoles de préparation des échantillons. Une description des dispositifs expérimentaux de caractérisation thermophysiques des composites a été également détaillée.

Références

- [1] Rubitherm, Gmbh, Products, heat storage materials, PCM RT-line, www.rubitherm.com
- [2] X. Xiao, P. Zhang, M. Li, Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage, *Int. J. Therm. Sci.*, 81 (2014), 94-105
- [3] G. Wang, G. Wei, C. Xu, X. Ju, Y. Yang, X. Du, Numerical simulation of effective thermal conductivity and pore-scale melting process of PCMs in foam metals, *Appl. Therm. Eng.*, 147 (2019), 464-472
- [4] H. Mehling, L.F. Cabeza, Heat and cold storage with PCM- An up todate introduction into basics and applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2008
- [5] G. Klancnik, J. Medved., P. Mrvar, Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation, *RMZ- Materials and Geoenvironment*-57 (2010), 127- 142,
- [6] Specifications, Thermal Analysis, TGA 4000, Thermogravimetric Analyzer, PerkinElmer
- [7] S.E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials *Rev.Sci.Instrum* , 62 (1991), 797-804.

- [8] V. Bohac, M. K. Gustavsson, L. Kubicar, S.E. Gustafsson, Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer, *Rev.Sci.Instrum*, 71 (2000), 2452-2455
- [9] Y. He, Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part 1. Theoretical considerations, *Thermochim Acta*, 436 (2005), 122-129
- [10] International Standard ISO 22007-2, *Plastics – Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method*, 2008
- [11] M. K. Gustavsson, S.E. Gustafsson, On the Use of Transient Plane Source Sensors for Studying Materials with Direction Dependent Properties, *Thermal Conductivity* 26 (2005), 367-377
- [12] A. Renault, Responsable caractérisation thermique des matériaux, Thermoconcept , <https://www.thermoconcept-sarl.com/analyse-thermique/>
- [13] Ronald J. Warzoha, Amy S. Fleischer, Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part I : Establishing transient thermal-fluid constraints, *Int.J. Heat Mass Transf*, 71 (2014), 779-789
- [14] Ronald J. Warzoha, Amy S. Fleischer, Determining the thermal conductivity of liquids using the transient hot disk method. Part II : Establishing an accurate and repeatable experimental methodology , *Int.J. Heat Mass Transf*, 71 (2014), 790-807
- [15] H. Nagai, F. Rossignol, Y. Nakata, T. Tsurue, M. Suzuki, T. Okutani, Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments, *Mater. Sci. Eng. A*, 276 (2000), 117-123
- [16] https://www.thermexcel.com/french/tables/eau_atm.htm
- [17] A. Trigui, Propriétés thermophysiques et comportement thermique des composites avec ou sans changement de phase, Thèse de doctorat, Université Paris Est Créteil Val de Marne, 2013
- [18] A. Trigui, M. Karkri, C. Boudaya, Y.Candau, L .Ibos, Development and characterization of composite phase change material: thermal conductivity and latent heat thermal energy storage, *Compos Part B: Eng* 49 (2013), 22–35.
- [19] A. Trigui, M. Karkri, C. Boudaya, Y.Candau, L .Ibos, M .Fois, Experimental investigation of a composite phase change material: thermal-energy storage and release, *J Compos Mater* 48 (2014), 49–62

Chapitre 3 :

Caractérisation thermophysique des matériaux à changement de phase

Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation thermophysique de quatre paraffines : RT21-27-50-35HC. Ces matériaux ont été caractérisés en utilisant une calorimétrie différentielle « DSC ». L'investigation de la dégradation de leurs masses en fonction de la température a été menée par une analyse fine des résultats obtenus par thermogravimétrie « TGA ». Leurs conductivités et diffusivités thermiques ont été mesurées en phases solide et liquide. La thermodépendance de leurs masses volumiques a été étudiée.

3.1 Analyses calorimétriques différentielles

3.1.1 Paramètres des mesures

3.1.1.1 Mesures à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Des mesures « DSC » sont menées à une vitesse de chauffe /refroidissement de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ en vue de :

- Evaluer les températures et les chaleurs latentes de fusion et de solidification.
- Etudier la stabilité thermique des échantillons (durabilité).
- Déterminer les chaleurs spécifiques en phases solide et liquide.

Pour ce faire, le calorimètre « Diamond Perkin Elmer » présenté dans le chapitre 2 est calibré à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La ligne de base est établie. Ensuite, chaque paraffine est soumise à onze cycles thermiques formé chacun d'une chauffe et un refroidissement. Des isothermes de 3 minutes sont réalisées entre chaque rampe de température. Le tableau 3.1 résume les masses des paraffines utilisées ainsi que leurs cycles thermiques.

Le calorimètre est calibré en Cp pour déterminer l'évolution des chaleurs spécifiques des RT en fonction de la température. Les mêmes programmes de températures présentés dans le tableau 3.1 sont utilisés pour les mesures des chaleurs spécifiques.

MCP	Masse	Intervalle de la chauffe	Durée de l'isotherme	Intervalle du Refroidissement	Durée de l'isotherme
	mg	$^{\circ}\text{C}$	min	$^{\circ}\text{C}$	min
RT21	7,82 (0,01)	[-60, 80]	3	[80, -60]	3
RT27	7,90 (0,01)	[-60, 80]	3	[80, -60]	3
RT35HC	7,66 (0,01)	[-40, 80]	3	[80, -40]	3
RT50	7,93 (0,01)	[-40, 80]	3	[80, -40]	3

Tableau 3.1. Paramètres de mesures DSC à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

3.1.1.2 Mesures à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Une deuxième série de mesures DSC est effectuée à une vitesse de $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour les quatre paraffines. L'objectif de cette étude est de mettre en exergue l'effet de la vitesse de chauffe/ refroidissement sur les températures et les chaleurs latentes. Un récapitulatif des masses et de cycles thermiques associés à chaque paraffine est présenté dans le tableau 3.2.

MCP	Masse	Intervalle de la chauffe	Durée de l'isotherme	Intervalle du Refroidissement	Durée de l'isotherme
	mg	$^{\circ}\text{C}$	min	$^{\circ}\text{C}$	min
RT21	7,28 (0,01)	[-50, 50]	3	[50, -50]	3
RT27	7,60 (0,01)	[-30, 40]	3	[40, -30]	3
RT35HC	7,36 (0,01)	[-20, 45]	3	[45, -20]	3
RT50	7,40 (0,01)	[-20, 60]	3	[60, -20]	3

Tableau 3.2. Paramètres des mesures DSC à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

3.1.2 Températures et chaleur latentes du changement de phase

3.1.2.1 Etudes de RT21, RT27, RT50

Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 présentent respectivement les thermogrammes des paraffines RT21, RT27 et RT50 issus des mesures DSC à des vitesses de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et de $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les résultats montrent que les thermogrammes obtenus présentent la même allure pour les trois paraffines. En effet, les courbes des chauffes à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ montre deux pics endothermiques. Le premier pic correspond à la transition solide –solide. Le deuxième pic, caractérisé par une amplitude plus élevée que celle du premier, est attribué au changement de phase solide –liquide. Les courbes obtenues au cours du refroidissement à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ présentent deux pics exothermiques qui correspondent au changement de phase liquide -solide et à la transition solide-solide. Cependant, les figures 3.1, 3.2 et 3.3 mettent en exergue l'effet de la vitesse de chauffe /refroidissement sur l'amplitude et la largeur des pics. En effet, on remarque que les amplitudes des pics des thermogrammes à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont supérieures à celles des pics issus à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. On constate également que la largeur des pics augmente en fonction de la vitesse des mesures. Ceci a pour origine l'inertie thermique des échantillons [1,2]. En effet, les mesures à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ surestiment l'intervalle du changement de phase en raison du non-équilibre thermique à l'intérieur de l'échantillon. Un quasi-équilibre thermique est atteint à des vitesses de chauffe /refroidissement inférieure à $0,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [1,3].

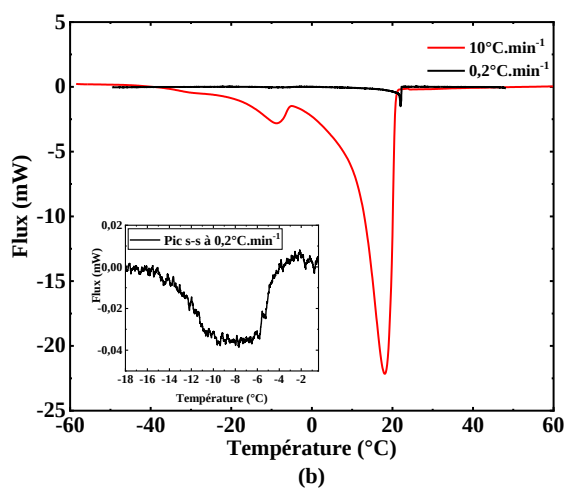
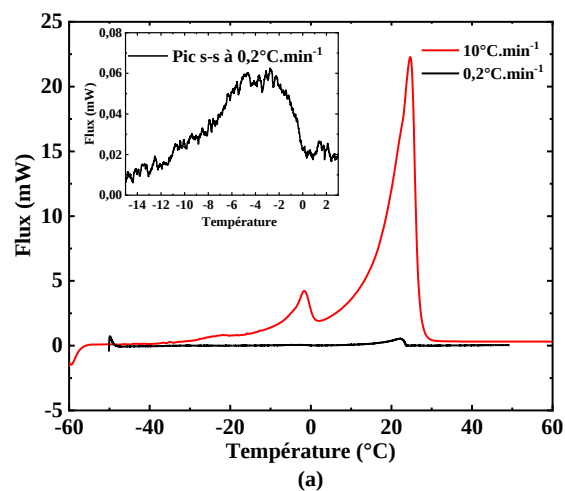
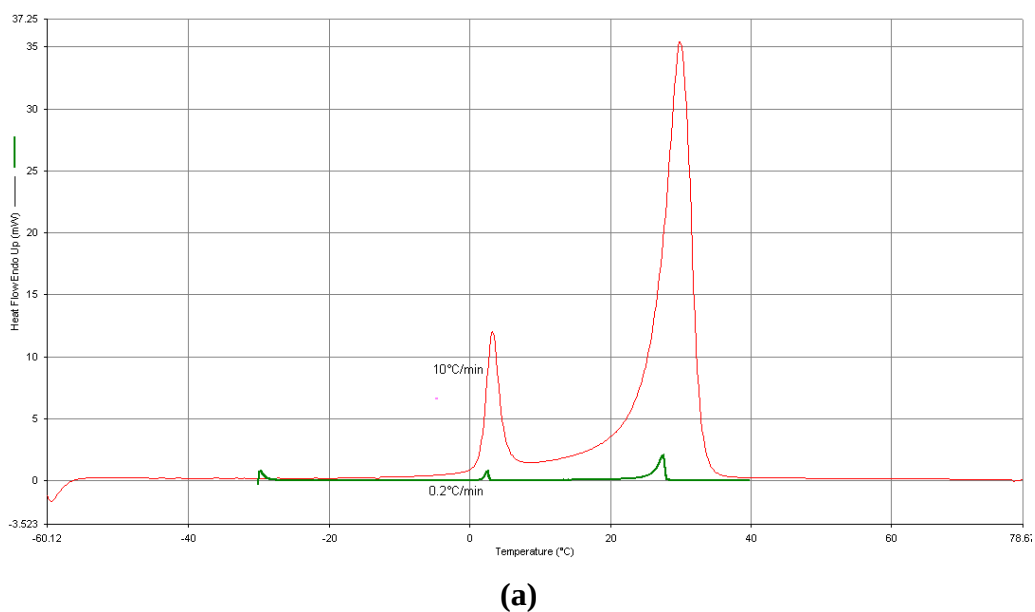


Figure 3.1. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe (a) et du refroidissement (b) de RT21



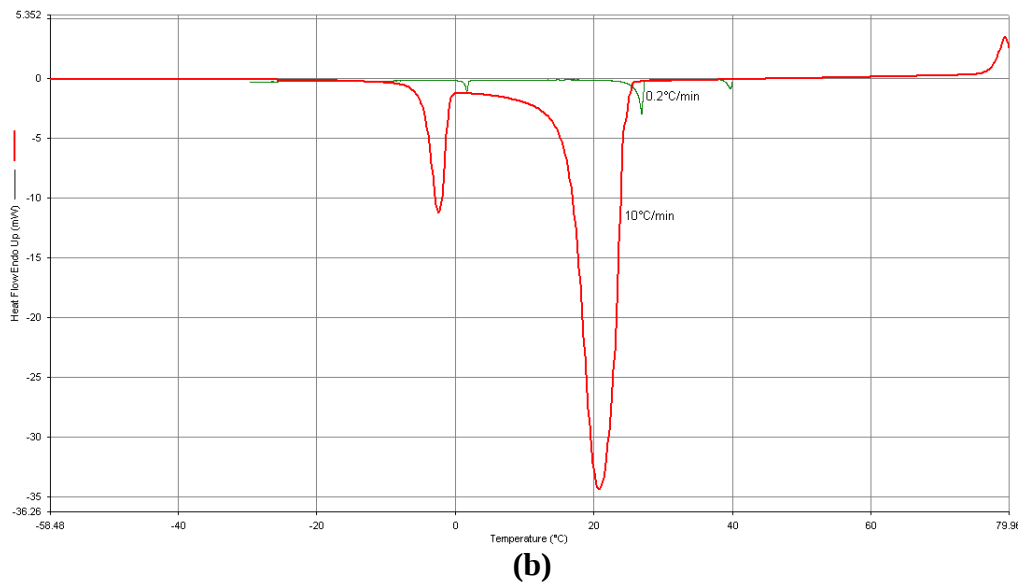


Figure 3.2. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe **(a)** et du refroidissement **(b)** de RT27

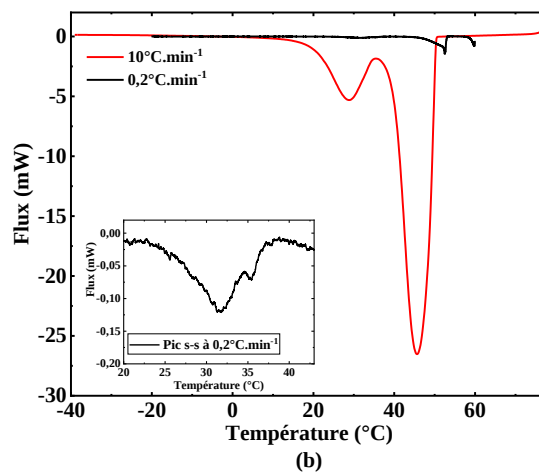
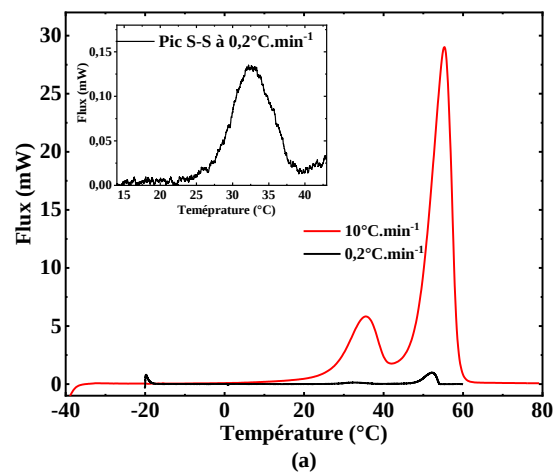
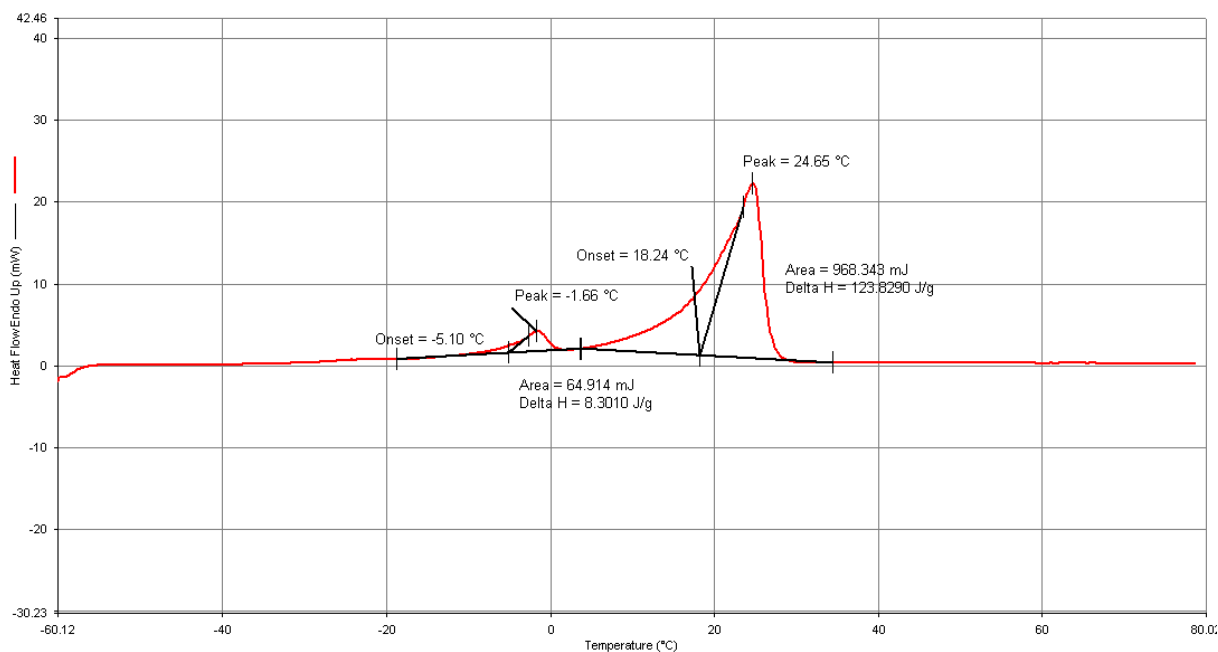
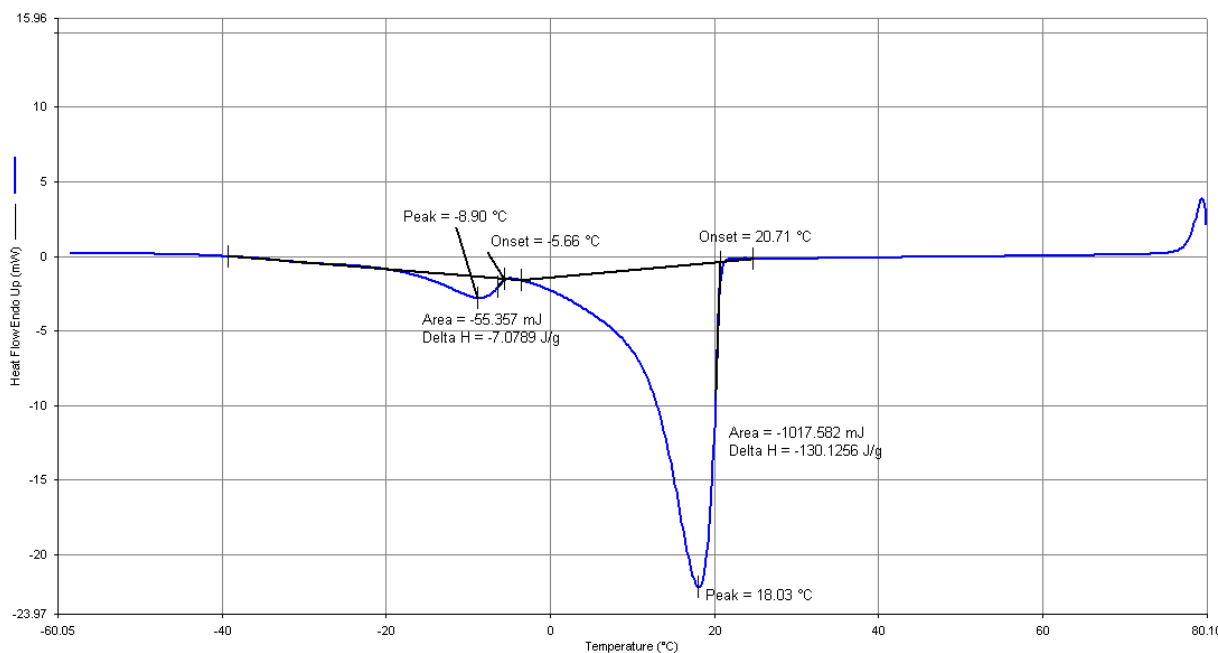


Figure 3.3. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe **(a)** et du refroidissement **(b)** de RT50

Les thermogrammes des mesures DSC aux vitesses de chauffe /refroidissement à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont analysés à l'aide du logiciel Pyris Data Analysis. Les résultats des analyses des thermogrammes de RT21 à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont illustrés respectivement dans les figures 3.4 et 3.5. Les figures associées aux analyses des thermogrammes des paraffines RT27 et RT50 sont présentées en annexe 2.

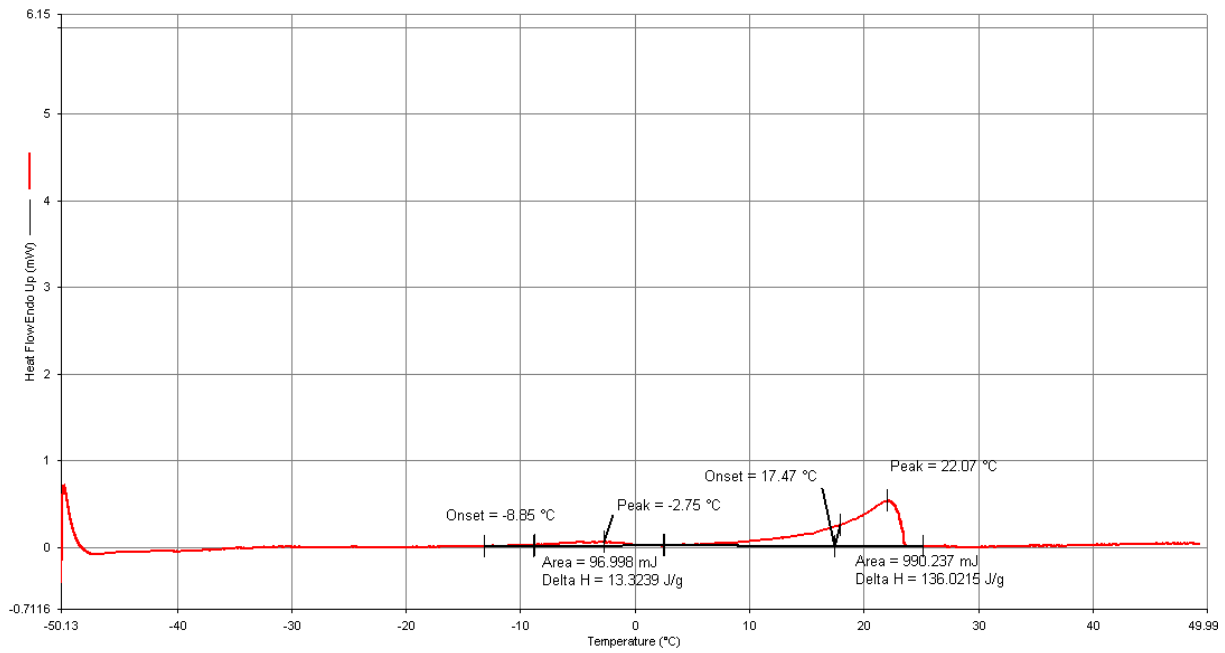


(a)

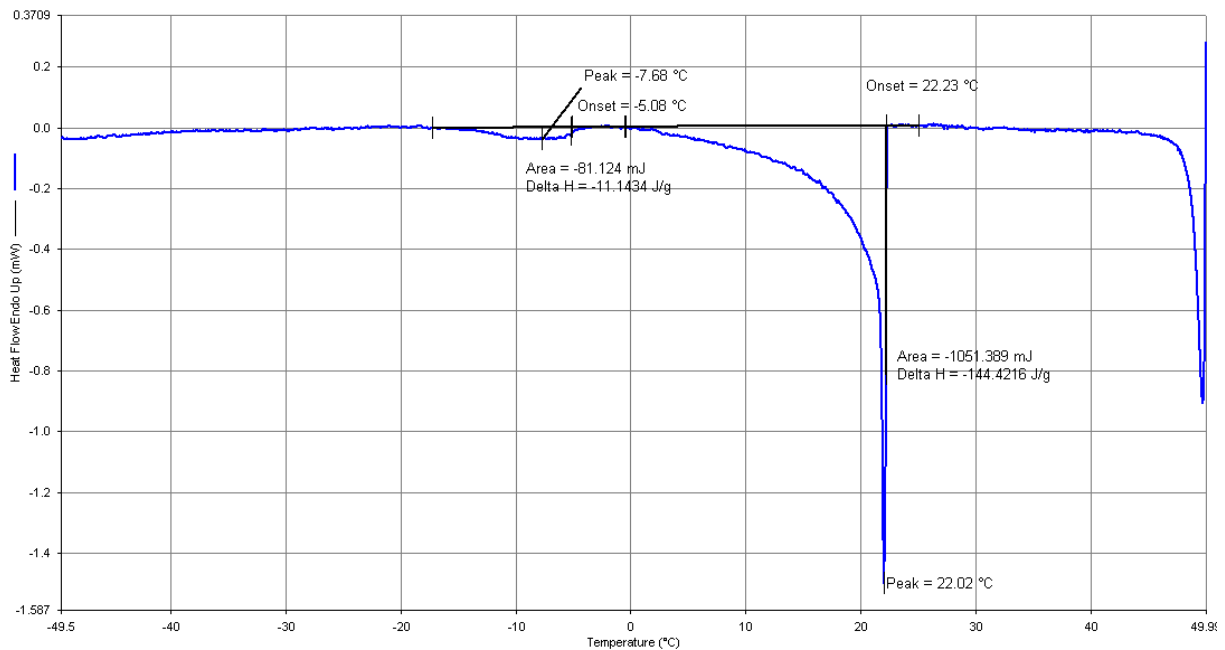


(b)

Figure 3.4. Etude de RT21 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$



(a)



(b)

Figure 3.5 Etude de RT21 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à 0,2 °C.min⁻¹

Les résultats des analyses des thermogrammes des mesures DSC aux vitesses 10°C.min⁻¹ et 0,2°C.min⁻¹ des paraffines RT21, RT27 et RT50 sont résumés respectivement dans les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5. On remarque que les températures d'onset des transition solide-solide, de fusion et de solidification diminuent lorsque la vitesse de la chauffe/refroidissement augmente. Les températures d'onset de RT21 au cours de la chauffe ont présenté une exception. L'étude des analyses des thermogrammes montre également que les chaleurs latentes de la fusion et de la

solidification ainsi que les chaleurs latentes de transition solide -solide diminuent en fonction de la vitesse. Une exception est observée pour la chaleur latente de la solidification de RT27 qui peut être liée à la calibration du calorimètre étant donné qu'il est calibré en chauffe et non pas en refroidissement.

En outre, les tableaux 3.3, 3.4 et 3.5 montrent des écarts entre les résultats du chauffage et du refroidissement à une vitesse donnée. Ces écarts, responsables des asymétries des thermogrammes, peuvent être attribués au gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Ils peuvent être dus également à la résistance du contact entre le creuset du calorimètre et l'échantillon et/ ou à la résistance du contact entre les creusets la résistance chauffante [4]. Ils peuvent avoir d'ailleurs comme origine un problème d'appareillage vu que le calorimètre est calibré en chauffe.

MCP	Vitesse	Chauffage				Refroidissement			
		Solide- Solide		Solide-Liquide		Liquide-Solide		Solide- Solide	
		T _{S-S}	ΔH _{S-S}	T _{S-L}	ΔH _{S-L}	T _{L-S}	ΔH _{L-S}	T _{S-S}	ΔH _{S-S}
	$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$
RT21	10	-5,2	8,46	18,1	126,00	20,7	129,76	-5,7	7,18
		(0,2)	(0,22)	(0,2)	(2,20)	(0,2)	(0,72)	(0,2)	(0,12)
	0,2	-8,9	13,32	17,5	136,02	22,2	144,42	-5,1	11,43
		(0,2)	(0,14)	(0,2)	(1,38)	(0,2)	(1,46)	(0,2)	(0,12)

Tableau 3.3. Propriétés du changement de phase de RT21

MCP	Vitesse	Chauffage				Refroidissement			
		Solide- Solide		Solide-Liquide		Liquide-Solide		Solide- Solide	
		T _{S-S}	ΔH _{S-S}	T _{S-L}	ΔH _{S-L}	T _{L-S}	ΔH _{L-S}	T _{S-S}	ΔH _{S-S}
	$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$
RT27	10	1,5	19,85	25,3	148,20	24,4	145,96	0,9	18,26
		(0,2)	(0,30)	(0,2)	(1,34)	(0,2)	(0,96)	(0,2)	(0,58)
	0,2	1,9	21,81	26,5	175,07	27,3	137,52	1,9	20,08
		(0,2)	(0,22)	(0,2)	(1,78)	(0,2)	(1,40)	(0,2)	(0,20)

Tableau 3.4. Propriétés du changement de phase de RT27

MCP	Vitesse	Chauffage				Refroidissement			
		Solide- Solide		Solide-Liquide		Liquide-Solide		Solide- Solide	
		T_{S-S}	ΔH_{S-S}	T_{S-L}	ΔH_{S-L}	T_{L-S}	ΔH_{L-S}	T_{S-S}	ΔH_{S-S}
	$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	J.g^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	J.g^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	J.g^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	J.g^{-1}
RT50	10	28,0	25,15	48,5	132,49	50,3	134,98	34,6	23,32
		(0,2)	(1,64)	(0,2)	(1,04)	(0,2)	(0,28)	(0,2)	(0,06)
	0,2	29,5	28,24	48,9	151,92	52,9	142,66	36,2	24,52
		(0,2)	(0,28)	(0,2)	(1,52)	(0,2)	(1,42)	(0,2)	(0,24)

Tableau 3.5. Propriétés du changement de phase de RT50

3.1.2.2 Etude de RT35HC

La figure 3.6 illustre les thermogrammes DSC de RT35HC. La figure 3.6.(a) montre un pic endothermique à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ qui correspond à la fusion de RT35HC. On observe à partir des thermogrammes de refroidissement, figure 3.6.(b), des pics exothermiques dont les formes sont dépendantes de la vitesse du refroidissement. En effet, le thermogramme associé au refroidissement à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est formé d'un seul pic exothermique associé à la solidification en deux parties. Concernant le thermogramme de refroidissement à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, il présente deux pics exothermiques situés dans les intervalles de températures $[31,86^{\circ}\text{C} ; 36,35^{\circ}\text{C}]$ et $[29,20^{\circ}\text{C} ; 31,86^{\circ}\text{C}]$. On conclut que la solidification de RT35HC s'effectue en deux étapes successives. On remarque ainsi une différence entre le comportement de RT35HC au cours de la chauffe et du refroidissement en termes d'allure et nombre de pics. Pour expliquer ce résultat, on rappelle que RT35HC est une paraffine commerciale formée d'un mélange des n-alcanes de formules $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. L'existence d'un seul pic de fusion est dû à une fusion congruente du ce mélange. En revanche, les constituants de cette paraffine se solidifient d'une manière non congruente. Ceci est visible lors du refroidissement à faible vitesse de $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (existence de deux pics séparés).

L'absence de pics de transition de phase solide -solide dans les thermogrammes de chauffe et du refroidissement de RT35HC peut être dû à la longueur, à la composition et à la parité des n-alcanes formant la paraffine RT35HC. En effet, il a été démontré dans [5] que les n-alcanes ayant un $n < 50$ sont scindés en deux familles. La première regroupant les n-alcanes avec $n < 15$ et n-alcane pair entre 16 et 20, qui possède uniquement un changement de phase solide-liquide

dont la température augmente avec n et elle est dépourvue de la transition de phase solide-solide. La deuxième catégorie, contenant les n -alcane avec $n_{\text{impaire}} > 15$, ou avec $n_{\text{paire}} > 20$, se caractérise par l'existence de plusieurs phases stables et partiellement ordonnées connues comme des phases rotatoires qui induisent l'existence de la transition de phase solide-solide. De ce fait, RT35HC peut être formée des n -alcane faisant partie de la première famille ce qui explique l'absence du pic solide- solide lors des chauffes et des refroidissements.

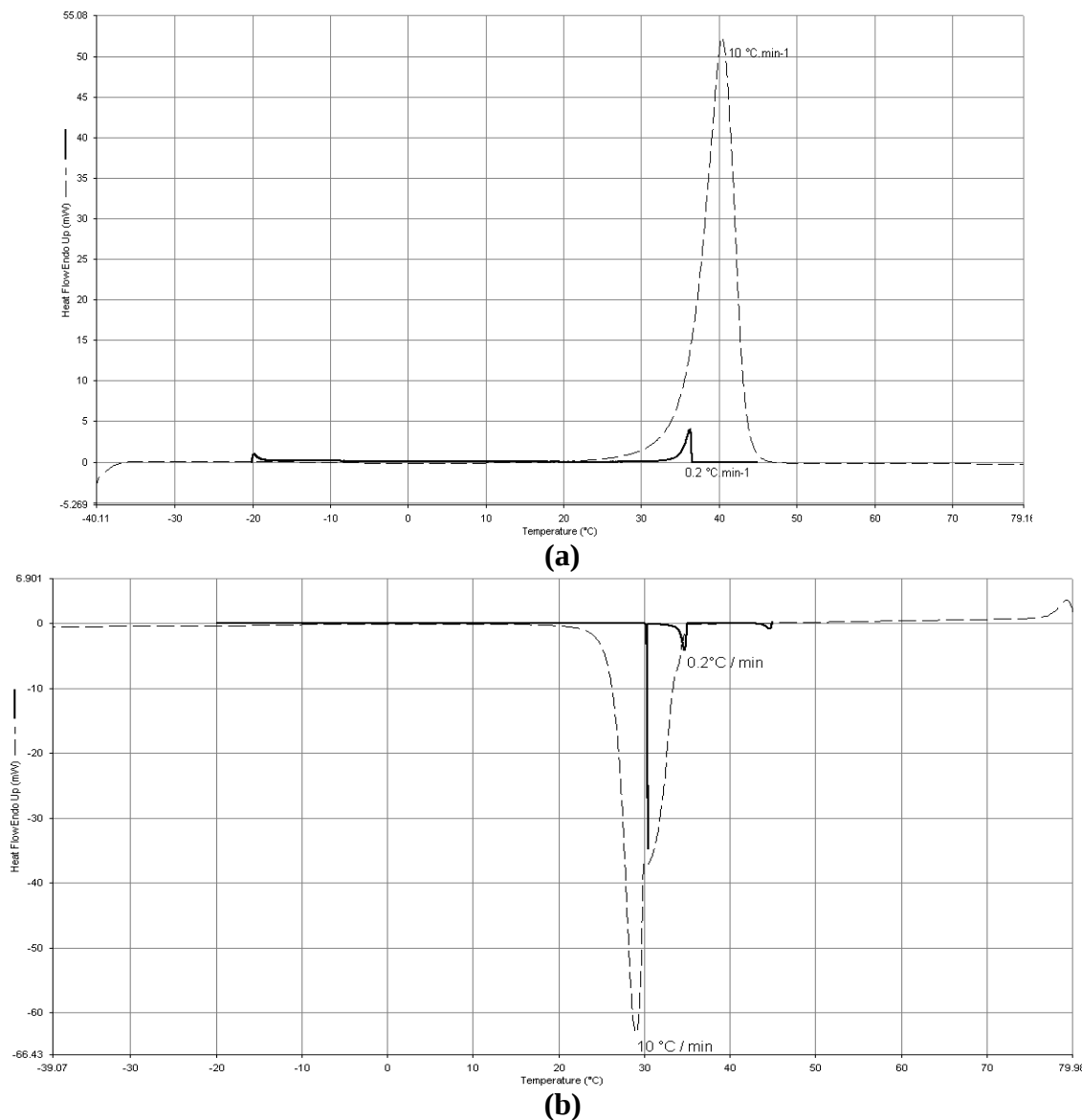
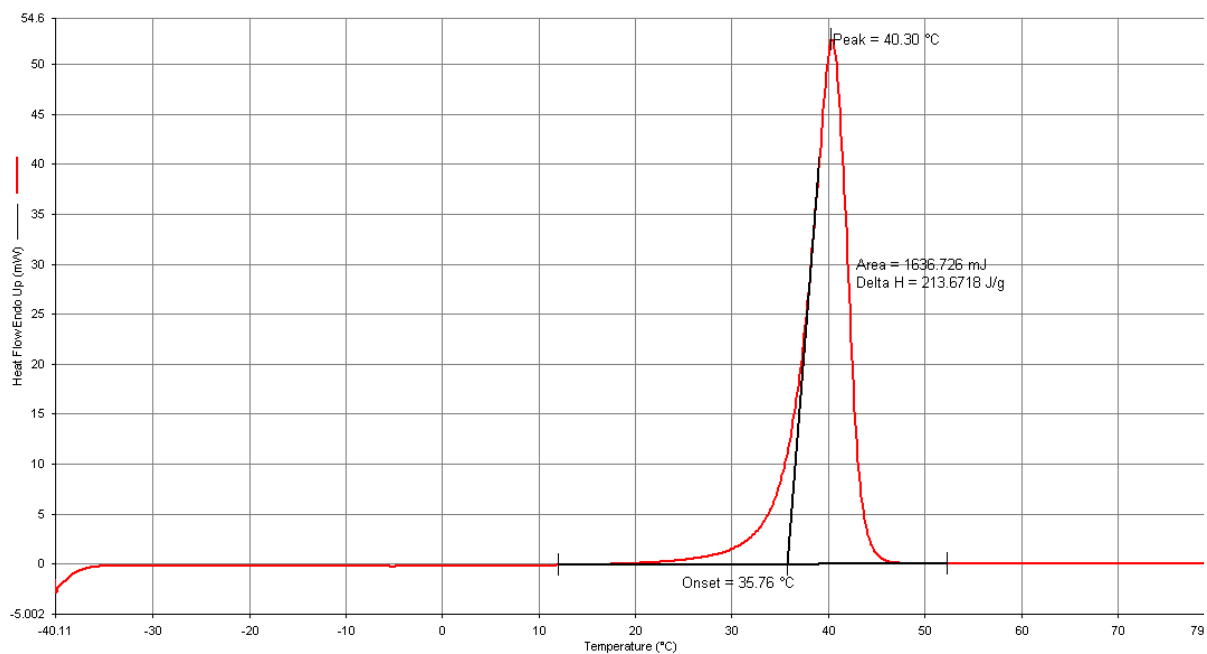
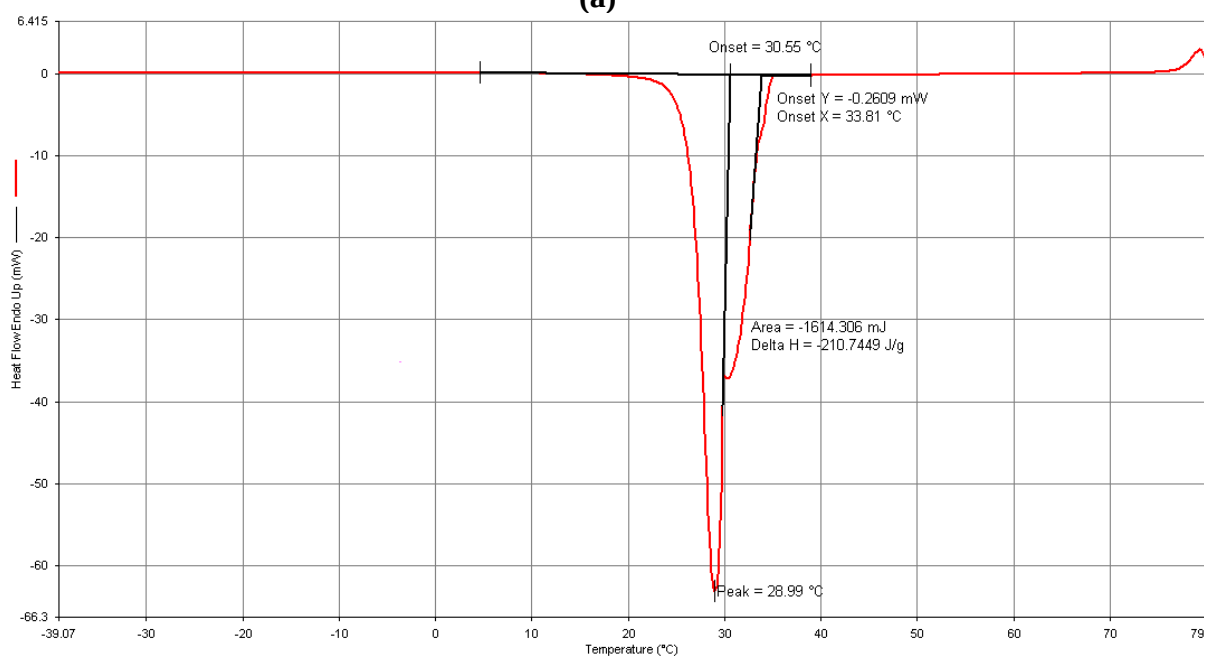


Figure 3.6. Effet de la vitesse sur les thermogrammes de chauffe **(a)** et du refroidissement **(b)** de RT35HC

Les figures 3.7 et 3.8 présentent respectivement les thermogrammes de RT35HC aux vitesses de chauffe /refroidissement de 10 °C.min⁻¹ et 0,2 °C.min⁻¹. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.6. Les notations (L-S1 et L-S2) qui figurent dans le tableau indiquent respectivement la première étape et la deuxième étape de la solidification.



(a)



(b)

Figure 3.7. Etude de RT35HC en chauffe (a) et en refroidissement (b) à 10°C.min⁻¹

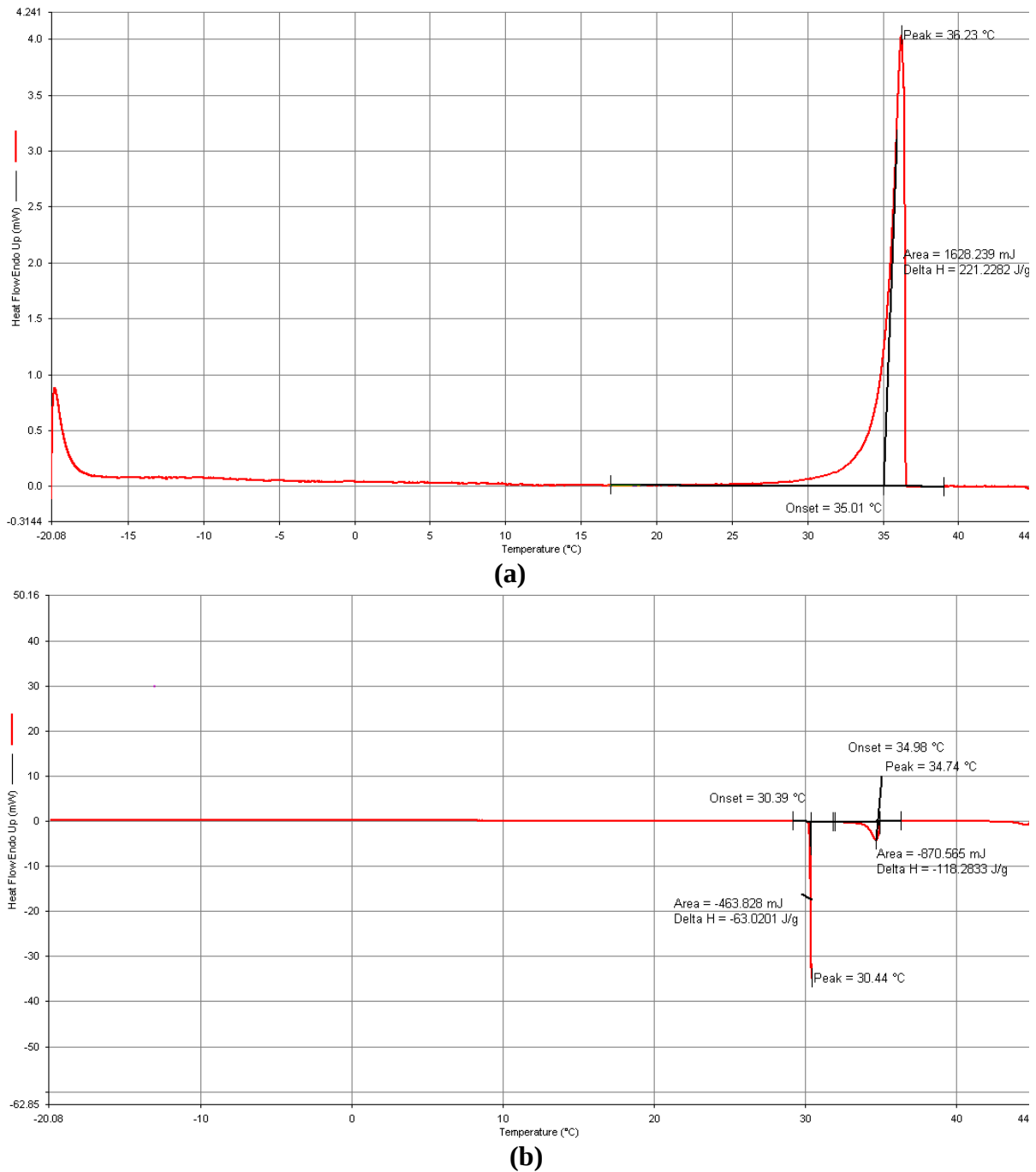


Figure 3.8. Etude de RT35HC en chauffe **(a)** et en refroidissement **(b)** à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Les résultats du tableau 3.6 montrent que la température d'onset de la fusion de RT35HC est légèrement affectée par la vitesse de la chauffe ; vu que cette température à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est supérieure de 2% par rapport à celle de $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Concernant la solidification, on remarque que les températures d'onset associées aux première et deuxième étapes de la solidification diminuent en fonction de la vitesse du refroidissement. Quant aux chaleurs latentes, on constate que la chaleur latente de fusion diminue en fonction de la vitesse de chauffe. En revanche, la

chaleur latente de la solidification à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est supérieure de 16% par rapport à celle des mesures menées à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

MCP	Vitesse	Chauffage		Refroidissement				
		Solide-Liquide		Liquide-Solide				
		T_{S-L}	ΔH_{S-L}	T_{L-S1}	ΔH_{L-S1}	T_{L-S2}	ΔH_{L-S2}	ΔH_{L-S}
	$^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$	$\text{J}.\text{g}^{-1}$
RT35HC	10	35,8	213,56	33,8	-	30,2	-	210,83
		(0,2)	(0,34)	(0,2)		(0,6)		(0,34)
	0,2	35,0	221,23	35,0	118,28	30,4	63,02	181,30
		(0,2)	(2,24)	(0,2)	(1,20)	(0,2)	(0,64)	(1,36)

Tableau 3.6. Propriétés du changement de phase de RT35HC

3.1.3 Etude de la stabilité thermique des paraffines

Les thermogrammes issus de dix cycles thermiques appliqués aux paraffines à une vitesse de chauffe/ refroidissement de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sont illustrés respectivement dans les figures 3.9, 3.10, 3.11et 3.12. Les résultats montrent que les thermogrammes associés à chaque paraffine sont quasi- superposés. Ceci révèle que les températures et les enthalpies de changement de phase ne varient pas en fonction des cycles thermiques. Les paraffines étudiées sont par conséquent thermiquement stables.

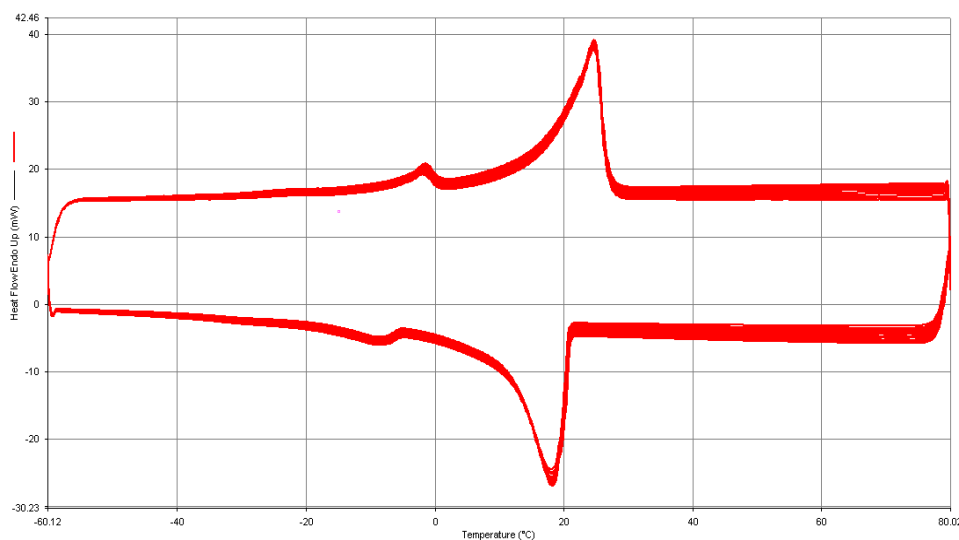


Figure 3.9. Etude en DSC de RT21 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

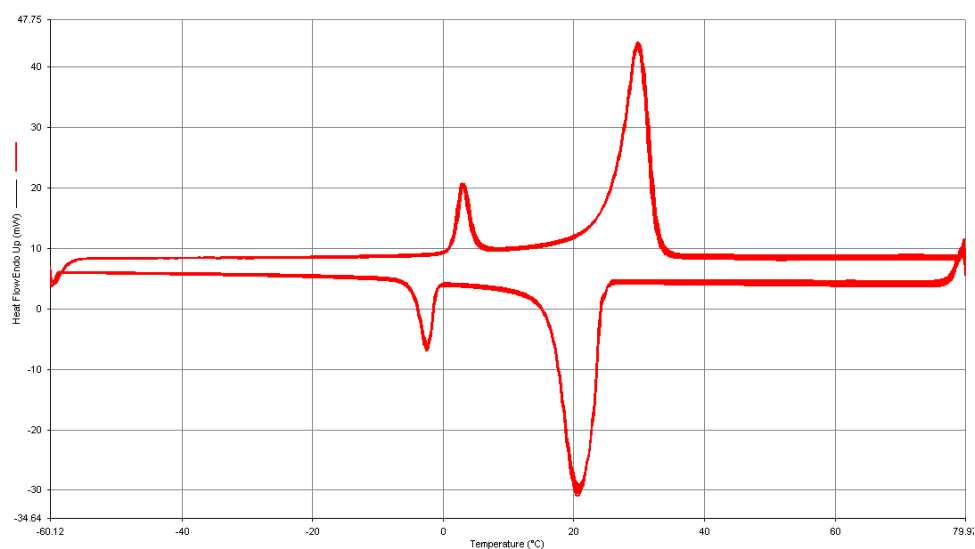


Figure 3.10. Etude en DSC de RT27 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

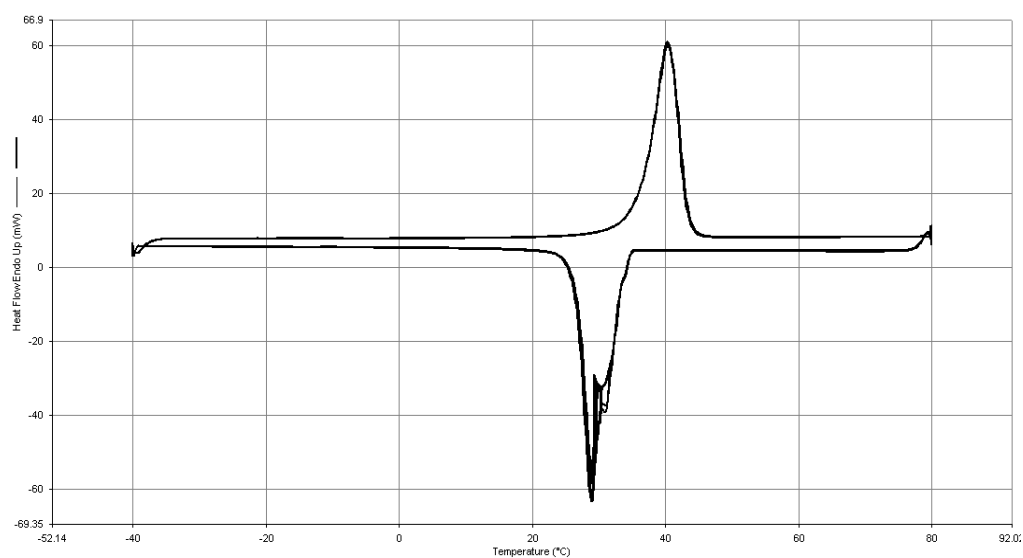


Figure 3.11. Etude en DSC de RT35HC au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

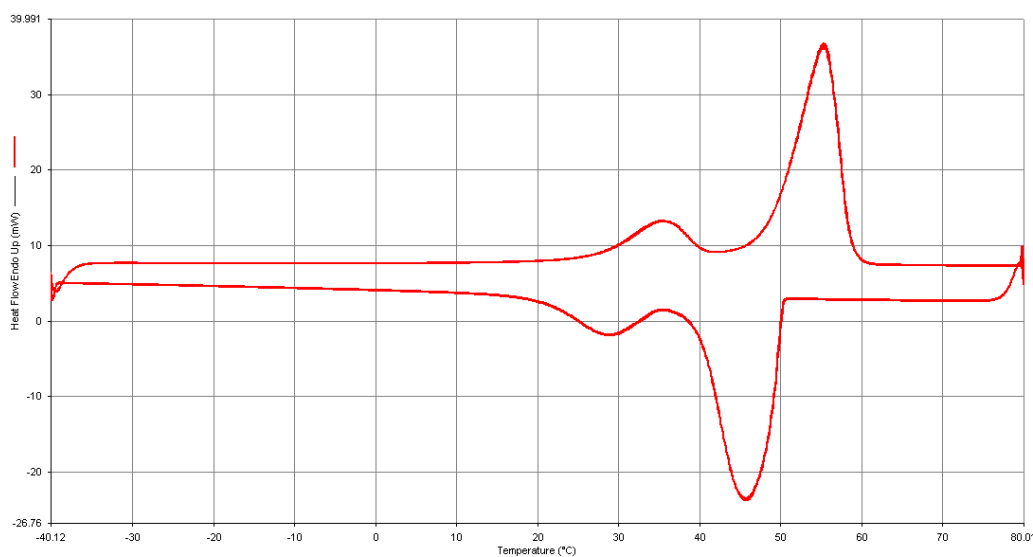


Figure 3.12. Etude en DSC de RT50 au cours de dix cycles thermiques à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

3.1.4 Etude des chaleurs spécifiques des paraffines

L'évolution de la chaleur spécifique des paraffines RT21,27, 35HC et 50 en fonction de la température a été déterminé à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ selon l'équation (5) de l'annexe 1.

3.1.4.1 Evolution de la chaleur spécifique du saphir

L'équation (5) de l'annexe 1 montre que la détermination de la chaleur spécifique d'une paraffine en fonction de la température nécessite une étude préalable de la thermodépendance de la chaleur spécifique du saphir. Pour ce faire, une courbe de tendance polynomiale de degré 2, présentée dans la figure 3.13, a été tracée en se basant sur les valeurs de C_p du saphir issues de la littérature [6] sur l'intervalle de température de études des paraffines [-60°C ; 80°C]. La loi de la variation de C_p du saphir en fonction de la température est donnée par l'équation (3.1).

$$C_{p,\text{saphir}}(T) = -6,142810^{-6}T^2 + 0,0024T + 0,7173 \quad (3.1)$$

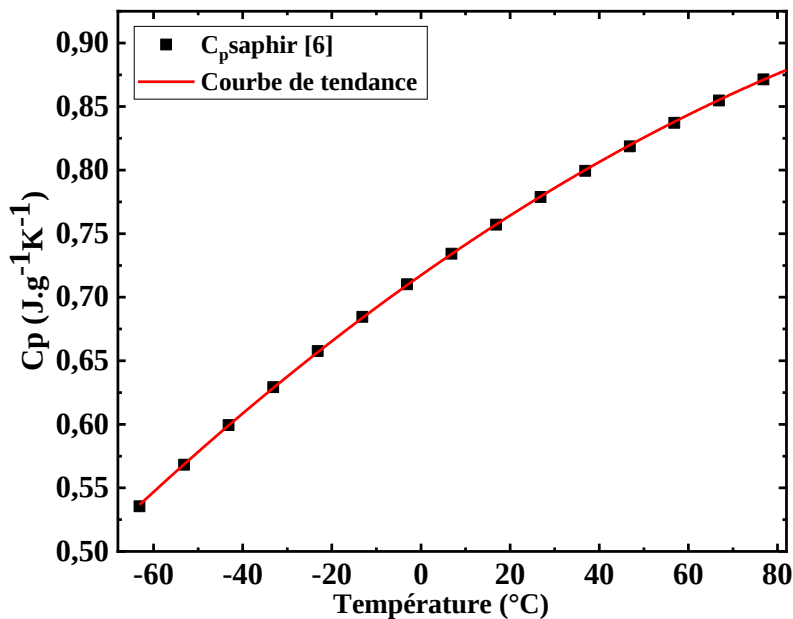


Figure 3.13. Evolution de la chaleur spécifique du saphir en fonction de la température

3.1.4.2 Evolution des chaleurs spécifiques apparentes des paraffines

La figure 3.14 illustre l'évolution de la chaleur spécifique apparente des paraffines RT21,27,35HC et 50 en fonction de la température. On constate que les courbes des chaleurs spécifiques de RT21,27,50 présentent deux pics endothermiques qui correspondent aux transition solide-solide et solide-liquide. En revanche, la courbe de la chaleur spécifique de

RT35HC montre un seul pic endothermique. La comparaison entre les chaleurs spécifiques apparentes des RT dans les régions de fusion (région de pic), données par l'équation (3.2), décèle que la chaleur spécifique apparente la plus élevée est accordée à RT35HC.

$$C_{p,app}(T) = (1 - f_l)C_{p,s}(T) + f_l C_{p,l}(T) + \Delta H_{S-L} \frac{\partial f_l}{\partial T} \quad (3.2)$$

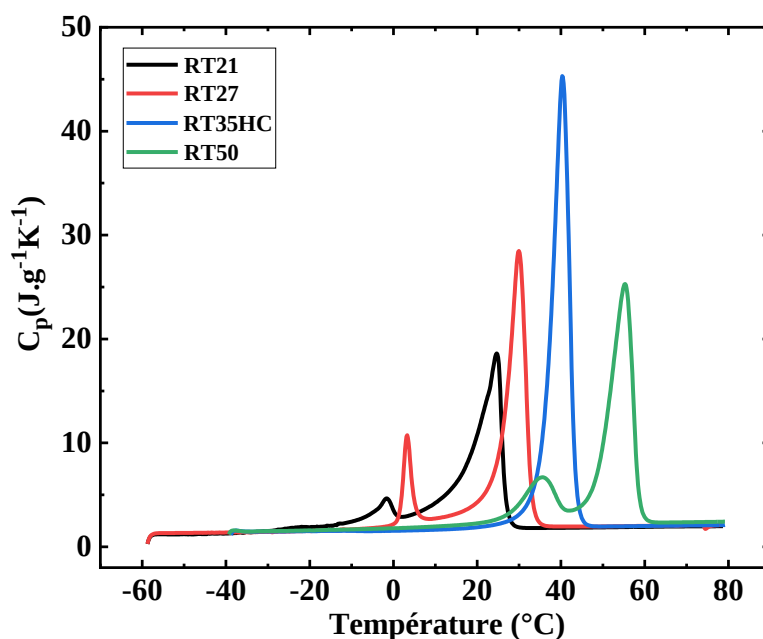


Figure 3.14. Evolution des chaleurs spécifiques apparentes en fonction de la température

Les résultats de la figure 3.14 sont exploités pour remonter aux chaleurs spécifiques des paraffines en phases solide et liquide. Les figures 3.15, 3.16, 3.17 et 3.18 illustrent respectivement les variations des chaleurs spécifiques des paraffines RT en fonction de la température. On remarque qu'elles présentent la même allure pour les quatre paraffines. En effet, les chaleurs spécifiques aux états solide et liquide augmentent avec la température. Les fluctuations des C_p peuvent être attribuées à la position des coupelles de référence, du saphir et de l'échantillon dans le four du calorimètre ainsi qu'à la position des couvercles des coupelles. Elles peuvent être liées également à la stabilité de la ligne de base et/au gradient thermique dans l'échantillon et dans le saphir. La comparaison entre les résultats à l'état solide et liquide de chaque paraffine montre que la chaleur spécifique à l'état liquide est supérieure à celle à l'état solide. Les résultats obtenus sont exploités pour déterminer la loi de la variation des chaleurs spécifiques en fonction de la température. Pour ce faire, des courbes de tendance polynomiales de degré 4 sont tracées pour chaque paraffine à l'état solide et liquide (figures 3.15- 3.18). La

thermodépendance des chaleurs spécifiques est donnée par l'équation (3.3). Les coefficients a, b, c, d et e sont résumés dans le tableau 3.7.

$$C_p = aT^4 + bT^3 + cT^2 + dT + e \quad (3.3)$$

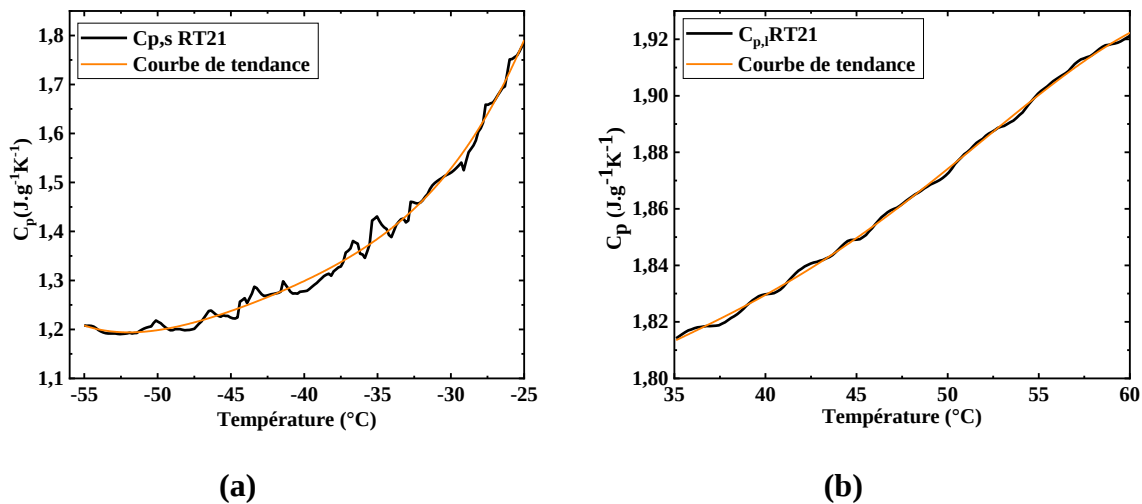


Figure 3.15. Evolution de la chaleur spécifique de RT21 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température

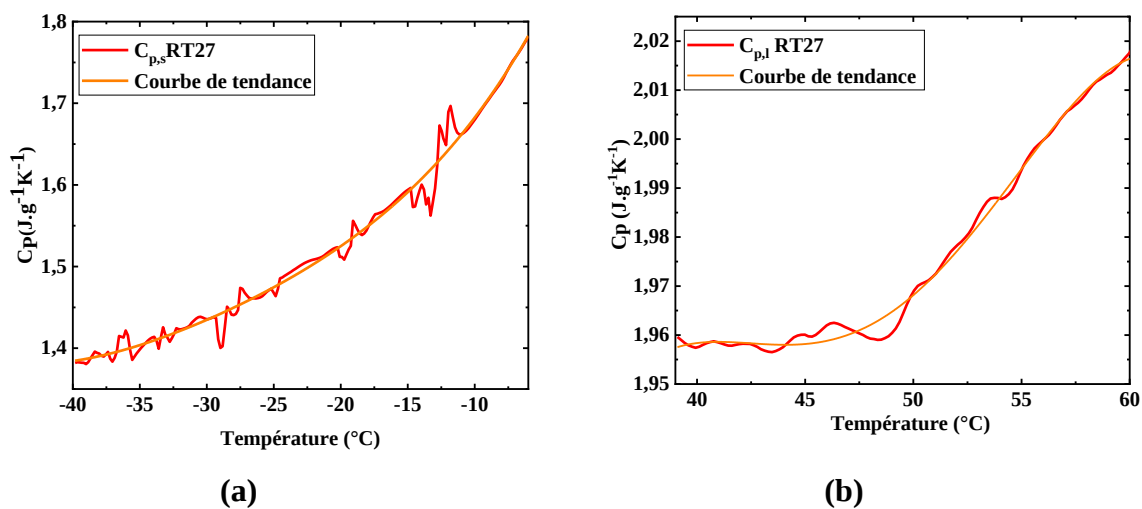


Figure 3.16. Evolution de la chaleur spécifique de RT27 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température

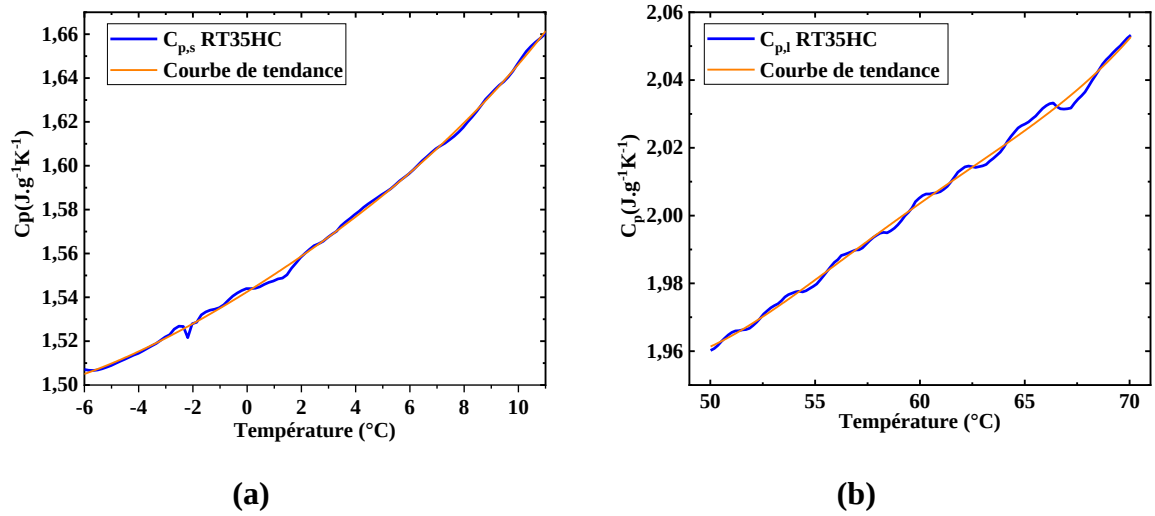


Figure 3.17. Evolution de la chaleur spécifique de RT35HC à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température

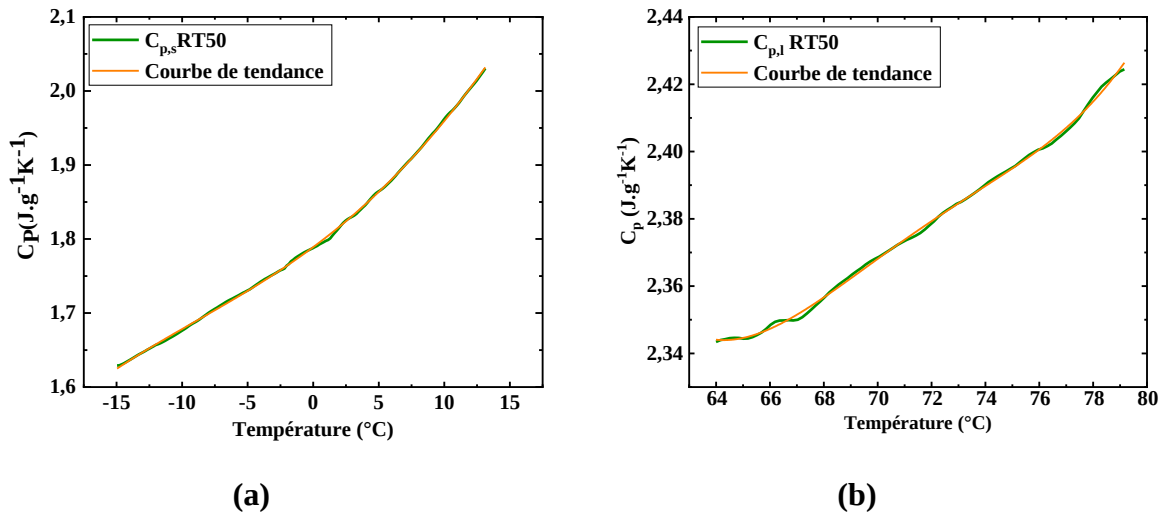


Figure 3.18. Evolution de la chaleur spécifique de RT50 à (a) l'état solide et à (b) l'état liquide en fonction de la température

	a	b	c	d	e
RT21					
<i>Solide</i>	$1,95877 \cdot 10^{-6}$	$3,36816 \cdot 10^{-4}$	0,02206	0,66399	9,09801
<i>Liquide</i>	$-2,11807 \cdot 10^{-7}$	$3,67055 \cdot 10^{-5}$	-0,00229	0,06479	1,09469
RT27					
<i>Solide</i>	$2,6730 \cdot 10^{-7}$	$3,13164 \cdot 10^{-5}$	0,00155	0,04426	1,99897
<i>Liquide</i>	$-1,63905 \cdot 10^{-6}$	$3,1888 \cdot 10^{-4}$	-0,02289	0,72072	-6,45881
RT35HC					
<i>Solide</i>	$7,68467 \cdot 10^{-7}$	$-1,50598 \cdot 10^{-6}$	$2,0543 \cdot 10^{-4}$	0,0077	1,54253
<i>Liquide</i>	$7,20357 \cdot 10^{-7}$	$-1,70982 \cdot 10^{-4}$	0,01518	-0,59265	10,52222
RT50					
<i>Solide</i>	$-1,40326 \cdot 10^{-7}$	$9,07044 \cdot 10^{-6}$	$3,12614 \cdot 10^{-4}$	0,01315	1,78909
<i>Liquide</i>	$4,55076 \cdot 10^{-6}$	-0,0013	0,13998	-6,66814	121,19226

Tableau 3.7. Paramètres a- e des évolutions de la chaleur spécifique des paraffines

La valeur moyenne des chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide sont calculées et résumées dans le tableau 3.8. Les incertitudes sont également présentées dans le même tableau. D'après nos analyses, la paraffine RT21 a des chaleurs spécifiques en phases solide et liquide les plus faibles.

	$C_{p,s}$	$C_{p,l}$
	$J.g^{-1}.K^{-1}$	$J.g^{-1}.K^{-1}$
RT21	1,35 (0,26)	1,86 (0,32)
RT27	1,52 (0,31)	1,97 (0,31)
RT35HC	1,57(0,23)	2,00 (0,31)
RT50	1,79 (0,33)	2,38 (0,32)

Tableau 3.8. Valeurs moyennes des chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide des RT

3.2 Analyse thermogravimétrique TGA

L'étude de la dégradation des paraffines est menée en utilisant l'appareil TGA 4000 présenté dans le chapitre 2. La figure 3.19 présente l'évolution de la perte de masses des paraffines en fonction de la température. On observe à partir de cette figure que la dégradation de masse est négligeable ($< 2\%$) jusqu'à $109,9^{\circ}C$ pour RT21, $123,8^{\circ}C$ pour RT27, $135,5^{\circ}C$ pour RT35HC et $196,4^{\circ}C$ pour RT50. Ceci révèle que les paraffines sont stables thermiquement. Cette stabilité thermique leur procure un avantage pour le stockage de chaleur thermique. On constate un début de dégradation de RT21, RT27, RT35HC et RT50 respectivement à $117^{\circ}C$; $134,2^{\circ}C$; $147,6^{\circ}C$ et $203,9^{\circ}C$. A partir de ces températures, on remarque une chute brusque de perte de masse. On note une dégradation quasi -totale ($> 99\%$) des paraffines à partir de $236,5^{\circ}C$ pour RT21, à $242,4^{\circ}C$ pour RT27, à $246^{\circ}C$ pour RT35HC et à $336^{\circ}C$ pour RT50.

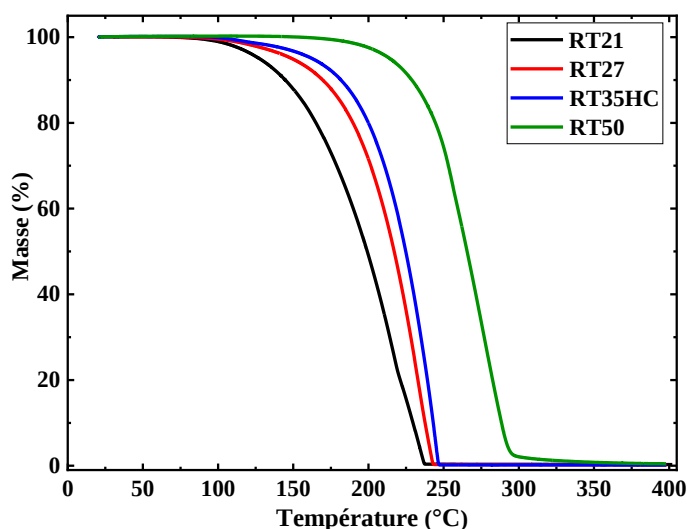


Figure 3.19. Eude de la dégradation des paraffines en fonction de la température

Le tableau 3.9 montre le taux de dégradation des paraffines.

Taux de dégradation	10%	25%	50%	75%
RT 21	144,7°C	172,4°C	199,2°C	217,4°C
RT27	169,6 °C	196,2 °C	217°C	230,6°C
RT35HC	181,7°C	205,8°C	224,8°C	237,2°C.
RT50	228,8 °C	249,4°C	265,7°C	279,7°C

Tableau 3.9. Taux de dégradation des paraffines

La figure 3.20 présente l'évolution de la dérivée de perte de masse des paraffines en fonction de la température. Les résultats indiquent que la vitesse de la dégradation augmente à partir des températures de décomposition initiale qui sont 117 °C ; 134,2°C ; 147,6°C et 203,9°C associées respectivement à RT21, RT27, RT35HC et à RT50. Ensuite, la vitesse de la dégradation atteint son maximum à 233,3°C pour RT27, à 243,7°C pour RT35HC et à 276,6°C pour RT50. Quant à celle de RT21, elle atteint un premier pic à 217,5°C et un deuxième pic à 234,1°C. Les pics repérés sur les courbes des RT expliquent la dégradation brusque observée dans la figure 3.19. Finalement, la vitesse de perte de masse s'annule à partir des températures de dégradation quasi-totale (> 99%). On constate que la dégradation de RT27 et de RT35HC s'effectue en une seule étape alors que celle de RT21 et RT50 se fait en deux étapes.

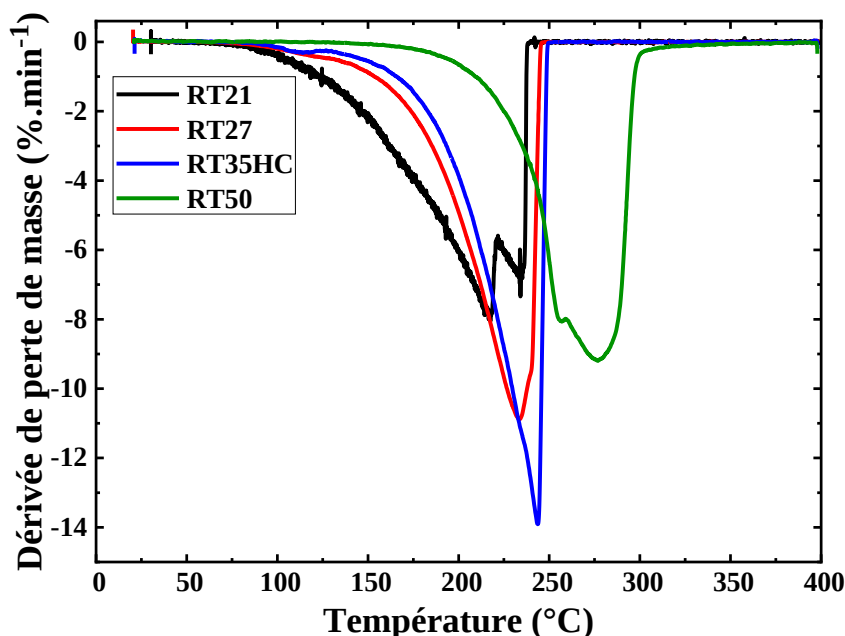


Figure 3.20. Evolution de la dérivée de perte de masse en fonction de la température

3.3 Conductivités thermiques

3.3.1 Paramètres des mesures

Le tableau 3.10 résume les paramètres de caractérisation à différentes températures par le « Hot disk ». Les mesures associées aux paraffines à l'état solide sont menées en utilisant une puissance de chauffe de 20 mW et un temps de mesure de 40 s. Concernant les mesures à l'état liquide, la puissance de chauffe et le temps de mesure appliqués sont respectivement de 12 mW et de 4 secondes.

Etat physique	P(mW)	t (s)
Solide	20	40
Liquide	12	4

Tableau 3.10. Paramètres des mesures Hot disk

La détermination de la conductivité thermique d'une paraffine à une température donnée s'effectue par le biais d'au moins trois essais successifs en vue d'assurer la répétabilité des mesures. Le résultat retenu est la moyenne des essais réalisés. Un écart type associé à ces essais est calculé afin de déterminer l'incertitude sur la valeur moyenne de la conductivité thermique.

3.3.2 Evolution des conductivités thermiques en fonction de la température

Les figures 3.21- 3.24 illustrent respectivement l'évolution des conductivités thermiques des RT21, RT27, RT35HC et RT50 en fonction de la température. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.11 – 3.14. Les incertitudes de mesure varient de 0,39 % à 4,90 % pour RT21 ; de 0,42% à 5,10% pour RT27 ; de 0,54% à 4,83 % pour RT35HC ; de 0,50% à 5,1% pour RT50. Elles sont considérées satisfaisantes ce qui montre une bonne répétabilité des mesures. Elles sont également en adéquation avec l'incertitude de l'appareil hot disk « TPS2500 » qui vaut 5% conformément à la norme ISO22007-2 [7].

On constate que les conductivités thermiques à l'état solide sont supérieures à celles à l'état liquide. Une discontinuité est observée à proximité de la température de fusion. Cette discontinuité, exprimée par $\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_l$, est de $0,069 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $0,066 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $0,147 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,102 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement pour RT21, RT27, RT35HC et RT50. Les écarts obtenus entre les conductivités thermiques à l'état solide et à l'état liquide sont dû au fait que le MCP à l'état solide possède une structure plus ordonnée et des forces intermoléculaires plus

fortes que celles à l'état liquide. Cela facilite le transfert de chaleur par conduction dans le solide par rapport à celui à l'état liquide.

On remarque que les conductivités thermiques à l'état solide augmentent en fonction de la température. Elles atteignent un maximum au voisinage de la température de fusion. Il est de l'ordre de $0,256 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$ pour RT27, $0,334 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T = 32,2^\circ\text{C}$ pour RT35HC, $0,330 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $T = 48^\circ\text{C}$ pour RT50.

Concernant RT21, sa conductivité thermique à l'état solide a été mesurée uniquement à une seule température de 17°C . L'augmentation de la conductivité thermique à l'état solide et à proximité de la température de fusion peut présenter un avantage dans les systèmes du stockage de chaleur vu qu'elle agit sur la vitesse du stockage sensible.

En revanche, les résultats décèlent que les conductivités thermiques des paraffines RT27, RT35HC et RT50 à l'état liquide diminuent en fonction de la température. Quant à la conductivité de RT21 liquide, on note qu'elle diminue jusqu'à la température $23,8^\circ\text{C}$ puis elle demeure constante.

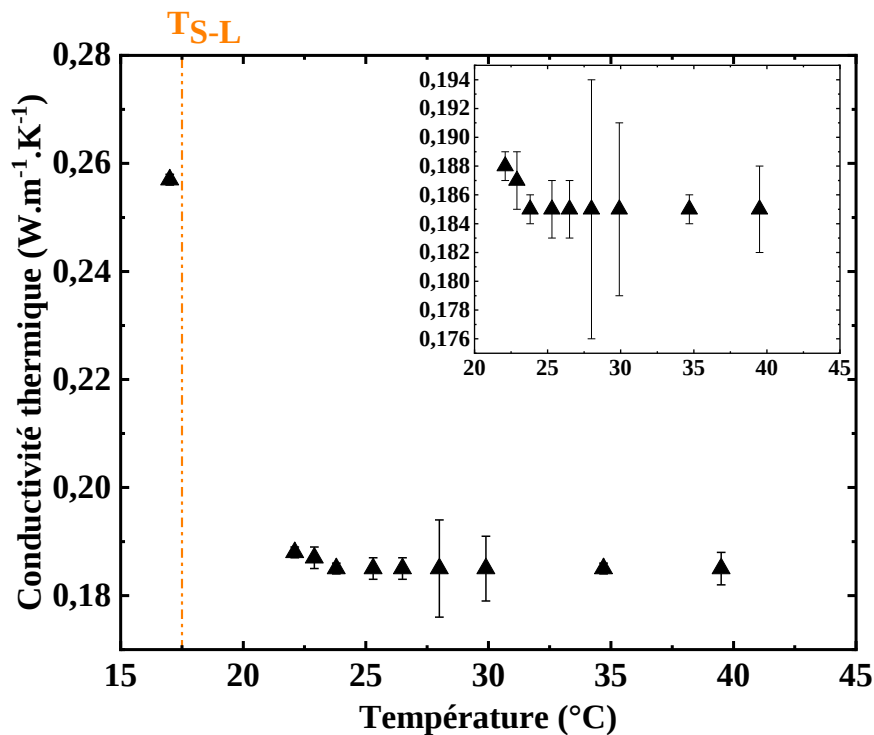


Figure 3.21. Evolution de la conductivité thermique de RT21 en fonction de la température

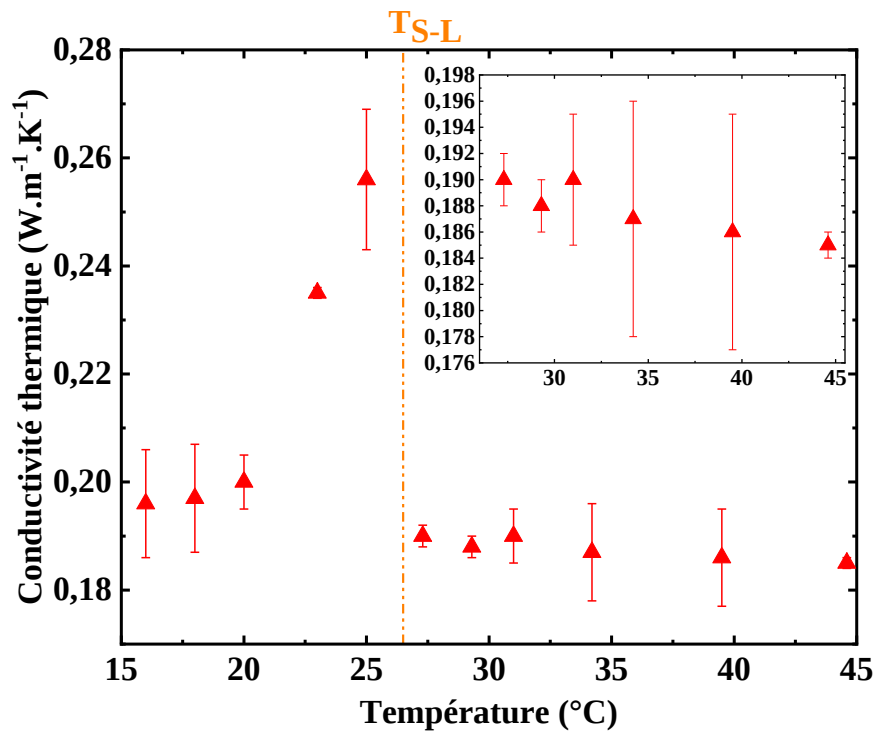


Figure 3.22. Evolution de la conductivité thermique de RT27 en fonction de la température

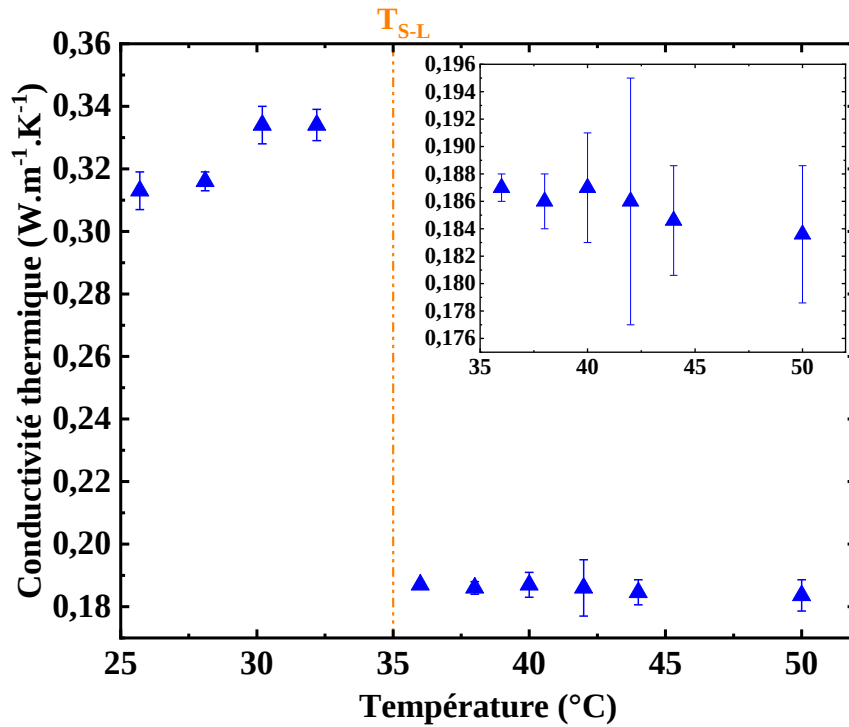
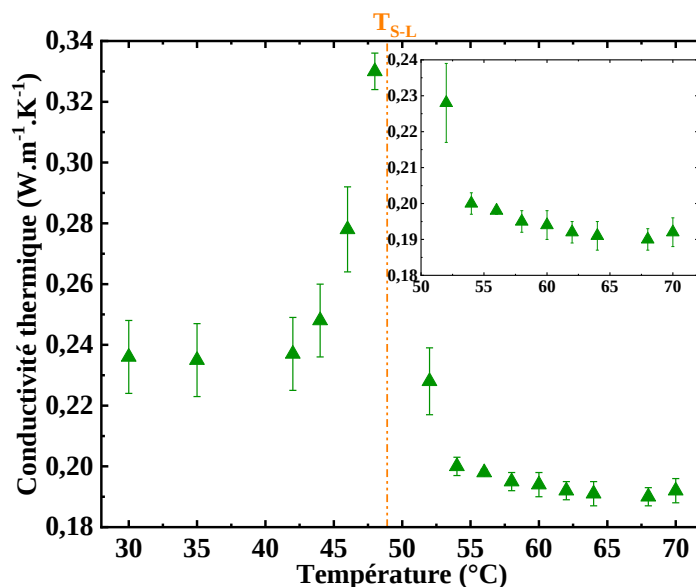


Figure 3.23. Evolution de la conductivité thermique de RT35HC en fonction de la température

**Figure 3.24.** Evolution de la conductivité thermique de RT50 en fonction de la température

Paraffine	T (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Phase
RT21	17	0,257 (0,001)	Solide
	22,1	0,188 (0,001)	Liquide
	22,9	0,187 (0,002)	
	23,8	0,185 (0,001)	
	25,3	0,185 (0,002)	
	26,5	0,185 (0,002)	
	28	0,185 (0,009)	
	29,9	0,185 (0,006)	
	34,7	0,185 (0,001)	
	39,5	0,185 (0,003)	

Tableau 3.11. Conductivités thermiques de RT21 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Phase
RT27	16	0,196 (0,010)	Solide
	18	0,197 (0,010)	
	20	0,200 (0,005)	
	23	0,235 (0,001)	
	25	0,256 (0,013)	
	27,3	0,190 (0,002)	Liquide
	29,3	0,188 (0,002)	
	31	0,190 (0,005)	
	34,2	0,187 (0,009)	
	39,5	0,186 (0,009)	
	44,6	0,185 (0,001)	

Tableau 3.12. Conductivités thermiques de RT27 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Phase
RT35HC	25,7	0,313 (0,006)	Solide
	28,1	0,316 (0,003)	
	30,2	0,334 (0,006)	
	32,2	0,334 (0,005)	
	36	0,187 (0,001)	Liquide
	38	0,186 (0,002)	
	40	0,187 (0,004)	
	42	0,186 (0,009)	
	44	0,1846 (0,004)	
	50	0,1836 (0,005)	

Tableau 3.13. Conductivités thermiques de RT35HC à différentes températures

Paraffine	T (°C)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Phase
RT50	30	0,236 (0,012)	Solide
	35	0,235 (0,012)	
	42	0,237 (0,012)	
	44	0,248 (0,012)	
	46	0,278 (0,014)	
	48	0,330 (0,006)	
	52	0,228 (0,011)	Liquide
	54	0,200 (0,003)	
	56	0,198 (0,001)	
	58	0,195 (0,003)	
	60	0,194 (0,004)	
	62	0,192 (0,003)	
	64	0,191 (0,004)	
	68	0,190 (0,003)	
	70	0,192 (0,004)	

Tableau 3.14. Conductivités thermiques de RT50 à différentes températures

Le tableau 3.15 résume les conductivités thermiques moyennes à l'état solide et liquide des paraffines. Les résultats montrent que la conductivité thermique de RT35HC en phase solide vaut en moyenne 0,324 W.m⁻¹.K⁻¹. Elle est 24%, 26% ,49% supérieure respectivement à RT50, RT21, et RT27. L'investigation des résultats à l'état liquide montre que la plus importante conductivité thermique est attribuée à RT50.

	λ_s	λ_l
	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
RT21	0,257(0,001)	0,186(0,002)
RT27	0,217(0,004)	0,188(0,002)
RT35HC	0,324(0,003)	0,186(0,002)
RT50	0,260(0,005)	0,198(0,002)

Tableau 3.15. Résumé des conductivités thermiques moyennes

3.4 Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique des paraffines RT21, RT27, RT35HC et RT50 à l'état liquide en fonction de la température est présentée respectivement dans les figures 3.25- 3.28. Un récapitulatif des résultats est présenté dans les tableaux 3.16 – 3.19. Les résultats montrent que les incertitudes de mesure varient entre 1,9% et 13,6 % pour RT21 ; entre 0,6% et 3,2% pour RT27 ; entre 3,5% et 11,2% pour RT35HC ; entre 5,5% et 7,69% pour RT50. Ces incertitudes sont en concordance avec l'incertitude de l'appareil hot disk « TPS2500 » qui est 10% conformément à la norme ISO22007-2 [7].

On constate que les diffusivités thermiques à l'état liquide diminuent en fonction de la température de 5,16 %, 5,8 %, 12% et de 30% respectivement pour RT21, RT27, RT35HC et RT50. Les résultats montrent également que la paraffine RT21 possède la diffusivité thermique moyenne la plus grande à l'état liquide ($0,153 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$) alors que celles de RT27, RT35HC et RT50 sont respectivement de l'ordre de $0,150 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$; $0,132 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ et $0,134 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$.

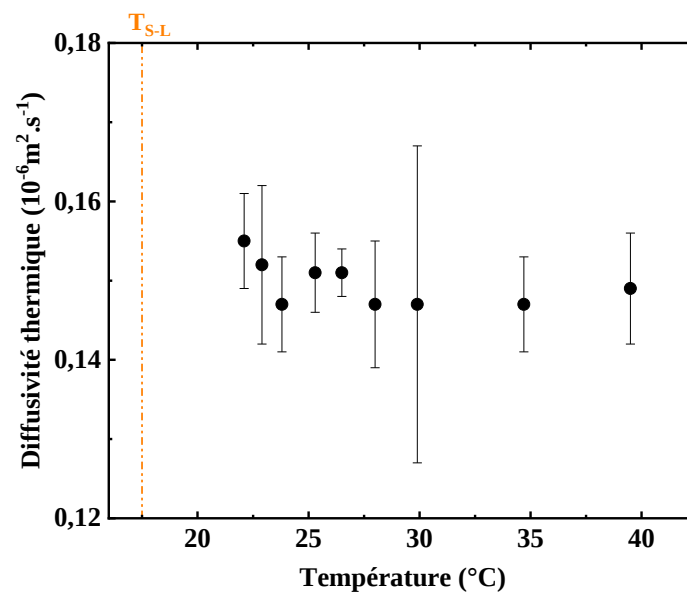


Figure 3.25. Evolution de la diffusivité thermique de RT21 en fonction de la température

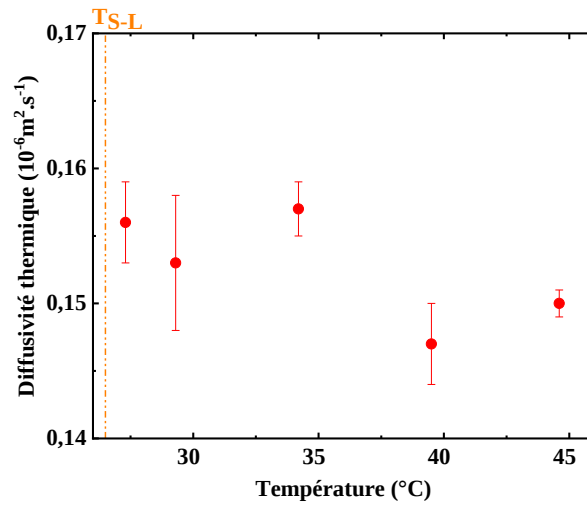


Figure 3.26. Evolution de la diffusivité thermique de RT27 en fonction de la température

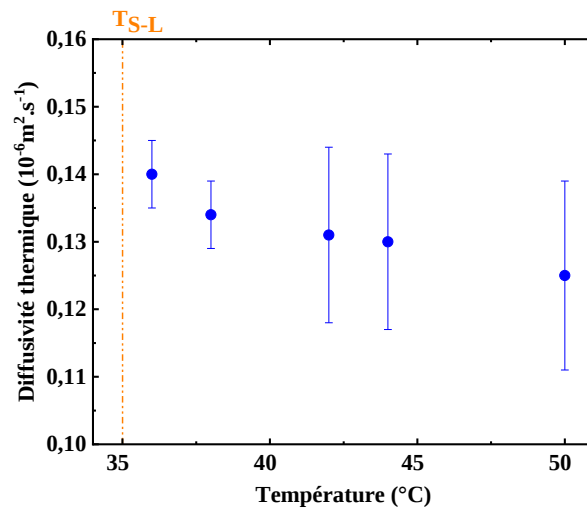


Figure 3.27. Evolution de la diffusivité thermique de RT35HC en fonction de la température

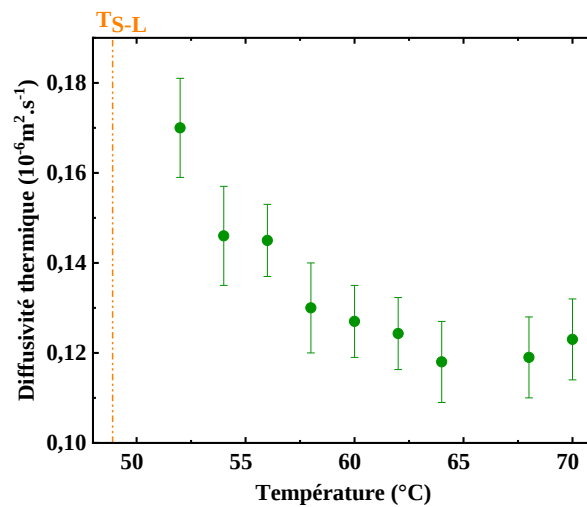


Figure 3.28. Evolution de la diffusivité thermique de RT50 en fonction de la température

Paraffine	T (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Phase
RT21	22,1	0,155(0,006)	Liquide
	22,9	0,152(0,010)	
	23,8	0,147(0,006)	
	25,3	0,151 (0,005)	
	26,5	0,151(0,003)	
	28	0,147(0,008)	
	29,9	0,147(0,02)	
	34,7	0,147(0,006)	
	39,5	0,149(0,007)	

Tableau 3.16. Diffusivités thermiques de RT21 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Phase
RT27	27,3	0,156 (0,003)	Liquide
	29,3	0,153(0,005)	
	34,2	0,157 (0,002)	
	39,5	0,147(0,003)	
	44,6	0,150(0,001)	

Tableau 3.17. Diffusivités thermiques de RT27 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Phase
RT35HC	36	0,140(0,005)	Liquide
	38	0,134(0,005)	
	42	0,131 (0,013)	
	44	0,130(0,013)	
	50	0,125 (0,014)	

Tableau 3.18. Diffusivités thermiques de RT35HC à différentes températures

Paraffine	T (°C)	a ($10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)	Phase
RT50	52	0,170 (0,011)	Liquide
	54	0,146(0,011)	
	56	0,145 (0,008)	
	58	0,130(0,010)	
	60	0,127(0,008)	
	62	0,124 (0,008)	
	64	0,118 (0,009)	
	68	0,119(0,009)	
	70	0,123 (0,009)	

Tableau 3.19. Diffusivités thermiques de RT50 à différentes températures

3.5 Evolution de la masse volumique en fonction de la température

Les tableaux 3.20 – 3.23 résument respectivement la masse volumique obtenue pour les paraffines RT21, RT27, RT35HC et RT50. On constate que la masse volumique à l'état solide est supérieure à celle de l'état liquide. Le changement de phase solide-liquide provoque une augmentation du volume des MCPs qui est donnée par l'équation (3.4). Courant les expériences menées au laboratoire, il a été évalué à 3,9 %, 2,2%, 14,8%, 14,5% respectivement pour RT21, RT27, RT35HC et RT50.

$$\Delta V = \frac{V_l - V_s}{V_s} = \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \quad (3.4)$$

Paraffine	T (°C)	ρ (Kg.m ⁻³)	Phase
RT21	17	748,263 (0,595)	Solide
	22	729,958 (0,053)	Liquide
	25	728,880 (0,053)	
	29	726,650 (0,053)	
	34	724,122 (0,053)	
	38	721,093 (0,053)	
	40	720,368 (0,053)	

Tableau 3.20. Masses volumiques de RT21 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	ρ (Kg.m ⁻³)	Phase
RT27	20	794,806 (0,513)	Solide
	28	787,699 (0,055)	Liquide
	31	785,209 (0,055)	
	35	782,087 (0,055)	
	40	778,054 (0,054)	

Tableau 3.21. Masses volumiques de RT27 à différentes températures

Paraffine	T (°C)	ρ (Kg.m ⁻³)	Phase
RT35HC	33	906,362 (0,642)	Solide
	36	800,077 (0,055)	Liquide
	38	798,553 (0,055)	
	40	796,992 (0,055)	
	42	795,468 (0,055)	
	45	793,145 (0,055)	
	50	789,298 (0,055)	

Tableau 3.22. Masses volumiques de RT35HC à différentes températures

Paraffine	T (°C)	ρ (Kg.m ⁻³)	Phase
RT50	40	904,002 (0,689)	Solide
	52	805,429 (0,055)	Liquide
	55	801,916 (0,055)	
	60	796,323 (0,055)	
	65	789,818 (0,055)	

Tableau 3.23. Masses volumiques de RT50 à différentes températures

Les figures 3.29 – 3.32 illustrent respectivement l'évolution de la masse volumique à l'état liquide en fonction de la température de RT21, RT27, RT35HC et de RT50.

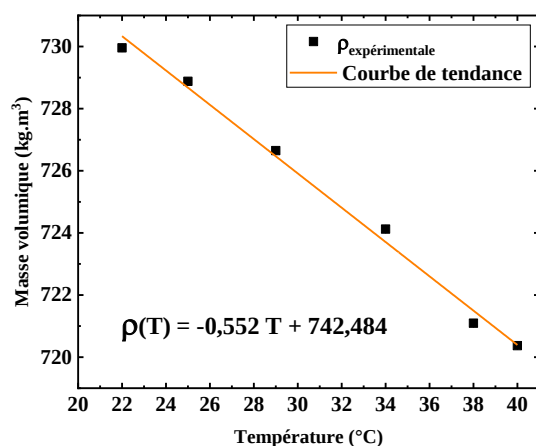


Figure 3.29. Evolution de la masse volumique de RT21 liquide en fonction de la température

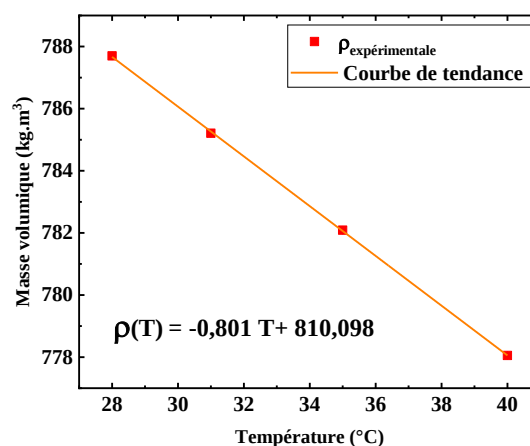


Figure 3.30. Evolution de la masse volumique de RT27 liquide en fonction de la température

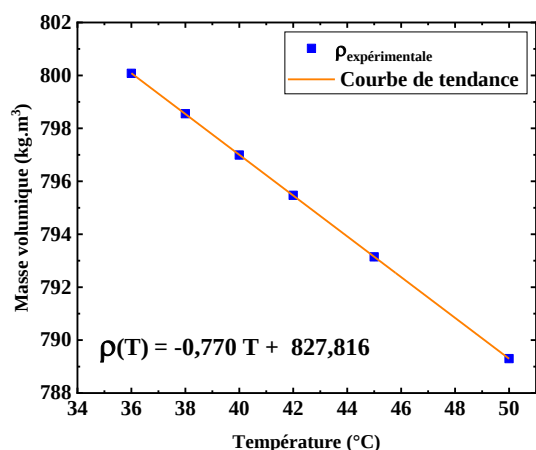


Figure 3.31. Evolution de la masse volumique de RT35HC liquide en fonction de la température

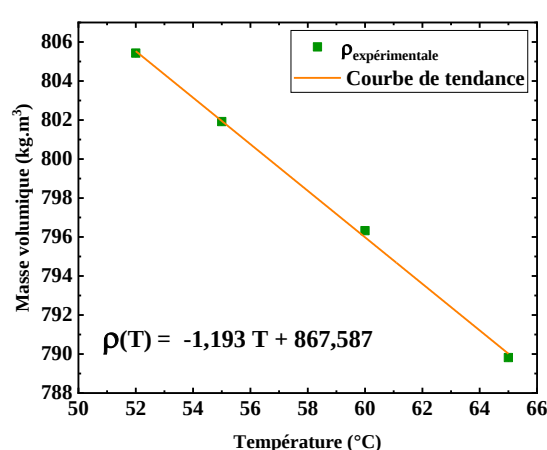


Figure 3.32. Evolution de la masse volumique de RT50 liquide en fonction de la température

On remarque que la masse volumique à l'état liquide diminue linéairement en fonction de la température. Une courbe de tendance linéaire, donnée par l'équation (3.5), a été tracée pour chaque paraffine (figures 3.29-3.32).

$$\rho(T) = aT + b \quad (3.5)$$

La loi de variation de la masse volumique des paraffines en phase liquide en fonction de la température est exploitée pour déterminer des coefficients d'expansion thermique des RT (équation (3.6)). La masse volumique de référence à l'état liquide $\rho_{0, \text{liquide}}$ associée à RT21, RT27, RT35HC et RT50 correspond respectivement à leur masse volumique à $T=22^\circ\text{C}$, $T=28^\circ\text{C}$, $T=36^\circ\text{C}$, $T=52^\circ\text{C}$. Le tableau 3.24 résume les résultats des coefficients d'expansion thermique calculés. L'investigation des résultats obtenus décèle que le coefficient d'expansion thermique le plus élevé est attribué à RT50 qui est de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ alors que ceux de RT21, RT27 et RT35HC sont respectivement de $0,710^{-3} \text{ K}^{-1}$; 110^{-3} K^{-1} et $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

$$\beta = \frac{-1}{\rho_{0, \text{liquide}}} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (3.6)$$

Paraffines	$\beta \text{ (K}^{-1}\text{)}$
RT21	0,0007 (0,0001)
RT27	0,0010 ($6 \cdot 10^{-6}$)
RT35HC	0,0009 (10^{-6})
RT50	0,0014 (0,0001)

Tableau 3.24. Coefficients d'expansion thermique

3.6. Exploitation des résultats expérimentaux

En se basant sur les résultats expérimentaux des conductivités thermiques, des chaleurs spécifiques et des masses volumiques des paraffines RT21, RT27, RT35HC et RT50, les diffusivités thermiques des RT à l'état liquide sont calculées par l'équation 3.7 et comparées à celles obtenues par Hot disk. Les résultats sont résumés dans les tableaux 3.25-3.28.

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (3.7)$$

Les résultats montrent que les diffusivités thermiques calculées des paraffines à l'état liquide sont inférieures par rapport aux diffusivités thermiques expérimentales avec des écarts qui atteignent 10,96 % pour RT21 ; 21,7% pour RT27 ; 16,4% pour RT35HC et 30,3% pour RT50. Les écarts observés sont dus aux incertitudes sur les diffusivités thermiques calculées qui sont

supérieures à celles sur les diffusivités thermiques expérimentales et qui sont évaluées jusqu'à 17,6% pour RT21, 6,4% pour RT27, 16,2% pour RT35HC ; 27,3% pour RT50. Ces incertitudes sont attribuées aux incertitudes sur les conductivités thermiques, les chaleurs spécifiques et les masses volumiques expérimentales des paraffines. En conclusion, les diffusivités thermiques expérimentales sont plus précises que celles calculées.

Paraffine	T	a	a _{calculée}
	°C	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹
RT21	22,1	0,155(0,006)	0,138(0,024)
	22,9	0,152(0,010)	0,137(0,024)
	23,8	0,147(0,006)	0,136(0,024)
	25,3	0,151 (0,005)	0,136(0,024)
	26,5	0,151(0,003)	0,136(0,024)
	28	0,147(0,008)	0,136(0,024)
	29,9	0,147(0,02)	0,137(0,024)
	34,7	0,147(0,006)	0,137(0,024)
	39,5	0,149(0,007)	0,138(0,024)

Tableau 3.25. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT21

Paraffine	T	a	a _{calculée}
	°C	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹
RT27	27,3	0,156 (0,003)	0,122 (0,019)
	29,3	0,153(0,005)	0,121 (0,019)
	34,2	0,157 (0,002)	0,123 (0,02)
	39,5	0,147(0,003)	0,121 (0,02)
	44,6	0,150(0,001)	0,121 (0,02)

Tableau 3.26. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT27

Paraffine	T	a	a _{calculée}
	°C	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹
RT35HC	36	0,140(0,005)	0,117 (0,018)
	38	0,134(0,005)	0,116 (0,018)
	42	0,131 (0,013)	0,117 (0,019)
	44	0,130(0,013)	0,116 (0,018)
	50	0,125 (0,014)	0,116 (0,018)

Tableau 3.27. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT35HC

Paraffine	T	a	a _{calculée}
	°C	$10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
RT50	52	0,170 (0,011)	0,119 (0,032)
	54	0,146(0,011)	0,105 (0,028)
	56	0,145 (0,008)	0,104 (0,028)
	58	0,130(0,010)	0,103 (0,028)
	60	0,127(0,008)	0,102 (0,028)
	62	0,124 (0,008)	0,102 (0,027)
	64	0,118 (0,009)	0,101 (0,027)
	68	0,119(0,009)	0,102 (0,027)

Tableau 3.28. Comparaison des diffusivités thermiques expérimentales et calculées de RT50

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la détermination des propriétés thermophysiques des paraffines RT21, RT27, RT35HC et RT50 à l'état solide et liquide. Des analyses calorimétriques différentielles « DSC » ont été menées à des vitesses de chauffe/refroidissement de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $0,2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les résultats ont révélé que la température d'onset et la chaleur latente de fusion diminuent en fonction de la vitesse. Ils ont montré également que la paraffine RT35HC ne présente pas une transition de phase solide-solide et que sa solidification s'effectue en deux étapes successives. Ils ont prouvé aussi que la chaleur latente de fusion la plus élevée est accordée à RT35HC. Les mesures des chaleurs spécifiques des paraffines par « DSC » a permis de déterminer la loi de thermodépendance en phase solide et liquide. L'étude de la stabilité des MCPs a décelé que les paraffines conservent leurs propriétés du stockage de chaleur au cours des cycles thermiques. Des analyses thermogravimétriques ont montré que les paraffines RT21-27-35HC -50 sont stables thermiquement. Les mesures des conductivités thermiques à différentes températures ont révélé une discontinuité au voisinage de la température de fusion. Elles ont montré aussi que la conductivité thermique à l'état solide augmente en fonction de la température alors que celle à l'état liquide diminue avec la température. Les mesures des diffusivités thermiques à l'état liquide ont montré qu'elles diminuent en fonction de la température. Les mesures des masses volumiques en fonction de la température ont permis d'évaluer les changements du volume au cours de la fusion. La loi de thermodépendance des masses volumiques en phase liquide a été développée. Le coefficient d'expansion thermique des paraffines a été également déterminée. Ces résultats constituent une riche base de données pour alimenter les codes de calculs développés au laboratoire CERTES.

Références

- [1] C. Castellon, E. Gunther, H. Mehling, S. Hiebler, L.F. Cabeza, Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC-A study of different measurement procedures and their accuracy, *Int. J. Energy research*, 32 (2008), 1258-1265.
- [2] J.P. Dumas, S. Gibout, L. Zalewski, K. Johannes, E. Franquet, S. Lassue, J.P. Bédécarrats, P. Tittlein, F. Kuznik, Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials, *Int. J. Therm. Sci*, 78 (2014), 48-55.
- [3] E. Günther, S. Hiebler, H. Mehling, R. Redlich, Enthalpy of phase change materials as a function of temperature: required accuracy and suitable measurement methods, *Int. J. Thermophys*, 30 (4) (2009), 1257–1269.
- [4] L. Li, H. Yu, X. Wang, S. Zheng, Thermal analysis of melting and freezing processes of phase change materials (PCMs) based on dynamic DSC test, *Energy. Build*, 130 (2016), 388–396
- [5] S. SARI-BEY, Mise au point de nouveaux matériaux à changement de phase pour optimiser les transferts énergétiques, Thèse, Université Paris-Est Créteil Val de Marne, 2014
- [6] International Standard ISO11357-4, *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC)*, Part 4: Determination of specific heat capacity, 2005
- [7] International Standard ISO 22007-2, *Plastics – Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method*, 2008

Chapitre 4 :
Etude expérimentale de la fusion d'un
matériau à changement de phase

Introduction

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'étude expérimentale de la fusion de RT27. Dans ce chapitre on présentera d'abord la plateforme expérimentale « **FISOMP** » développée au Laboratoire Certes. Ensuite nous menons une analyse fine sur le transfert et le stockage de chaleur au cours du changement de phase solide-liquide.

4.1 Réalisation d'une nouvelle plateforme expérimentale

4.1.1 Objectifs

Dans le cadre de ce projet de thèse nous avons conçu une nouvelle plateforme expérimentale intitulée « **FISOMP** ». La plateforme est illustrée dans les figures 4.1 et 4.2. L'objectif est d'étudier le transfert de chaleur et de masse qui pilotent la fusion et la solidification d'un MCP pur ou d'un composite MCP/milieux poreux. Ceci est réalisé à travers la visualisation de l'interface du changement de phase solide-liquide dans une cavité rectangulaire et la caractérisation thermique à travers des mesures de flux de chaleur et des températures au sein de la cavité.

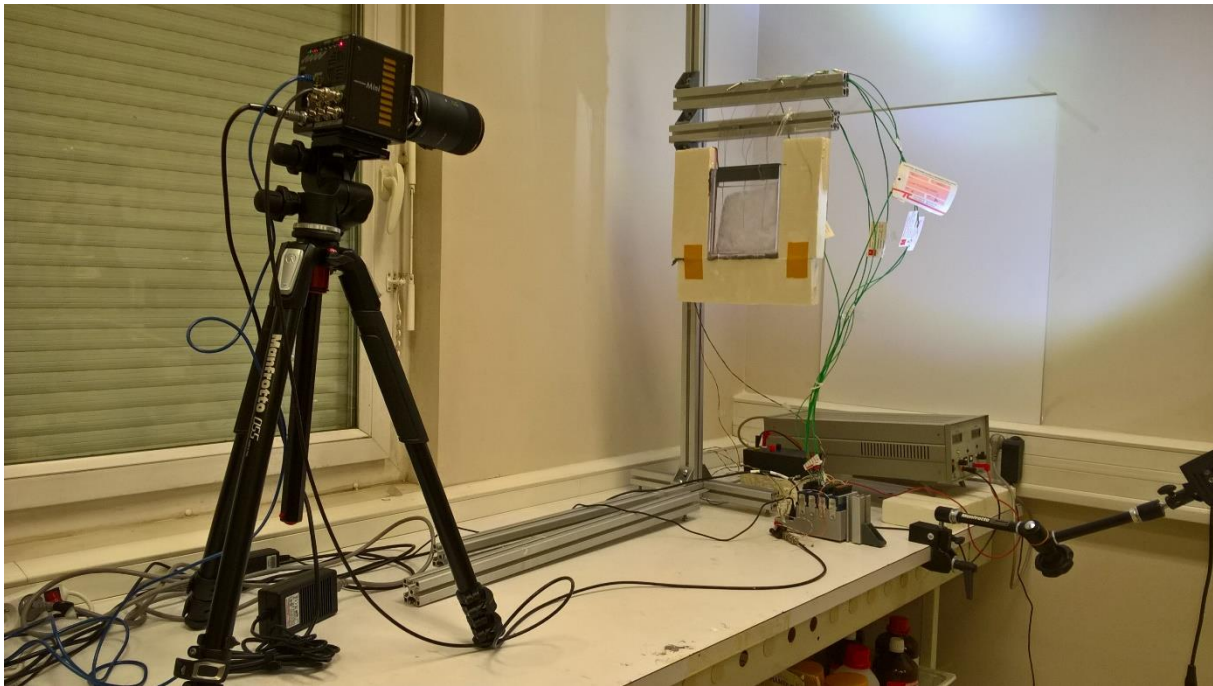


Figure 4.1. Dispositif expérimental FISOMP

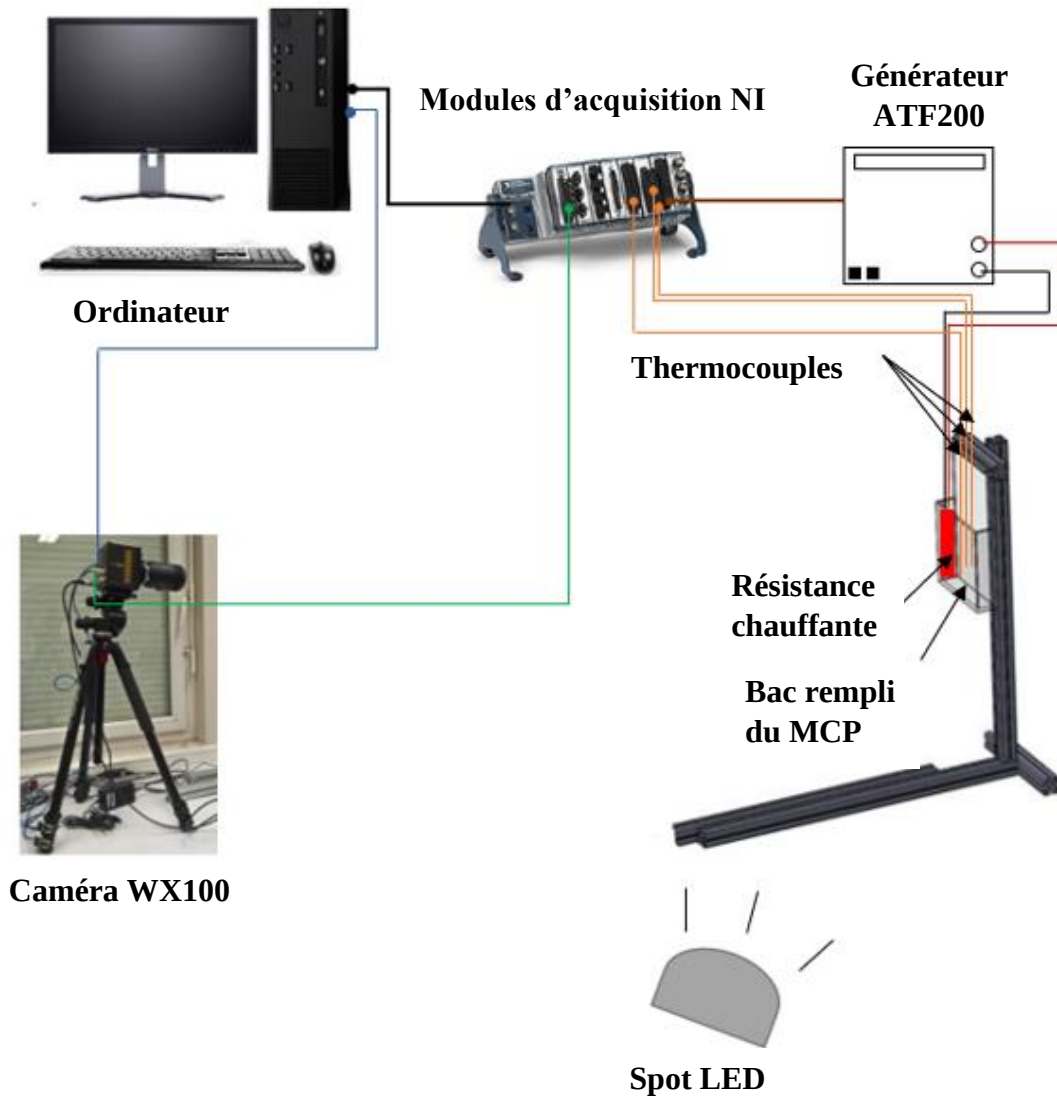


Figure 4.2. Schéma du dispositif FISOMP

4.1.2 Description

La plateforme expérimentale, illustrée dans les figures 4.1 et 4.2, est composée d'une enceinte rectangulaire transparente remplie d'un MCP, d'un système de chauffage, des capteurs de température et de flux de chaleur, d'un système d'acquisition des images et d'un système d'acquisition de données.

4.1.2.1 Enceinte rectangulaire remplie du MCP

La figure 4.3 présente l'enceinte rectangulaire de la plateforme expérimentale. Il s'agit d'un bac en PETG transparent ($\lambda_{\text{PETG}} = 0,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de dimensions internes 152-162-12 mm³. L'épaisseur des faces avant et arrière du bac est de 5 mm. Ce bac est fixé sur un profilé en aluminium. Sa fermeture est assurée par un bouchon amovible en PVC avec des trous de 1mm de diamètre qui permettent le passage des thermocouples. Après avoir rempli le bac, le MCP

est ensuite refroidit à 18°C dans une salle climatisée. Une fois le MCP est totalement solidifié, les études expérimentales de fusion peuvent être démarrées. Les parois latérales du bac sont isolées par le polystyrène expansé de largeur 40 mm et d'épaisseur 20 mm.

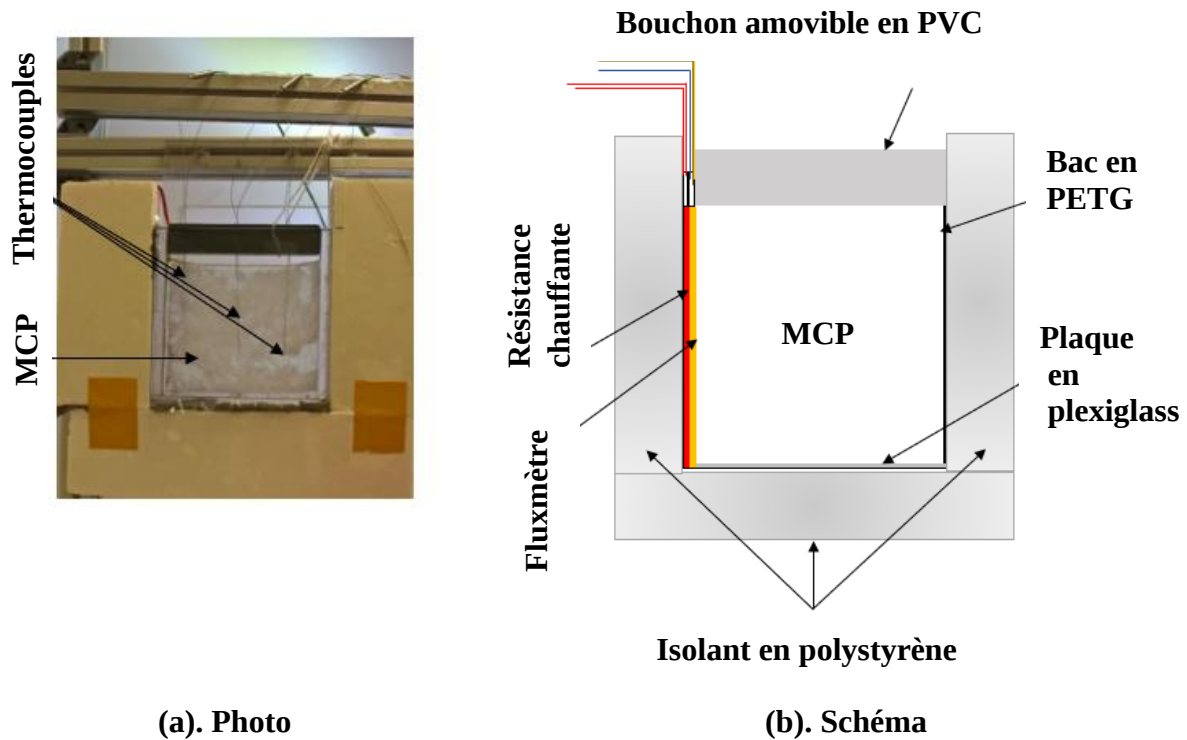


Figure 4.3. Bac rempli du MCP

4.1.2.2 Système du chauffage

Une résistance chauffante de 20 Ohm de dimensions 10-150-0,18 mm³ (figure 4.4) est insérée dans l'enceinte rectangulaire en PETG au niveau de la paroi interne gauche comme le montre la figure 4.3.b. Les deux faces avant et arrière de la résistance chauffante sont couvertes respectivement par une fine couche de cuivre et un film isolant type Kapton. Un générateur type ATF200 (40V-5 A), piloté par un logiciel, alimente la résistance chauffante.

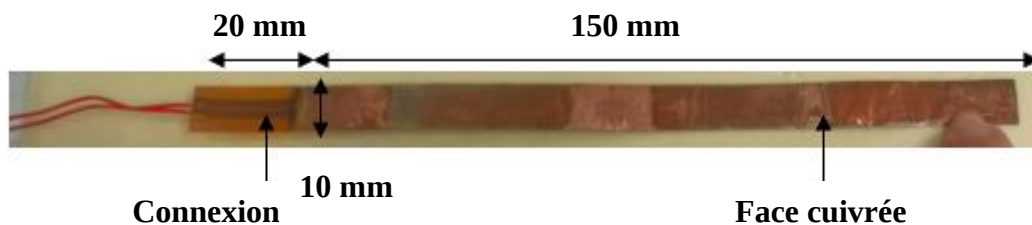


Figure 4.4. Résistance chauffante

4.1.2.3 Instruments des mesures

➤ Fluxmètre

Un fluxmètre de dimensions 10-150-0,4 mm, illustré dans la figure 4.5, est placé sur la face cuivrée de la résistance chauffante afin de mesurer la densité du flux de chaleur fournie par la résistance au MCP. Il est muni d'un thermocouple intégré type T qui permet de mesurer la température de la résistance chauffante qui ne doit pas dépasser 90°C pour des raisons de sécurité. Ce thermocouple, T_1 , est certifié étalonné par son fournisseur Captec. Le fluxmètre et la résistance chauffante sont rassemblés à l'aide d'un adhésif Kapton polyimide résistant aux hautes températures jusqu'à 80°C. Les connexions du fluxmètre et de la résistance chauffante sont protégées également par cet adhésif afin de les préserver de l'humidité et en vue d'éviter le contact entre leurs soudures. La fixation de l'ensemble résistance chauffante -fluxmètre sur la paroi interne du bac est réalisée par une fine plaque en plexiglas placée en bas du bac comme le montre la figure 4.3.b et par le bouchon en PVC.

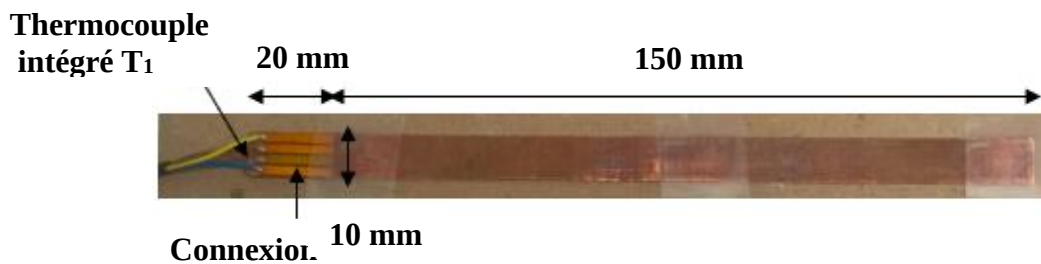


Figure 4.5. Fluxmètre

➤ Thermocouples

Six thermocouples gainés type K, figure 4.6, sont utilisés pour mesurer la température au sein du MCP. Ils sont étalonnés certifiés UKAS [1] par leurs fournisseurs TC direct. Ces thermocouples sont insérés dans le mi-plan vertical du MCP à travers les trous du bouchon en PVC comme le montre la figure 4.3.a. Ils sont répartis sur deux rangées (deux hauteurs) afin d'analyser la réponse thermique du MCP au cours de la fusion. La figure 4.7 illustre leur emplacement dans le bac rectangulaire contenant le MCP. La température ambiante de la salle de la manipulation est mesurée également à l'aide d'un thermocouple gainé type K identique à celui présenté dans la figure 4.6.



Figure 4.6. Thermocouple type K

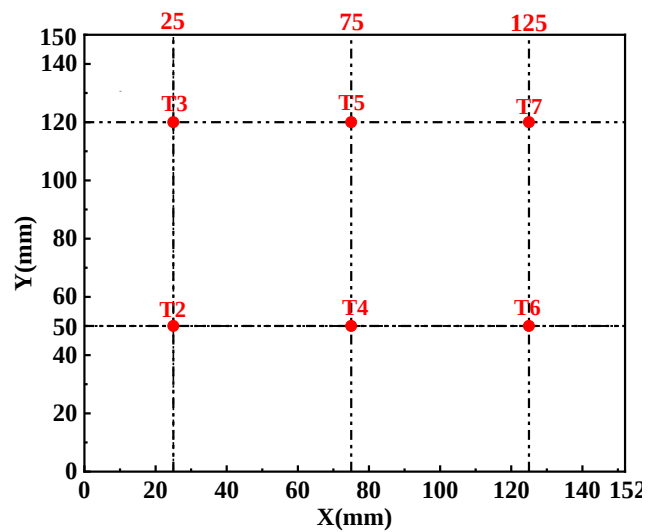
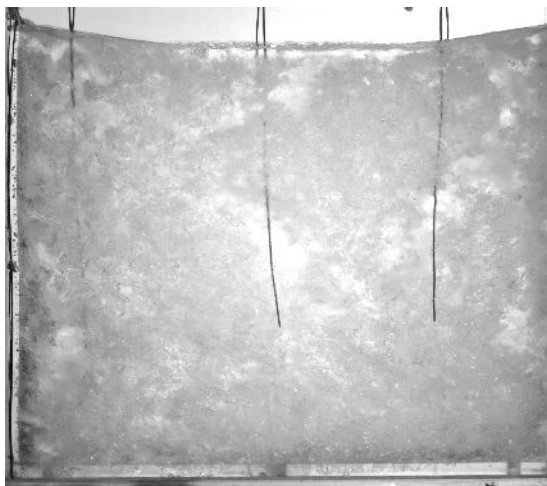


Figure 4.7. Emplacement des thermocouples dans le MCP

4.1.2.4 Système d'acquisition des images

La visualisation de l'interface solide-liquide est réalisée par une caméra type « WX100 » de haute résolution (2048 X 2048 pixels) présentée dans la figure 4.8. Cette caméra est munie d'un objectif type « Sigma Macro » de focale 105 mm qui est illustré dans la figure 4.9. Des détails techniques sur la caméra et l'objectif sont présentés dans l'annexe 3. La caméra et l'objectif sont placés sur un trépied type « Monfrotto MTO055XPRO » muni d'une rotule « Micro 410 » comme le montre la figure 4.10. Des spots LED sont utilisés pour l'éclairage lors de l'acquisition des images (figures 4.1 et 4.2).

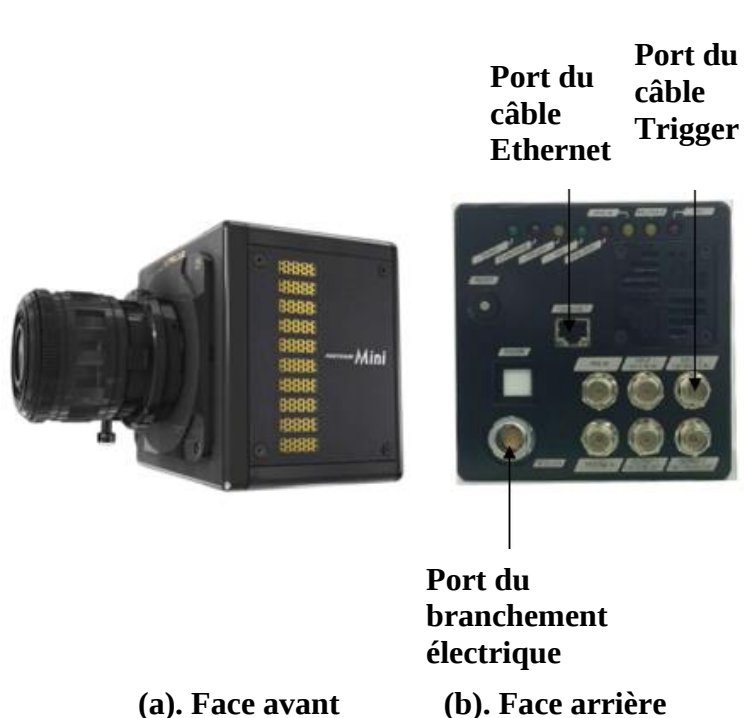


Figure 4.8. Caméra WX100



Figure 4.9. Objectif
Sigma Macro 105 mm F2,8

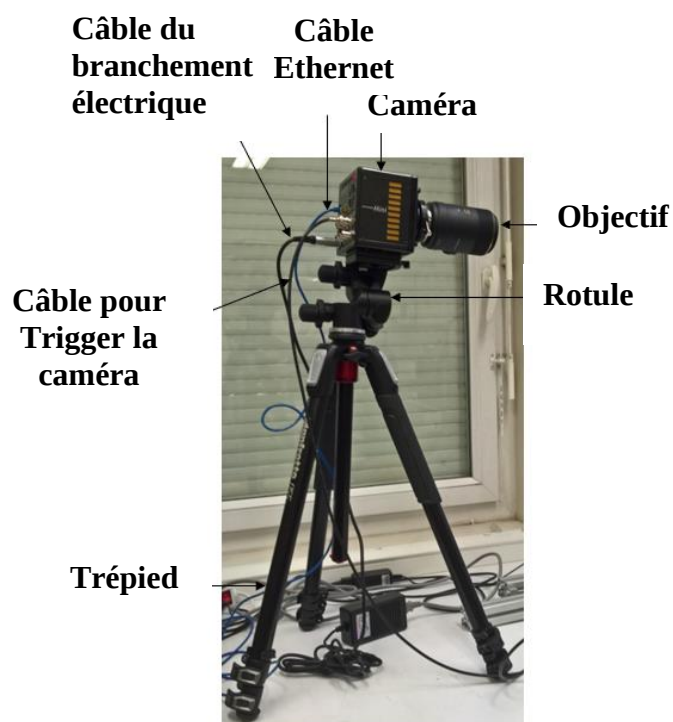


Figure 4.10. Système d'acquisition des images

4.1.2.5 Système d'acquisition

Le système d'acquisition est constitué des modules type National Instrument connectés à un châssis Compact DAQ type cDAQ-9174 (figure 4.11). Les thermocouples sont connectés à des modules d'entrée analogique température type NI 9211. Le fluxmètre est relié à un module d'entrée analogique type NI 9205. Un module de sortie analogique type 9263 est utilisé pour trigger la caméra par l'envoi d'un signal TTL d'une durée de 20 ms. Le système du chauffage est commandé par le module NI 9263 qui mesure la tension de commande du générateur et par le module NI 9205 qui mesure la tension délivrée par le générateur. Des détails techniques sur les modules NI figurent dans l'annexe 3.

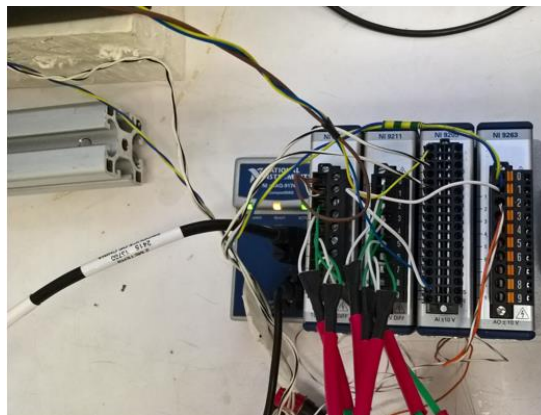


Figure 4.11. Modules NI

4.1.2.6 Programmes de pilotage

➤ Pilotage de la caméra par le logiciel PFV

La caméra WX100 est liée à un ordinateur par un câble Ethernet comme le montre les figures 4.2 et 4.10. Elle est pilotée par le logiciel Photron Fastcam Viewer PFV dont l'interface est illustrée dans la figure 4.12. Le principe du pilotage repose en première étape à la calibration de la caméra qui est en mode « live » en sélectionnant à partir de l'interface du PFV les paramètres de commande englobant la résolution, la vitesse et le mode Trigger. Le mode Trigger utilisé au cours des expériences dans ce chapitre correspond au mode rafale égale à 1. Ensuite, l'enregistrement est activé comme le montre la figure 4.13. La caméra prend une image à chaque signal TTL du programme Lab VIEW qui sera présenté dans le paragraphe suivant. Une fois l'acquisition des images est finalisée, le programme PFV permet de sélectionner la partie de l'acquisition à sauvegarder sous format image TIFF et vidéo AVI et de définir la vitesse de lecture des vidéos.



Figure 4.12. Interface du logiciel PFV en mode LIVE

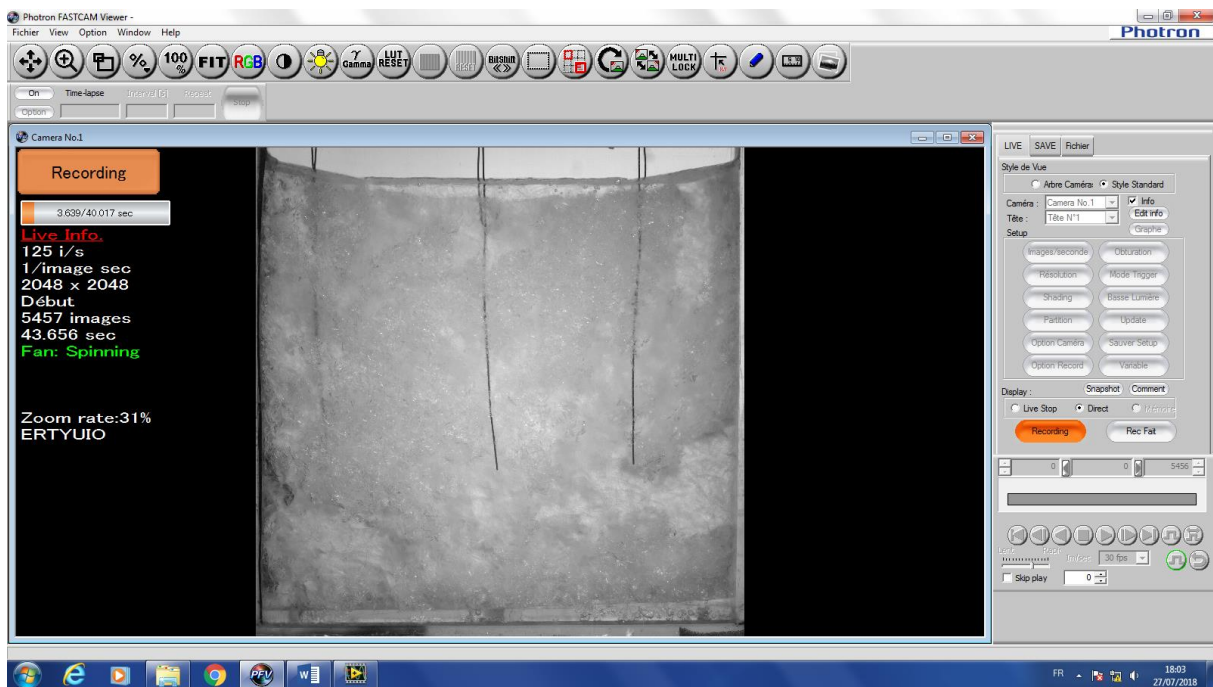


Figure 4.13. Interface du logiciel PFV au cours d'enregistrement

➤ Pilotage du dispositif expérimental par un programme Lab VIEW

On a développé un programme LabVIEW pour piloter le dispositif FISOMP. Ce programme permet de contrôler le système du chauffage, de réaliser l'acquisition des températures et des flux de chaleur. Il permet également de trigger périodiquement la caméra, de contrôler la

sécurité de la manipulation et de sauvegarder les résultats. Les différentes fonctionnalités du ce programme sont présentées dans l'annexe 3.

4.2 Exploitation des mesures

4.2.1 Détermination de la fraction volumique liquide

Les images illustrant l'évolution de l'interface solide-liquide au cours de la fusion sont exploitées pour déterminer l'évolution instantanée de la fraction volumique liquide du MCP définie par le rapport entre le volume du MCP liquide et le volume total du MCP. Ceci est réalisé à l'aide d'un programme Matlab qui convertit l'image couleur obtenu par la caméra WX100 en une image binaire. Cette image binaire consiste à une matrice bidimensionnelle dans laquelle les pixels noirs, associés à la phase solide, correspondent à une valeur égale à 0 alors que les pixels blancs correspondent à une valeur 1. La fraction volumique liquide est obtenue par le biais de l'équation (4.1) où NP_1 et NP_t présentent respectivement le nombre de pixels avec une valeur 1 et le nombre de pixels totaux de l'image.

$$f_l = \frac{NP_1}{NP_t} \quad (4.1)$$

4.2.2 Etude du stockage de chaleur

4.2.2.1 Chaleur sensible stockée à l'état solide

La chaleur stockée sous forme sensible par le MCP à l'état solide à un instant t est régie par les équations (4.2) et (4.3).

$$Q_{\text{sensible},s}(t) = \int_{V_s(t)} \rho_s C_{p,s} (T_{\text{moy},s}(t) - T_i) dV_s \quad (4.2)$$

$$Q_{\text{sensible},s}(t) = \rho_s C_{p,s} (T_{\text{moy},s}(t) - T_i) V_s(t) \quad (4.3)$$

$$T_{\text{moy},s}(t) = \frac{1}{n_s(t)} \sum_{k=2}^{n_s(t)} T_k \quad (4.4)$$

T_i présente la température initiale du MCP à l'état solide. $T_{\text{moy},s}(t)$, donnée par l'équation (4.4), est la température moyenne du MCP solide à l'instant t . $n_s(t)$ est le nombre des thermocouples placés dans la phase solide.

$V_s(t)$, décrit par l'équation (4.5), est le volume du MCP à l'état solide à l'instant t où m_{MCP} désigne la masse du MCP.

$$V_s(t) = (1 - f_l)V_i = (1 - f_l) \frac{m_{MCP}}{\rho_s} \quad (4.5)$$

4.2.2.2 Chaleur sensible stockée à l'état liquide

La chaleur stockée sous forme sensible par le MCP à l'état liquide à un instant t est régie par les équations (4.6) et (4.7).

$$Q_{sensible,l}(t) = \int_{V_l(t)} \rho_l C_{p,l} (T_{moy,l}(t) - T_{S-L}) dV_l \quad (4.6)$$

$$Q_{sensible,l}(t) = \rho_l C_{p,l} (T_{moy,l}(t) - T_{S-L}) V_l(t) \quad (4.7)$$

$$T_{moy,l}(t) = \frac{1}{n_l(t)} \sum_{k=2}^{n_l(t)} T_k \quad (4.8)$$

T_{s-l} présente la température de fusion du MCP. $T_{moy,l}(t)$, donnée par l'équation (4.8), est la température moyenne du MCP liquide à l'instant t . $n_l(t)$ est le nombre des thermocouples placés dans la phase liquide .

$V_l(t)$, décrit par l'équation (4.9), est le volume du MCP à l'état liquide à l'instant t .

$$V_l(t) = f_l \frac{m_{MCP}}{\rho_l} \quad (4.9)$$

La chaleur totale stockée dans le MCP sous forme sensible est donnée par l'équation (4.10)

$$Q_{sensible}(t) = Q_{sensible,s}(t) + Q_{sensible,l}(t) \quad (4.10)$$

4.2.2.3 Chaleur latente stockée

La chaleur stockée par voie latente dans le MCP à un instant t est donnée par l'équation (4.11) où ΔH_{s-L} désigne la chaleur latente de fusion.

$$Q_{latente}(t) = f_l m_{MCP} \Delta H_{s-L} \quad (4.11)$$

4.2.2.4 Chaleur totale stockée

La chaleur totale stockée dans le MCP à un instant t est donnée par l'équation (4.12).

$$Q_{\text{totale,stockée}}(t) = Q_{\text{sensible}}(t) + Q_{\text{latente}}(t) \quad (4.12)$$

4.2.3 Détermination du coefficient global de transfert de chaleur

Le coefficient « global » moyen de transfert de chaleur sur la paroi gauche chauffée de l'enceinte rectangulaire peut être « approximé » par l'équation (4.13). Avec :

A_{par} est la surface de la paroi gauche chauffée qui correspond à la surface de la résistance chauffante.

T_{par} est la température moyenne de la paroi gauche. Expérimentalement, cette température est déterminée par le thermocouple intégré dans le fluxmètre. $T_{\text{S-L}}$ est la température de l'interface solide -liquide qui est égale à la température de fusion du MCP. t désigne le temps.

$$\bar{h}(t) = \frac{Q_{\text{totale,stockée}}(t)}{A_{\text{par}}(T_{\text{par}} - T_{\text{S-L}})t} \quad (4.13)$$

Le nombre de Nusselt moyen est donné par l'équation (4.14) où H présente la hauteur de la cavité rectangulaire. Il sera évalué afin d'analyser les phénomènes du transfert de chaleur au cours de la fusion d'un MCP et de les comparer à ceux obtenus à partir de l'analyse expérimentale de la forme de l'interface solide -liquide.

$$\overline{\text{Nu}}(t) = \frac{\bar{h}(t)H}{\lambda_1} \quad (4.14)$$

4.3 Etude expérimentale de la fusion de RT27

Pour cette étude nous avons introduit dans la cavité rectangulaire de la plateforme expérimentale « FISOMP » 212 g de RT27 et avons positionné des thermocouples en deux rangées comme le montre la figure 4.7. Les tableaux 4.1 et 4.2 résument respectivement les paramètres du système de chauffage et de l'acquisition des images utilisés dans cette étude.

Condition aux limites sur la paroi gauche	Mode du démarrage du chauffage	ΔT seuil	P	t_e
-	-	°C	W.m^{-2}	s
Flux imposé	Températures uniformes	1	1264	5

Tableau 4.1. Paramètres du système du chauffage

Résolution (Pixels)	Grossissement	$t_{\text{caméra}}$ (s)	N_{images}
2048-2048	1/10	120	270

Tableau 4.2. Paramètres de l'acquisition des images

4.3.1 Evolution de l'interface solide liquide

La figure 4.14 illustre l'évolution de l'interface solide -liquide de la paraffine RT27 dans les premiers instants de la fusion ($t \leq 2 \text{ min}$). On observe la formation d'une fine couche du MCP liquide parallèle à la paroi chaude. Ceci révèle qu'à ce stade le transfert de chaleur s'effectue par mode conductif **(I)** car le mouvement du MCP est freiné par les forces visqueuses.

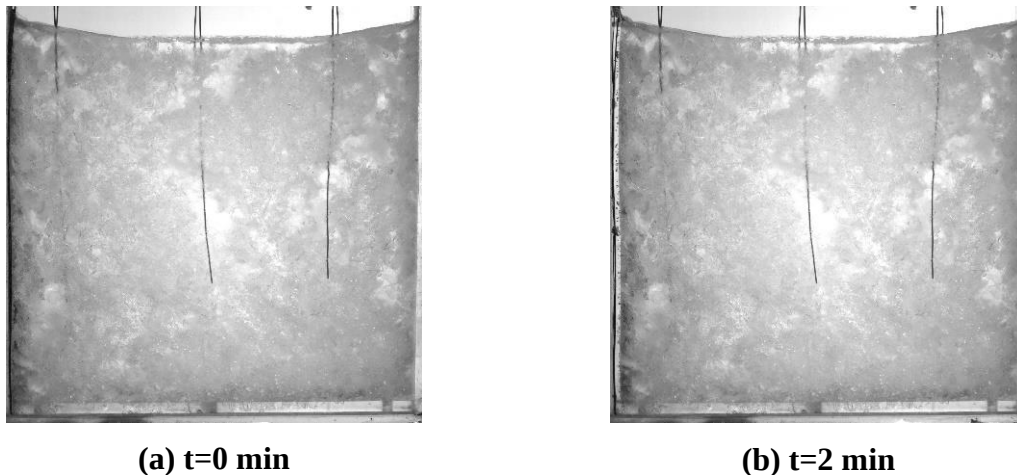


Figure 4.14. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27
(Régime I : Conduction)

Ensuite, pour $2 \text{ min} < t \leq 6 \text{ min}$, on remarque à partir de la figure 4.15 que la largeur de la phase liquide augmente. Dans cas, la poussée d'Archimède devient prépondérante par rapport aux forces visqueuses. Ce qui déclenche la convection naturelle dans la partie supérieure de l'enceinte rectangulaire ainsi que le mouvement ascendant de MCP liquide. Le développement de ces courants convectifs engendre une inclinaison de l'interface solide -liquide qui prend une forme oblique dans la zone supérieure de la cavité. En outre, la figure 4.15 montre que le front de fusion demeure parallèle à la paroi chaude dans la partie inférieure de l'enceinte rectangulaire. Ce résultat montre que le transfert de chaleur s'opère uniquement par conduction dans cette région. On conclut que le transfert de chaleur dans le MCP est contrôlé à ce stade de l'expérience par la conduction et la convection naturelle ce qui correspond au régime mixte du transfert de chaleur **(II)**.

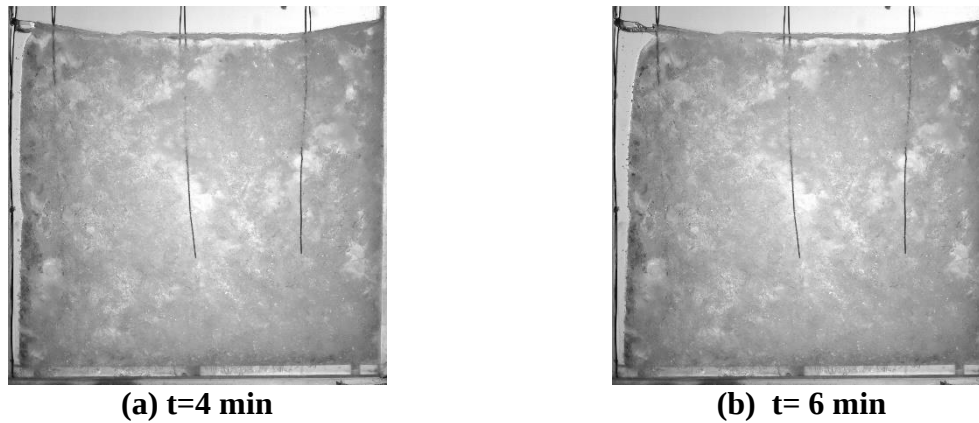


Figure 4.15. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27
(Régime II : Conduction -Convection naturelle)

Pour $6 \text{ min} < t < 32 \text{ min}$, la figure 4.16 révèle une augmentation de la largeur du MCP liquide qui induit une augmentation de la poussée d'Archimède. Ceci entraîne une accentuation du transfert de chaleur par convection naturelle dans le MCP qui se traduit par le développement des courants convectifs dans les parties inférieure et supérieure de l'enceinte rectangulaire. C'est pourquoi, on constate que le front de fusion présente une forme oblique dans toute la cavité et que sa courbure augmente au fur et à mesure que la fusion progresse. On déduit qu'à ce stage, la convection naturelle est le régime du transfert de chaleur dominant (III).

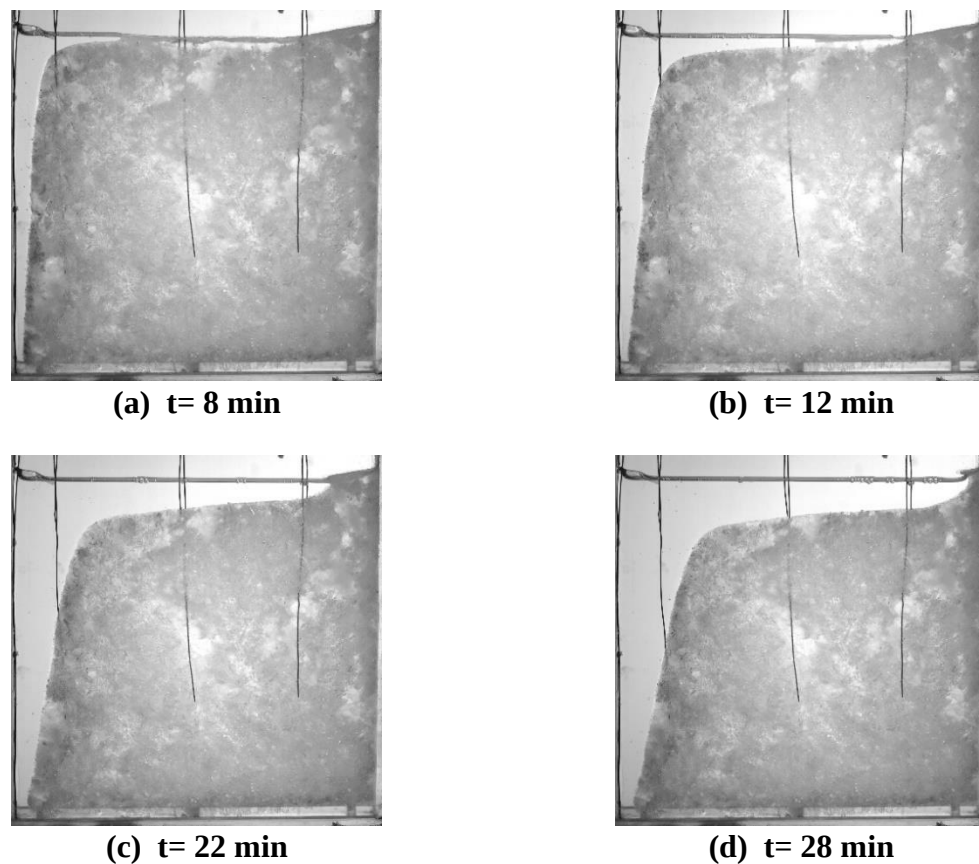


Figure 4.16. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27
(Régime III : Convection naturelle)

Enfin, la figure 4.17.(a) montre qu'à $t=32$ min, le front de fusion atteint la partie supérieure de la paroi droite de l'enceinte rectangulaire en gardant sa forme oblique dans la partie inférieure. Au fur et à mesure que le MCP fond ($t \geq 32$ min), l'interface solide-liquide s'incline (figures 4.17.(b) – 4.17 (h)) jusqu'à ce que le MCP devienne totalement liquide à $t=482$ min (figure 4.17.(i)). Ce régime correspond à un transfert de chaleur par convection naturelle (IV). Il dure 93% du temps total de la fusion du MCP.

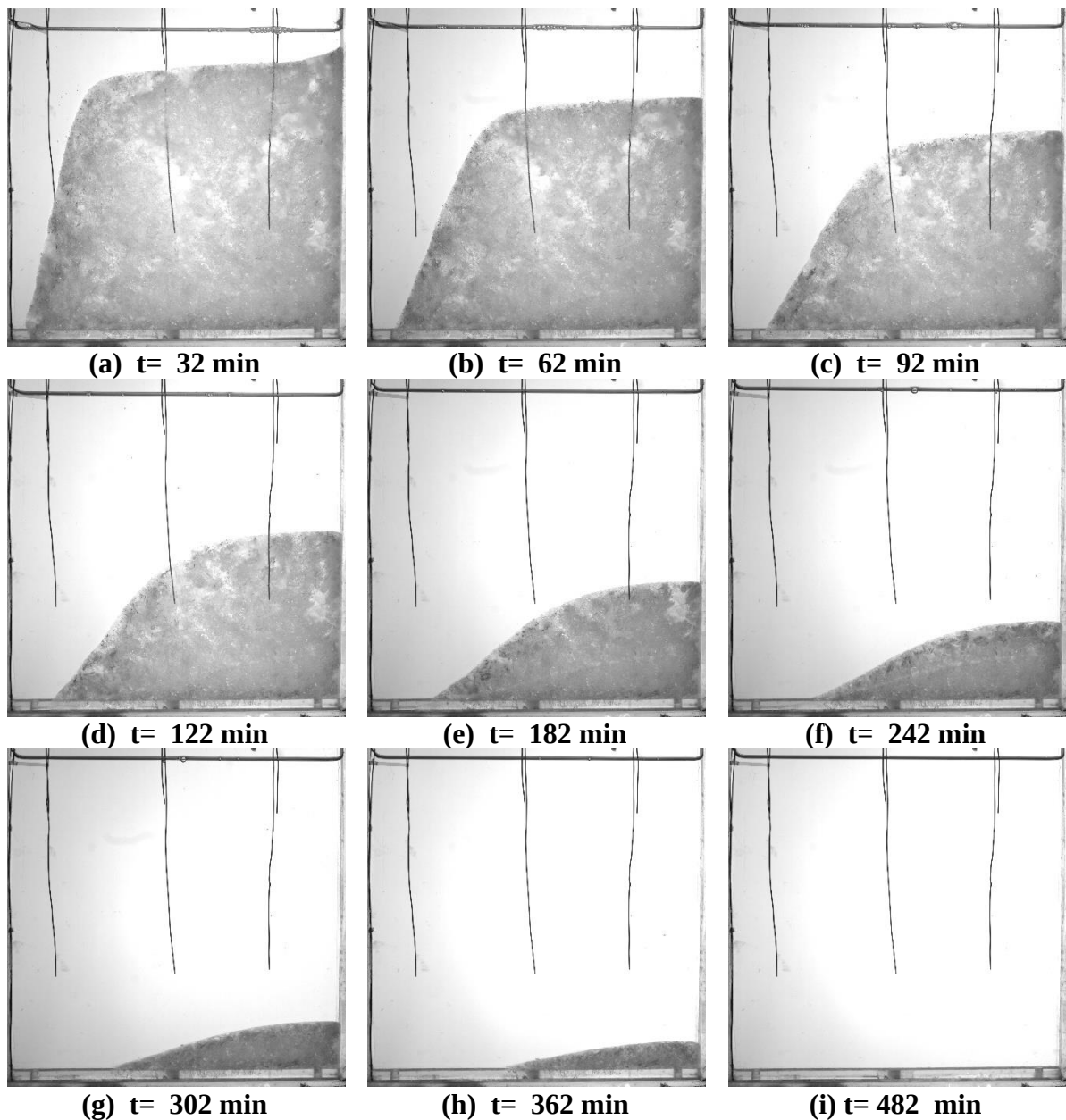


Figure 4.17. Evolution de l'interface solide liquide au cours de la fusion de RT27
(Régime IV : Convection naturelle)

En guise de conclusion, la fusion de RT27 pourrait être caractérisée par quatre régimes successifs de transfert de chaleur qui sont la conduction (I), le régime mixte (II), la convection naturelle (III) et (IV).

4.3.2 Distribution de la température au sein de RT27

Les figures 4.18 rappelle les positions des thermocouples dans la cavité rectangulaire remplie de RT27. La figure 4.19 illustre l'évolution des températures (T2-7) au cours la fusion.

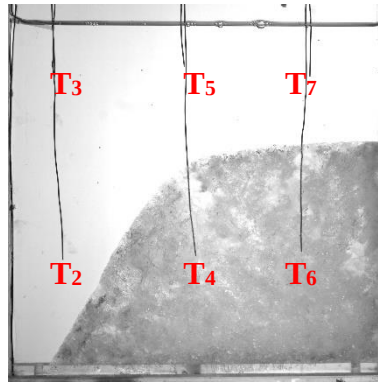


Figure 4.18. Positions des thermocouples dans RT27

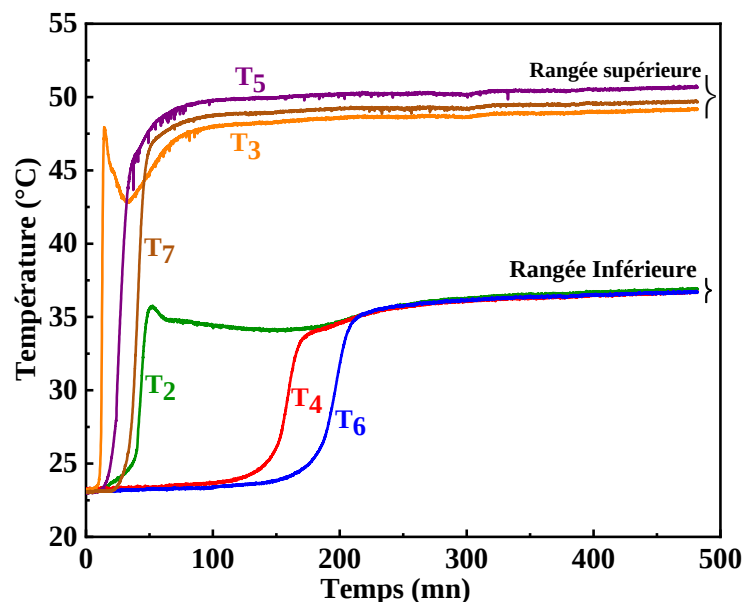


Figure 4.19. Evolution de la température au sein de RT27 au cours de la fusion

D'après la figure 4.19, le MCP se trouve initialement à une température constante de 23°C. On constate que les températures des « rangées » inférieures et supérieures augmentent légèrement au début du chauffage mais restent identiques jusqu'à $t = 8$ min (**figure 4.20**). Ceci correspond au transfert de chaleur par **conduction**. A partir de $t = 8$ min, on constate que les températures augmentent plus rapidement. Ceci est dû principalement au développement des courants convectifs dans le MCP-liquide. La comparaison entre les résultats des deux rangées révèle également que les températures de la rangée supérieure augmentent plus rapidement que celles de la rangée inférieure jusqu'à $t = 62$ min (**figure 4.20**). On conclut que l'intensité de la convection naturelle dans la zone supérieure du MCP est plus élevée que dans la zone inférieure.

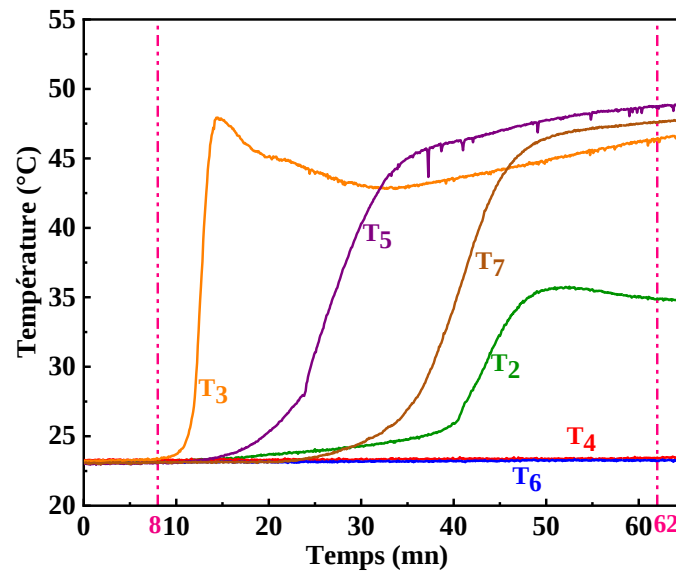


Figure 4.20. Evolution de la température de RT27 au cours de la fusion jusqu'à $t = 62$ min

A partir de $t = 62$ min jusqu'à $t = 242$ min (**figure 4.21**), on constate que les températures ($T_{3,5,7}$) deviennent quasi-uniformes et évoluent lentement par rapport à ($T_{2,4,6}$). Ce résultat prouve que la convection naturelle dans la partie inférieure est plus intense que dans la partie supérieure. Ceci correspond au régime **IV** du transfert de chaleur qui survient lorsque le front de fusion atteint la paroi « droite » de l'enceinte. Pour expliquer le résultat de ce régime, une surface fictive séparant les deux régions ayant une intensité de convection naturelle différente et contenant le point pic solide est présentée dans la figure 4.22. En effet, au cours de la fusion, le MCP liquide chaud situé au-dessous de la surface fictive (région inférieure : figure 4.22) monte jusqu'à cette surface puis dévie à droite et se heurte à l'interface solide-liquide qui présente la source froide du transfert de chaleur. Ceci génère des courants convectifs. Concernant le MCP chaud situé au-dessus de la surface fictive (région supérieure : figure 4.22), il monte jusqu'au haut puis dévie à droite. Cependant, comme cette région est dépourvue de l'interface solide-liquide, les courants convectifs générés dans cette zone sont moins intenses que ceux de la partie située au-dessous de la surface fictive. Ce qui explique l'évolution lente des températures mesurées par les thermocouples ($T_{3,5,7}$) par rapport à celles des températures des thermocouples ($T_{2,4,6}$) de $t = 62$ min à $t = 242$ min. Au cours de ce régime **IV** de transfert de chaleur, la surface fictive descend au fur et à mesure que le MCP fond et le domaine du MCP caractérisé par une faible convection naturelle augmente.

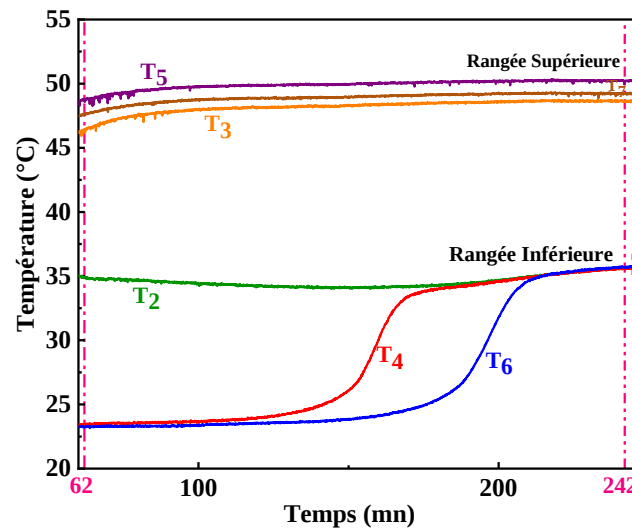


Figure 4.21. Evolution de la température de RT27 de $t=62$ min à $t= 242$ min

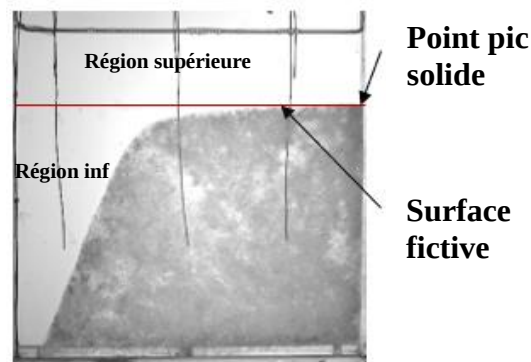


Figure 4.22. Surface fictive à $t =62$ min

A partir de $t=242$ min jusqu'à $t =482$ min (**figure 4.23**), on note que les températures de la rangée inférieure et supérieure deviennent quasi-uniformes. Ce résultat s'explique par le fait qu'à ce stade les six thermocouples sont situés au -dessus de la surface fictive (**figure 4.24**) qui correspond à une zone de faible convection naturelle.

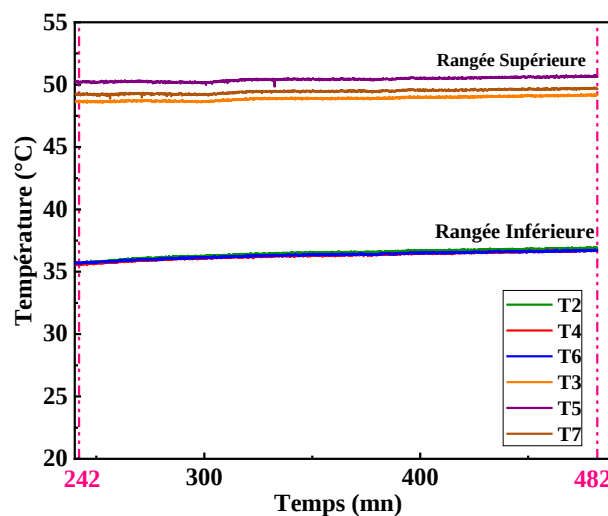


Figure 4.23. Evolution de la température de $t =242$ min à $t =482$ min

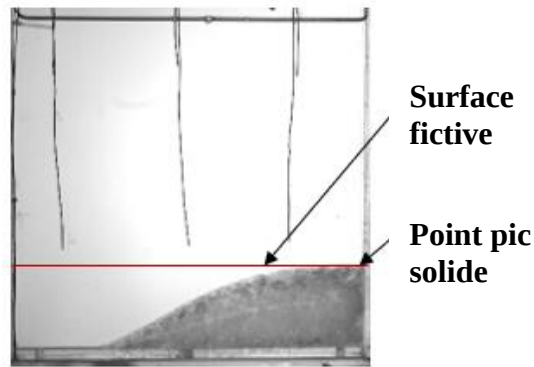


Figure 4.24. Surface fictive à $t=242$ min

Il ressort de ce qui précède que le transfert de chaleur par convection naturelle au cours de la fusion se caractérise par deux régimes (régimes III et IV présentés dans 4.3.1) dont la différence porte sur l'intensité de la convection naturelle. Le régime III se distingue par une intensité de courants convectifs plus élevée dans la partie supérieure que dans la partie inférieure. Le régime IV se déclenche dès que le front de fusion atteint la paroi droite de la cavité. Il est marqué par une zone inférieure dans laquelle le transfert convectif devient plus intense que la région supérieure. Au cours de ce régime, l'intensité de la convection naturelle diminue au fur et à mesure que le MCP devient liquide.

4.3.3 Evolution de la fraction liquide du MCP au cours de la fusion

La figure 4.25 présente un exemple des images binaires obtenues par le programme Matlab et utilisées pour le calcul de la fraction liquide. La figure 4.26 illustre l'évolution de la fraction liquide de RT27 en fonction du temps. Les résultats décèlent que la fraction liquide augmente linéairement avec le temps. On constate que à $t=32$ min, 25% de la paraffine est fondue. A partir de $t=32$ min, la vitesse de fusion diminue. Ceci est lié à l'intensité de la convection naturelle dans le MCP liquide. IL ressort de ce qui précède que la cinétique de la fusion est fortement affectée par l'intensité de la convection naturelle.

La paraffine RT27 est totalement fondue à $t=482$ min ce qui correspond à une fraction liquide égale à 1. Ceci permet de conclure que le temps requis pour le stockage de chaleur par chaleur latente dans 212 g de RT27 est 482 min. On conclut que la fusion de la paraffine pure est un phénomène relativement lent.

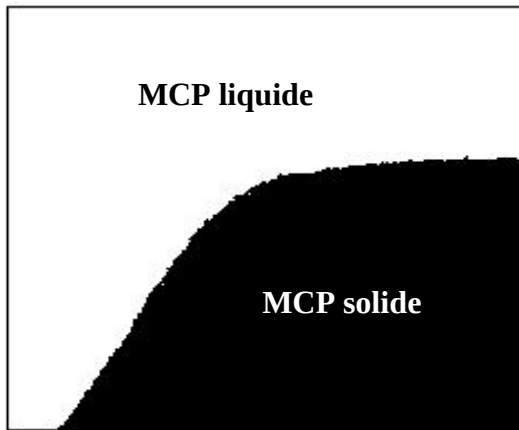


Figure 4.25. Image binaire à $t=92$ min

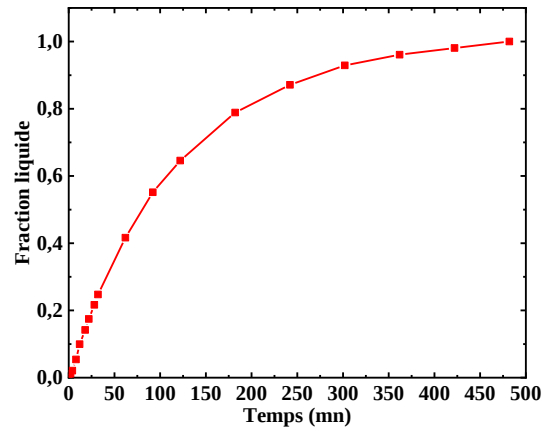


Figure 4.26. Evolution de la fraction liquide de RT27 en fonction du temps

4.3.4 Etude du stockage de chaleur

La figure 4.27 présente l'évolution de la chaleur sensible, latente et totale stockée dans la paraffine RT27. La chaleur latente stockée est supérieure à celle stockée par voie sensible. Elle présente 80% à 98% de la chaleur totale stockée. Concernant la chaleur stockée sous forme sensible, on remarque qu'elle augmente jusqu'à atteindre 5,14 kJ à $t=122$ min. Puis, elle se stabilise jusqu'à $t = 482$ min où elle atteint 7 kJ. Ce comportement s'explique par la légère variation de la température moyenne du MCP liquide qui est de $2,8^{\circ}\text{C}$.

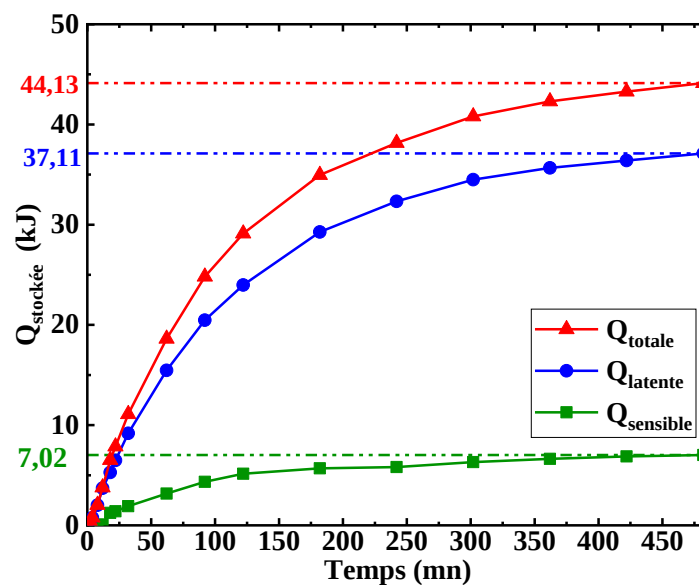


Figure 4.27. Evolution de la chaleur stockée dans 212 g de RT27 en fonction du temps

Le tableau 4.3 présente les résultats associés à la chaleur totale stockée dans 212 g de RT27. La quantité de chaleur totale stockée pendant 8 heures est 44 kJ. La puissance du stockage est évaluée à 1,53 W avec une densité de 1017,29 W/m². Les déperditions thermiques au niveau des parois latérales du bac contenant le MCP ont été évaluées à 246,71 W/m². L'exploitation de ces résultats, tableau 4.4, permet de conclure que 1 kg de paraffine RT27 chauffée à une densité de 1264 W/m² dans une enceinte rectangulaire stocke 208,16 KJ/kg pendant 24 heures avec une puissance de 8,65 W. Le coût de 1 kg de RT27 vaut 5,95 euros.

m	Q_{latente}	Q_{sensible}	Q_{totale}	t	P	φ
kg	kJ	kJ	kJ	h	W	W.m ⁻²
0,212	37,11	7	44,13	8	1,53	1017,29

Tableau 4.3. Caractéristiques du stockage de chaleur dans une masse de 0,212 kg de RT27

m	Q_{totale}	t	P	Prix
kg	kJ	h	W	Euros
1	208,16	24	8,65	5,95

Tableau 4.4. Caractéristiques du stockage de chaleur dans une masse de 1 kg de RT27

4.3.5 Evolution du nombre de Nusselt moyen

La figure 4.28 illustre la variation du nombre de Nusselt « moyen » en fonction du temps qui reflète les mécanismes de transfert de chaleur intervenant lors de la fusion de RT27. Les résultats montrent qu'à partir d'une valeur élevée, le nombre de Nusselt diminue rapidement au cours du régime conductif. L'amplitude élevée du nombre de Nusselt observée au démarrage de la fusion est accordée à la faible résistance thermique de la mince couche du MCP liquide au voisinage de la résistance chauffante. A partir de t = 4 min, on constate que le nombre de Nusselt augmente jusqu'à t=32 min ce qui annonce le développement des courants convectifs dans le MCP liquide. La convection naturelle devient donc dominante (régime III). A partir de t =32 min, le nombre de Nusselt diminue au cours de la fusion du MCP. Ceci prouve qu'à cette phase l'intensité de la convection naturelle diminue à mesure que le volume du MCP liquide augmente (régime IV).

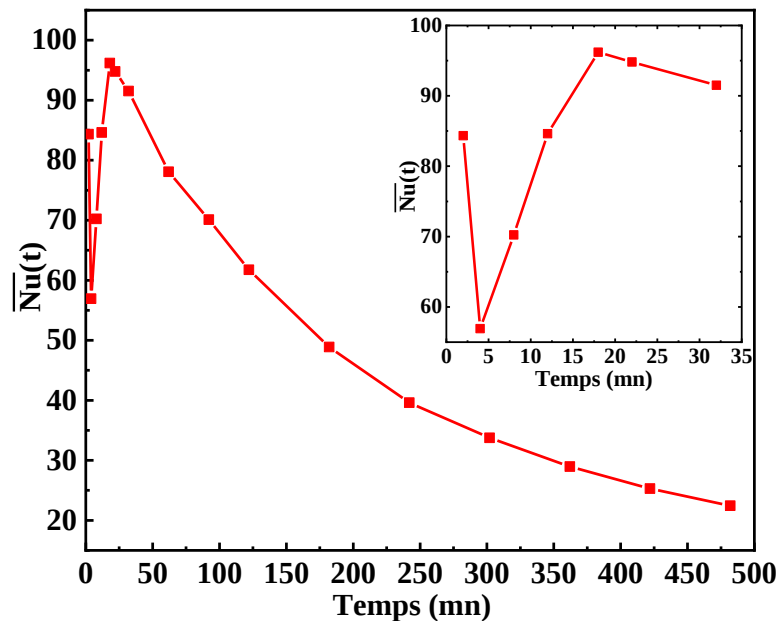


Figure 4.28. Evolution de nombre de Nusselt moyen au cours de la fusion de RT27

Conclusion

Ce chapitre porte sur la fusion de la paraffine RT27 dans une enceinte rectangulaire. Une description d'une nouvelle plateforme expérimentale a été décrite. La visualisation de l'interface solide -liquide et les mesures de température ont mis en évidence les régimes de transfert de chaleur et de masse au cours de la fusion. La fraction liquide en fonction du temps a prouvé que la vitesse de la fusion est fortement liée à l'intensité de la convection. Le nombre de Nusselt « moyen » en fonction du temps a confirmé les régimes du transfert de chaleur identifiés dans la première partie du chapitre.

Références

- [1] [https:// european-accreditation.org](https://european-accreditation.org)

Chapitre 5 :
Caractérisation thermophysique des
composites mousses métalliques / paraffines

Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation thermophysique des mousses métalliques / paraffines. Le taux d'imprégnation des composites a été évalué ainsi que les conductivités et les diffusivités thermiques à l'état solide. Les masses volumiques et les chaleurs spécifiques à l'état solide ont été également déterminées.

5.1 Caractérisation structurale des mousses métalliques

Des observations microscopiques des mousses d'aluminium et de nickel ($d_p = 2,3$ mm) ont été réalisées au laboratoire LISA (UPEC). Le dispositif expérimental utilisé est une loupe dont le grossissement varie entre 0,8 et 10. Un système de réglage de l'intensité lumineuse est utilisé pour ajuster la luminosité. Les figures 5.1 et 5.2 présentent les résultats obtenus. On remarque que les mousses d'aluminium et de nickel sont caractérisées par des cellules à pores ouverts. On constate également que les cellules ne sont pas homogènes en taille et en forme. L'analyse de ces figures par le biais du logiciel « Microvisions Instrument » est réalisée afin de déterminer les diamètres des pores et des ligaments. Les caractéristiques structurales sont mesurées (figures 5.1 et 5.2). Les valeurs moyennes des mesures sont retenues et résumées dans le tableau 5.1.

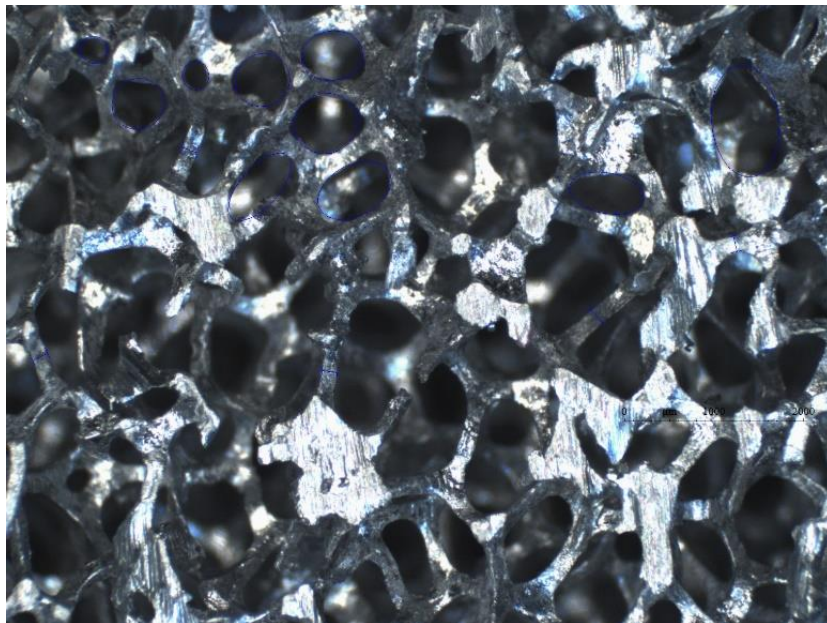


Figure 5.1. Mousse d'Aluminium

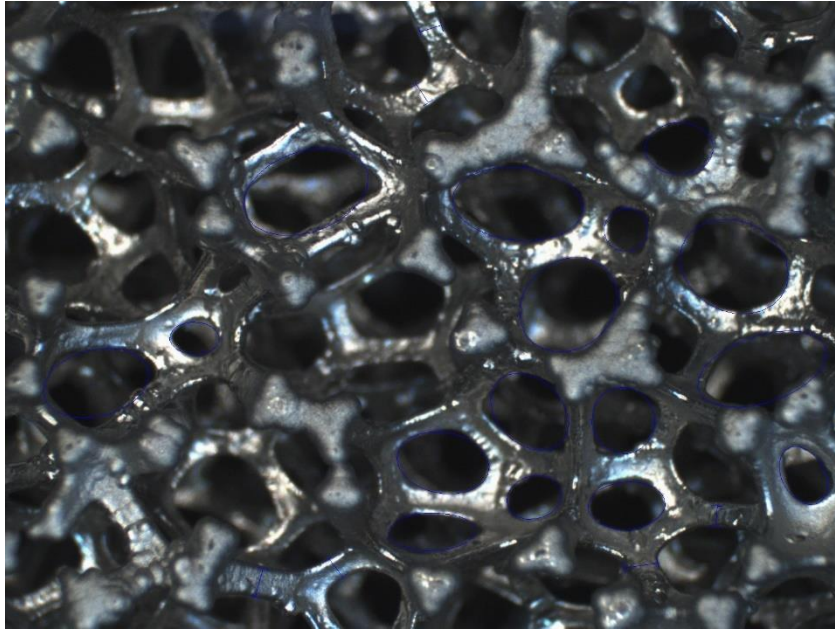


Figure 5.2. Mousse de Nickel ($d_p=2,3$ mm)

L'analyse des résultats du tableau 5.1 révèle une concordance entre le diamètre des pores de la mousse d'aluminium mesuré et celui indiqué par le fournisseur. En revanche, le diamètre des pores de la mousse de nickel est inférieur de 43,5% par rapport à celui du fournisseur RECEMAT. Cette différence peut être attribuée au choix de la section de la mousse analysée étant donné que la mousse de nickel n'est pas homogène en termes de taille des pores. Concernant les diamètres des ligaments, une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux de Calmidi [1] qui sont régis par l'équation (5.1) et qui utilisent les résultats des diamètres des pores expérimentaux est réalisée. Elle décèle que les diamètres des ligaments expérimentaux de la mousse d'aluminium et de nickel sont respectivement supérieurs de 0,108 mm et 0,290 mm aux valeurs théoriques. Cette différence peut être liée au caractère non homogène des mousses étudiées ainsi qu'à l'incertitude sur la porosité des mousses.

$$\frac{d_{\text{lig}}}{d_p} = 1,18 \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{3\pi}} \frac{1}{1 - e^{-(1-\varepsilon)/0,04}} \quad (5.1)$$

	d_p (mm)		d_{lig}	
	$d_{p,\text{exp}}$ (mm)	$d_{p,\text{fournisseur}}$ (mm)	$d_{\text{lig,exp}}$ (mm)	d_{lig} (mm) [1]
Aluminum	0,61	0,55	0,183	0,075
Nickel	1,3	2,3	0,442	0,152

Tableau 5.1. Caractéristiques structurales des mousses d'Aluminium et de Nickel

5.2 Taux d'imprégnation des composites mousses métalliques / RT

Les composites mousses métalliques /RT21, /RT27, /RT35HC ont été préparés par imprégnation sous vide selon le protocole décrit dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre 2. La figure 5.3 illustre un exemple des composites préparés.



(a) Mousse d'aluminium avant et après la préparation de Al / RT27



(b) Mousse de nickel ($d_p = 0,9\text{ mm}$) avant et après la préparation de Ni / RT27



(c) Mousse de nickel ($d_p = 2,3\text{ mm}$) avant et après la préparation de Ni / RT27

Figure 5.3. Composites mousses métalliques /RT27

Les tableaux 5.2, 5.3 et 5.4 présentent les taux d'imprégnation α des composites étudiés. On constate que le taux d'imprégnation varie entre 97,28% et 98,65%. Ce résultat révèle le succès du protocole d'imprégnation sous vide mené au laboratoire. La comparaison entre les résultats

des composites nickel ($d_p = 0,9\text{mm}$) /RT et nickel ($d_p = 2,3\text{ mm}$) /RT montre que la taille des pores des mousses de nickel n’a pas d’effet sur le taux d’imprégnation des échantillons.

	ε (%)	d_p (mm)	α (%)
Al /RT21	93	0,55	98,55 (0,64)
Ni / RT21	95,2	0,9	97,39 (0,76)
Ni / RT21	95	2,3	97,53 (0,77)

Tableau 5.2. Taux d’imprégnation des composites mousses métalliques / RT21

	ε (%)	d_p (mm)	α (%)
Al /RT27	93	0,55	98,18 (0,65)
Ni / RT27	95,2	0,9	98,16 (0,73)
Ni / RT27	95	2,3	98,65 (0,75)

Tableau 5.3. Taux d’imprégnation des composites mousses métalliques / RT27

	ε (%)	d_p (mm)	α (%)
Al /RT35HC	93	0,55	97,76 (0,72)
Ni / RT35HC	95,2	0,9	97,28 (0,75)
Ni / RT35HC	95	2,3	97,87 (0,74)

Tableau 5.4. Taux d’imprégnation des composites mousses métalliques / RT35HC

5.3 Conductivités thermiques

5.3.1 Conductivités thermiques expérimentales

La détermination des conductivités et diffusivités thermiques des composites mousses métalliques/ RT s’est réalisée au moins trois fois successivement par « **hot disk** » afin d’assurer la répétabilité des mesures (tableau 5.5). Le résultat retenu est la moyenne des essais effectués. Un écart type associé à ces essais est calculé.

	P(mW)	t(s)
Al /RT	480	40
Ni (d=0,9 mm) /RT	280	40
Ni (d=2,3 mm) /RT	280	40

Tableau 5.5. Paramètres des mesures Hot disk

➤ **Effet des mousses métalliques : Intensification de la conductivité thermique**

Les résultats montrent que les incertitudes sur les mesures des conductivités thermiques des mousses métalliques /RT21 varient entre 0,74 % et 7 %, celles des mousses/RT27 varient entre 0,46 % et 4,7% tandis que celles des mousses imprégnées par RT35HC fluctuent entre 0,28% et 6 %. Ceci révèle une bonne répétabilité des mesures. Ces incertitudes sont en concordance avec l'incertitude du dispositif hot disk « TPS2500 » sur la conductivité thermique qui est 5% [2]. La figure 5.4 illustre les conductivités thermiques des composites Al / RT à l'état solide mesurées par le module isotrope. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.6 où I présente l'intensification de la conductivité thermique définie par l'équation (5.2). On remarque que l'intensification de la conductivité thermique des composites Al /RT21, Al /RT27 et Al /RT35HC vaut respectivement 751,4 %, 1923% et 925%.

$$I = \frac{\lambda - \lambda_{MCP}}{\lambda_{MCP}} \quad (5.2)$$

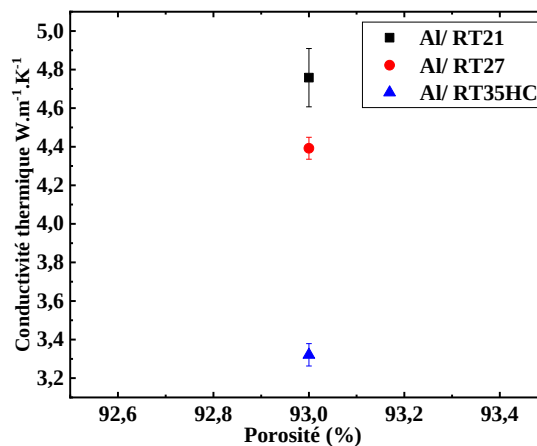


Figure 5.4. Conductivités thermiques des composites Al/ RT(module isotrope)

	ε	λ	I
	%	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	-
RT21		0,257 (0,001)	0
Al /RT21	93	4,758 (0,151)	17,514
RT27		0,217 (0,004)	0
Al /RT27	93	4,392 (0,057)	19,240
RT35HC		0,324(0,003)	0
Al /RT35HC	93	3,321(0,058)	9,250

Tableau 5.6. Conductivités thermiques des composites Al/ RT

La conductivité thermique des échantillons nickel/ RT sont illustrés dans la figure 5.5 et le tableau 5.7. D'après ces résultats, l'intensification de la conductivité thermique des composites Ni($d_p=0,9\text{mm}$)/RT21 et Ni($d_p=2,3\text{mm}$)/RT21 vaut respectivement 459,1% et 479,4%. Quant aux composites à base de Ni/RT35HC, on constate une intensification supérieure à 343,8%. Comme il a été démontré dans [3] et [4], le diamètre des pores n'a pas d'effet significatif sur la conductivité thermique des composites à base de mousses métalliques. On conclut que la conductivité thermique des composites mousses métalliques/ RT diminue en fonction de la porosité.

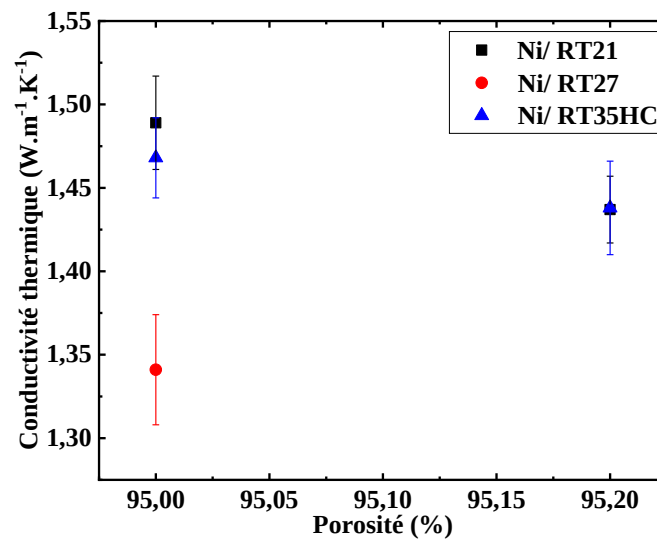


Figure 5.5. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT (module isotrope)

	ϵ (%)	λ	I
		$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-
RT21	-	0,257 (0,001)	0
Ni (0,9mm) /RT21	95,2	1,437 (0,02)	4,591
Ni(2,3mm) / RT21	95	1,489 (0,028)	4,794
RT35HC	-	0,324(0,003)	0
Ni (0,9mm) /RT35HC	95,2	1,438(0,028)	3,438
Ni(2,3mm) / RT35HC	95	1,468(0,024)	3,531

Tableau 5.7. Conductivités thermiques des composites Ni /RT21-35HC

A propos des composites Ni/RT27, le tableau 5.8 révèle que les conductivités thermiques de Ni ($d_p=0,9 \text{ mm}$)/RT27 et Ni($d_p=2,3\text{mm}$)/RT27 sont respectivement $1,664\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $1,341\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'intensification varie entre 666,8% pour les composites à base de nickel ($d_p=0,9\text{mm}$) et 517% pour les composites à base de Ni ($d_p=2,3\text{mm}$). Contrairement aux composites Ni /RT21, Ni/RT35HC, les résultats obtenus pour les composites Ni /RT27

montrent que la conductivité thermique des échantillons augmente avec la porosité. Ce résultat peut être attribué à la position de la sonde de mesure sur l'échantillon Ni ($d_p = 2,3$ mm) /RT27, il est possible que la sonde 8563 a été placée sur une section non représentative de la porosité totale de l'échantillon. Ceci engendre que la conductivité thermique mesurée de Ni ($d_p = 2,3$ mm) / RT27 est sous-estimée et elle est inférieure à celle de Ni ($d_p = 0,9$ mm) /RT27. Il est fortement recommandé de refaire les mesures en plaçant la sonde à différentes positions.

	ε (%)	λ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	I
RT27	-	0,217 (0,004)	0
Ni (0,9mm) /RT27	95,2	1,664 (0,007)	6,668
Ni(2,3mm) / RT27	95	1,341 (0,033)	5,1797

Tableau 5.8. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT27

➤ **Conductivités thermiques axiales et radiales des composites**

La figure 5.6, 5.7 et 5.8 présentent respectivement la conductivité thermique axiale et radiale des composites Al/ RT21, Al/ RT27 et Al/ RT35HC mesurées moyennant **le module anisotrope**. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.9. On constate que les composites Al/RT ont un faible écart entre les conductivités thermiques axiales et radiales. En effet, les conductivités thermiques axiales des échantillons Al / RT21, Al /RT27 et Al /RT35HC sont respectivement de $4,889 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $4,197 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $3,192 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ alors que leurs conductivités thermiques radiales sont $4,456 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $4,369 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $3,397 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

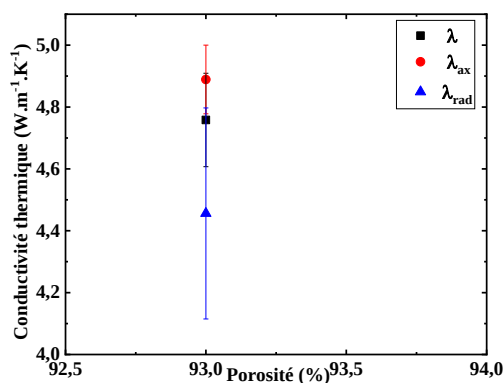


Figure 5.6. Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT21

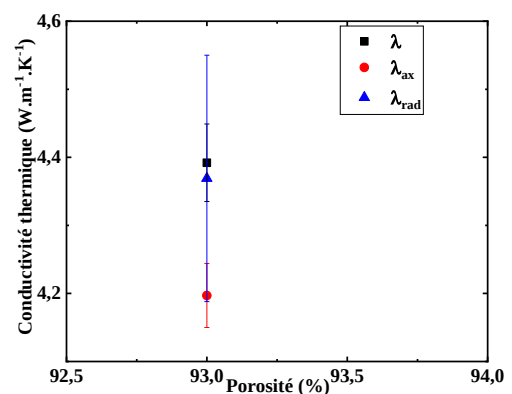
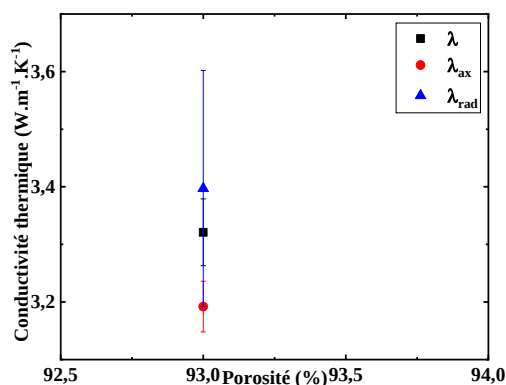


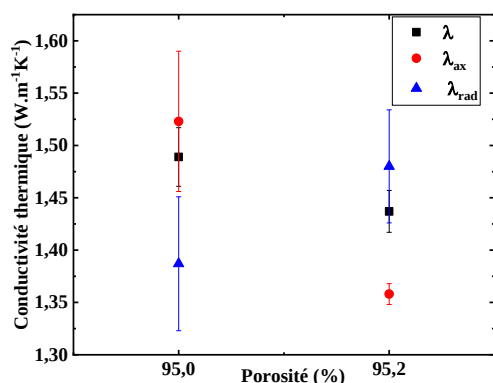
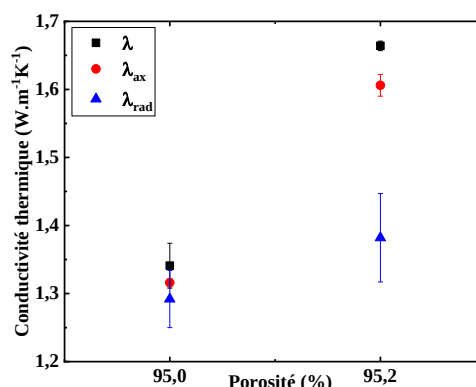
Figure 5.7. Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT27

**Figure 5.8.** Conductivités thermiques axiale et radiale de Al/ RT35HC

	ε	λ_{ax}	λ_{rad}
	%	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Al /RT21	93	4,889 (0,111)	4,456 (0,341)
Al /RT27	93	4,197 (0,047)	4,369 (0,181)
Al /RT35HC	93	3,192 (0,044)	3,397 (0,205)

Tableau 5.9. Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Al /RT

Les figures 5.9, 5.10 et 5.11 illustrent respectivement les conductivités thermiques axiales et radiales des composites Ni/ RT21, Ni/ RT27 et Ni/ RT35HC. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.10. On observe que les conductivités thermiques axiales des composites Ni ($d_p=0,9$ mm) / RT21, Ni ($d_p=0,9$ mm) / RT27 et Ni ($d_p=0,9$ mm) / RT35HC présentent respectivement une petite différence de $0,122 W.m^{-1}.K^{-1}$; $0,224 W.m^{-1}.K^{-1}$, $0,006 W.m^{-1}.K^{-1}$ par rapport à leurs conductivités radiales. Concernant les composites Ni ($d_p=2,3$ mm) /RT, on remarque à partir des figures 5.9, 5.10 et 5.11 que les conductivités thermiques axiales des composites Ni ($d_p=2,3$ mm) /RT21, Ni ($d_p=2,3$ mm) RT27 et Ni ($d_p=2,3$ mm) /RT35HC ont respectivement un écart de 9,8 % ; 1,8% ; 4,9% par rapport à leurs conductivités radiales.

**Figure 5.9.** Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Ni/ RT21**Figure 5.10.** Conductivités thermiques des composites Ni/ RT27

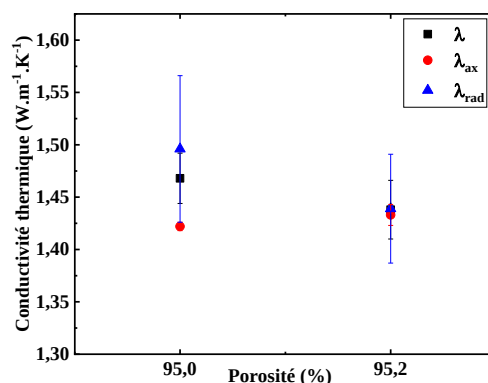


Figure 5.11. Conductivités thermiques des composites Ni/ RT35HC

	ϵ	λ_{ax}	λ_{rad}
	(%)	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Ni (0,9mm) /RT21	95,2	1,358 (0,010)	1,480 (0,054)
Ni(2,3mm) / RT21	95	1,523 (0,067)	1,387 (0,064)
Ni (0,9mm) /RT27	95,2	1,606 (0,016)	1,382 (0,065)
Ni(2,3mm) / RT27	95	1,316 (0,006)	1,292 (0,042)
Ni (0,9mm) /RT35HC	95,2	1,433 (0,01)	1,439 (0,052)
Ni(2,3mm) / RT35HC	95	1,422 (0,004)	1,496 (0,07)

Tableau 5.10. Conductivités thermiques axiales et radiales des composites Ni / RT

En guise de conclusion, les composites mousses métalliques /RT élaborés dans la présente étude sont isotropes.

5.3.2 Prédictions théoriques des conductivités thermiques

➤ Modèles théoriques des conductivités thermiques

Les conductivités thermiques effectives des composites mousses métalliques /RT sont calculées à l'aide des modèles théoriques de Bhattacharya [5], Dul'nev [6] et Singh [7] décrits respectivement par les équations (5.3) et (5.4) et (5.5) dans le tableau 5.11.

Modèles théoriques	Remarques
Bhattacharya [5]	
$\lambda = A(\epsilon\lambda_{MCP} + (1-\epsilon)\lambda_{m\acute{e}tal}) + \frac{(1-A)}{\frac{\epsilon}{\lambda_{MCP}} + \frac{1-\epsilon}{\lambda_{m\acute{e}tal}}}$	$A = 0,35$
(5.3)	

Dul'nev [6]

$$\lambda_e = \lambda_{\text{métal}} t^2 + \lambda_{\text{MCP}} (1-t)^2 + \frac{2t(1-t)\lambda_{\text{MCP}}\lambda_{\text{métal}}}{\lambda_{\text{métal}}(1-t) + \lambda_{\text{MCP}}t} \quad t = \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{1}{3} \cos^{-1}(2\varepsilon - 1) + \frac{4\pi}{3}\right)$$

(5.4)

Singh and Kasana [7]

$$\lambda = (\varepsilon\lambda_{\text{MCP}} + (1-\varepsilon)\lambda_{\text{métal}})^F + \left(\frac{1}{\frac{\varepsilon}{\lambda_{\text{MCP}}} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_{\text{métal}}}}\right)^{1-F} \quad 0 \leq F \leq 1$$

(5.5)

F présente la fraction du composite orientée dans une direction parallèle au flux de chaleur.

1-F désigne la fraction du composite orientée dans une direction perpendiculaire au flux de chaleur

$$F = 1,0647(0,3031 + 0,0623 \ln(\varepsilon \frac{\lambda_{\text{métal}}}{\lambda_{\text{MCP}}}))$$

Tableau 5.11. Modèles théoriques de la prédiction de la conductivité thermique des composites mousses métalliques /RT

➤ **Conductivités thermiques de Bhattacharya**

La comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et théoriques de Bhattacharya [5] des composites Al / RT est résumée dans le tableau 5.12. On remarque que les conductivités thermiques calculées de Al /RT21, Al/ RT27 et Al /RT35HC sont respectivement supérieures de 0,846 W.m⁻¹.K⁻¹ ; de 1,171 W.m⁻¹.K⁻¹ et de 2,352 W.m⁻¹.K⁻¹ à celles obtenues expérimentalement.

	ε (%)	λ_{exp} W.m ⁻¹ .K ⁻¹	$\lambda_{\text{Bhattacharya [5]}}$ W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Al /RT21	93	4,758 (0,151)	5,604 (0,031)
Al /RT27	93	4,392 (0,057)	5,563 (0,031)
Al /RT35HC	93	3,321 (0,058)	5,673 (0,031)

Tableau 5.12. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Bhattacharya des composites Al/ RT

Le tableau 5.13 présente une comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et théoriques de Bhattacharya [5] pour les composites à base de nickel. Les écarts entre λ_{exp} et $\lambda_{\text{Bhattacharya}}$ est de 0,36 W.m⁻¹.K⁻¹ ; 0,092W.m⁻¹.K⁻¹ ; 0,427W.m⁻¹.K⁻¹ respectivement pour les échantillons Ni (d_p=0,9 mm) /RT21, Ni (d_p=0,9 mm) /RT27 et Ni(d_p=0,9 mm) /RT35HC. Concernant les composites Ni (d_p=2,3mm)/ RT21, on note une différence de 0,371 W.m⁻¹.K⁻¹ entre λ_{exp} et $\lambda_{\text{Bhattacharya}}$.

	ε	λ_{exp}	$\lambda_{\text{Bhattacharya [5]}}$
	(%)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Ni (0,9mm) /RT21	95,2	1,437 (0,02)	1,797 (0,012)
Ni (0,9mm) /RT27	95,2	1,664 (0,007)	1,756 (0,012)
Ni (0,9mm) /RT35HC	95,2	1,438 (0,028)	1,865 (0,012)
Ni(2,3mm) / RT21	95	1,489 (0,028)	1,860 (0,013)
Ni(2,3mm) / RT27	95	1,341(0,033)	1,820 (0,013)
Ni(2,3mm) / RT35HC	95	1,468 (0,024)	1,929 (0,013)

Tableau 5.13. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Bhattacharya des composites Ni/ RT

On remarque que les conductivités théoriques de Bhattacharya sont surestimées de 17% à 70% pour les composites Al/ RT, de 5% à 35% pour les composites Ni /RT.

Les écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux sont expliqués par le fait que le modèle de Bhattacharya [5] ne tient pas compte des cavités d'air et de la convection naturelle au sein du composite [8].

➤ Conductivités thermiques de Dul'nev

Le tableau 5.14 résume la comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et théoriques de Dul'nev [6]. Les résultats décèlent que les conductivités calculées par le modèle de Dul'nev [6] des échantillons Al /RT21, Al /RT27 et Al /RT35HC sont respectivement 25,3%, 34,8 % et 81,6% plus élevées.

	ε	λ_{exp}	$\lambda_{\text{Dul'nev [6]}}$
	(%)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Al /RT21	93	4,758 (0,151)	5,965 (0,035)
Al /RT27	93	4,392 (0,057)	5,924 (0,035)
Al /RT35HC	93	3,321 (0,058)	6,034 (0,035)

Tableau 5.14. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Dul'nev des composites Al/ RT

Le tableau 5.15 montre que les conductivités thermiques théoriques des composites Ni ($d_p=0,9$ mm) /RT21, Ni ($d_p=0,9$ mm) /RT27 et Ni ($d_p=0,9$ m) /RT35HC présentent respectivement une différence de 29,8%, 9,6%, 34,4% par rapport à celles mesurées. Les différences entre les résultats théoriques [6] et expérimentaux repérées pour les échantillons Ni ($d_p=2,3$ m) /RT varient entre 30%, 41,3%.

	ε	λ_{exp}	$\lambda_{\text{Dul'nev [6]}}$
	(%)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Ni (0,9mm) /RT21	95,2	1,437 (0,02)	1,866 (0,013)
Ni (0,9mm) /RT27	95,2	1,664 (0,007)	1,825 (0,014)
Ni (0,9mm) /RT35HC	95,2	1,438 (0,028)	1,934 (0,014)
Ni(2,3mm) / RT21	95	1,489 (0,028)	1,936 (0,014)
Ni(2,3mm) / RT27	95	1,341(0,033)	1,895 (0,014)
Ni(2,3mm) / RT35HC	95	1,468 (0,024)	2,004 (0,014)

Tableau 5.15. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Dul'nev des composites Ni / RT

Les écarts observés peuvent être attribués à la structure des mousses étudiées (paragraphe 5.1). En effet le modèle de Dul'nev considère la mousse métallique comme un milieu homogène formé d'un ensemble d'unités cubiques contenant chacune 12 prismes carrés [6]. L'écart repéré peut être lié également à la non prise en compte dans le modèle de Dul'nev du changement de volume du MCP dans les pores.

➤ Conductivités thermiques de Singh

Les conductivités thermiques théoriques de Singh [7] des composites Al/ RT sont résumées dans le tableau 5.16. Les écarts sont évalués à 86,6 % - 158,9% pour les échantillons Al /RT, et de 119,9% - 153,8 % pour les échantillons Ni ($d_p=0,9$) /RT (tableau 5.17). Ces résultats peuvent être accordés à la non prise en compte du changement de volume de MCP dans le modèle de Singh. La deuxième raison peut être liée à la non- compatibilité du coefficient F du modèle avec les composites étudiés.

	ε	λ_{exp}	$\lambda_{\text{Singh [7]}}$
	(%)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Al /RT21	93	4,758 (0,151)	8,882 (0,035)
Al /RT27	93	4,392 (0,057)	9,104 (0,036)
Al /RT35HC	93	3,321 (0,058)	8,599 (0,035)

Tableau 5.16. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Singh des composites Al/ RT

	ε	λ_{exp}	$\lambda_{\text{Singh [7]}}$
	(%)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Ni (0,9mm) /RT21	95,2	1,437 (0,02)	3,648 (0,016)
Ni (0,9mm) /RT27	95,2	1,664 (0,007)	3,660 (0,017)
Ni (0,9mm) /RT35HC	95,2	1,438 (0,028)	3,643 (0,016)
Ni(2,3mm) / RT21	95	1,489 (0,028)	3,730 (0,016)
Ni(2,3mm) / RT27	95	1,341(0,033)	3,745 (0,017)
Ni(2,3mm) / RT35HC	95	1,468 (0,024)	3,721 (0,016)

Tableau 5.17. Comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et de Singh des composites Ni/ RT

5.4 Masses volumiques

➤ Masses volumiques expérimentales

Les masses volumiques des échantillons mousses métalliques /RT à l'état solide sont présentées dans les figures 5.12 ; 5.13 et 5.14. On remarque que la masse volumique des composites à base d'aluminium est inférieure à celle des composites à base de nickel. En effet, les masses volumiques des composites Al/ RT21, Al/ RT27 et Al/ RT35HC sont respectivement 21,7 %, 21,45 % et 20% moins importantes que celles des échantillons à base de nickel. Les figures 5.12 - 5.14 montrent également que les masses volumiques des composites Ni ($d_p=0,9$ mm) /RT sont inférieures à celles des mousses de Ni ($d_p=2,3$ mm). Ceci est liée à la porosité de la mousse de Ni. Ces résultats confirment que la masse volumique du composite mousse métallique /RT diminue en fonction de la porosité.

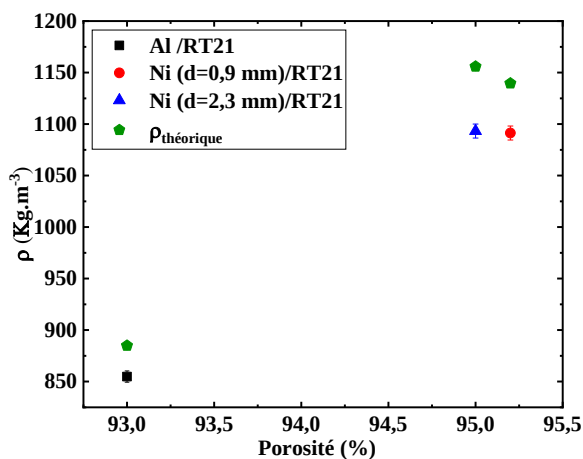


Figure 5.12. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT21

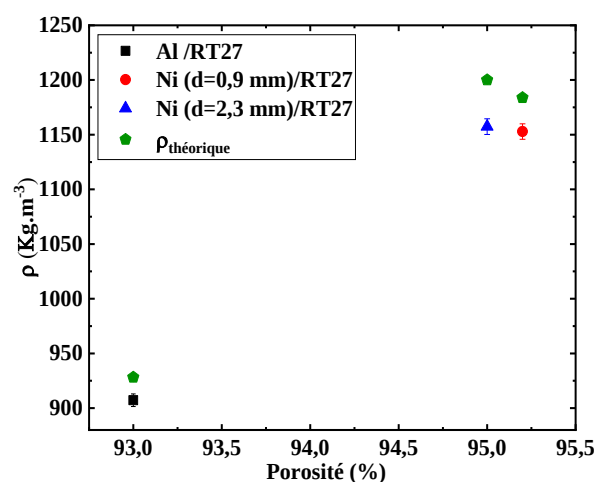


Figure 5.13. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT27

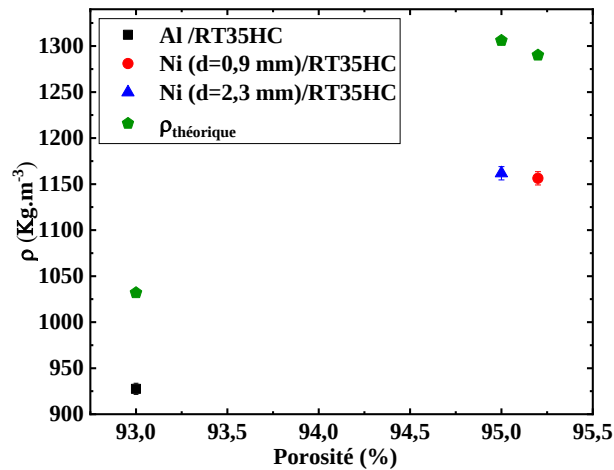


Figure 5.14. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT35HC

➤ Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Les masses volumiques expérimentales des mousses métalliques /RT sont comparées dans les figures 5.12- 5.14 aux masses volumiques théoriques (équation (5.6)). Les résultats sont résumés dans les tableaux 5.18, 5.19 et 5.20.

$$\rho_{\text{théorique}} = \varepsilon \rho_{\text{MCP}} + (1 - \varepsilon) \rho_{\text{métal}} \quad (5.6)$$

On remarque à partir des tableaux 5.18 -5.20 que les masses volumiques théoriques des composites Al /RT21, Al /RT27 et Al /RT35HC sont supérieures respectivement de 3,5% ; 2,3% et 11,2 % aux valeurs expérimentales.

L'étude montre que les masses volumiques calculées des composites Ni ($d_p=0,9\text{mm}$) /RT21, Ni ($d_p=0,9\text{mm}$) /RT27 et Ni ($d_p=0,9\text{mm}$) / RT35HC sont plus élevées.

Concernant les matériaux à base de Ni ($d_p=2,3\text{mm}$), on constate que les masses volumiques théoriques des composites à base de mousse de nickel imprégnée par RT21, RT27 et RT35HC sont supérieures de 5,7% ; 3,6 % et 12,4% aux masses volumiques mesurées.

Compte tenu de ce qui précède, on remarque que les masses volumiques théoriques sont supérieures à celles expérimentales. Ce résultat trouve son origine dans la non prise en considération des cavités d'air résultantes du changement du volume du MCP au cours de sa solidification dans les pores. Ceci engendre une surestimation de la fraction volumique du MCPs solide utilisée dans l'équation (5.6). Les écarts observés entre les résultats expérimentaux et théoriques peuvent être attribués aussi aux facteurs d'imprégnation des composites qui sont inférieures à 100%.

	ρ_{exp}	$\rho_{\text{théorique}}$
	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³
Al /RT21	854,839 (5,470)	884,885 (0,957)
Ni (0,9 mm) / RT21	1091,30 (6,790)	1139,546 (2,352)
Ni (2,3 mm) / RT21	1093,206 (6,810)	1155,850 (2,431)

Tableau 5.18. Masses volumiques des composites mousses métalliques/ paraffine RT21

	ρ_{exp}	$\rho_{\text{théorique}}$
	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³
Al /RT27	907,258 (5,740)	928,170 (1,221)
Ni (0,9 mm) / RT27	1152,893 (7,080)	1183,855 (2,471)
Ni (2,3 mm) / RT27	1157,387 (7,160)	1200,066 (2,545)

Tableau 5.19. Masses volumiques des composites mousses métalliques/ paraffine RT27

	ρ_{exp}	$\rho_{\text{théorique}}$
	kg.m ⁻³	kg.m ⁻³
Al /RT35HC	927,536 (6,050)	1031,917 (1,393)
Ni (0,9 mm) / RT35HC	1156,307 (7,190)	1290,057 (2,550)
Ni (2,3 mm) / RT35HC	1161,771 (7,180)	1306,044 (2,619)

Tableau 5.20. Masses volumiques des composites mousses métalliques /RT35HC

Les tableaux 5.18-5.20 révèlent également que pour une mousse métallique donnée, les écarts les plus élevés sont accordés aux mousses métalliques imprégnées par RT35HC. En effet, RT35HC a un rétrécissement du volume le plus élevé au cours de la solidification (14,8%) par rapport aux autres paraffines.

5.5 Chaleurs spécifiques

Les chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques /RT à l'état solide sont déterminées par le biais de l'équation (5.7) en exploitant les conductivités et les diffusivités thermiques mesurées par hot disk ainsi que les masses volumiques expérimentales (tableaux 5.21, 5.22 et 5.23).

$$C_p = \frac{\lambda}{\rho a} \quad (5.7)$$

Les résultats montrent que les chaleurs spécifiques des composites à base de mousse d'aluminium sont supérieures à celles des matériaux à base de mousses de nickel.

On constate également que la chaleur spécifique des échantillons à base de Ni ($d_p=0,9\text{mm}$) sont plus élevées que celles de des composites à base de Ni ($d_p= 2,3 \text{ mm}$). Ce résultat est lié à la porosité de la mousse de nickel. En effet, le volume occupé par la paraffine dans Ni ($d_p = 0,9 \text{ mm}$) est supérieur à celui dans la mousse de Ni ($d_p = 2,3 \text{ mm}$).

Ce comportement n'est pas observé pour les composites nickel /RT35HC. La chaleur spécifique du Ni ($d_p=0,9 \text{ mm}$) /RT35HC est inférieure de 19% par rapport à celle du Ni ($d_p=2,3\text{mm}$) /RT35HC. Ce résultat peut être attribué au facteur d' imprégnation du spécimen Ni ($d_p=0,9 \text{ mm}$) /RT35HC qui est inférieur à celui Ni ($d_p=2,3 \text{ mm}$) /RT35HC comme l'indique le tableau 5.4.

On conclut que la chaleur spécifique des matériaux mousses métalliques /RT augmente en fonction de la porosité.

	$a \text{ (} 10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$C_p \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$
Al /RT21	1,597(0,148)	3485,260 (342,134)
Ni (0,9 mm)/ RT21	0,507(0,018)	2597,196(100,35)
Ni (2,3 mm) / RT21	0,983(0,024)	1385,604 (43,564)

Tableau 5.21. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT21 à l'état solide

	$a \text{ (} 10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$C_p \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$
Al /RT27	2,160(0,063)	2241,185 (72,939)
Ni (0,9 mm)/ RT27	0,850(0,009)	1698,430 (21,986)
Ni (2,3 mm) / RT27	0,938(0,034)	1235,229 (54,654)

Tableau 5.22. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT27 à l'état solide

	$a \text{ (} 10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$	$C_p \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$
Al / RT35HC	1,107(0,019)	3234,376(81,961)
Ni (0,9 mm) / RT35HC	0,921(0,035)	1350,580 (58,288)
Ni (2,3 mm) / RT35HC	0,757(0,022)	1668,984 (56,595)

Tableau 5.23. Diffusivités thermiques et chaleurs spécifiques des composites mousses métalliques/ RT35HC à l'état solide

5.6 Mesure de chaleur spécifique du composite Al/ RT27 liquide par PCGT

5.6.1 Paramètres des mesures

Par manque de temps, la mesure de la chaleur spécifique à l'état liquide a été menée uniquement pour l'échantillon Al /RT27. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un moule (figure 5.15) afin d'éviter les fuites en phase liquide. Le moule en aluminium type AU4G [9] est muni d'un couvercle amovible d'épaisseur 2 mm. Ses dimensions sont détaillées dans la figure 5.16. L'expansion volumique de la paraffine liquide a été également prise en considération en phase liquide ($\pm 5\text{mm}$). Des rainures sont effectuées dans ce moule en vue d'assurer l'emplacement des thermocouples sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon.

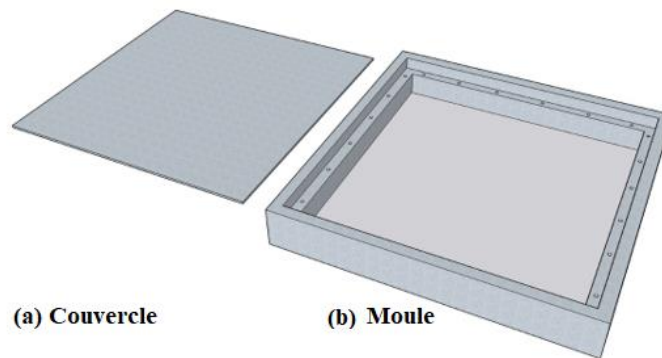


Figure 5.15. Moule en Aluminium

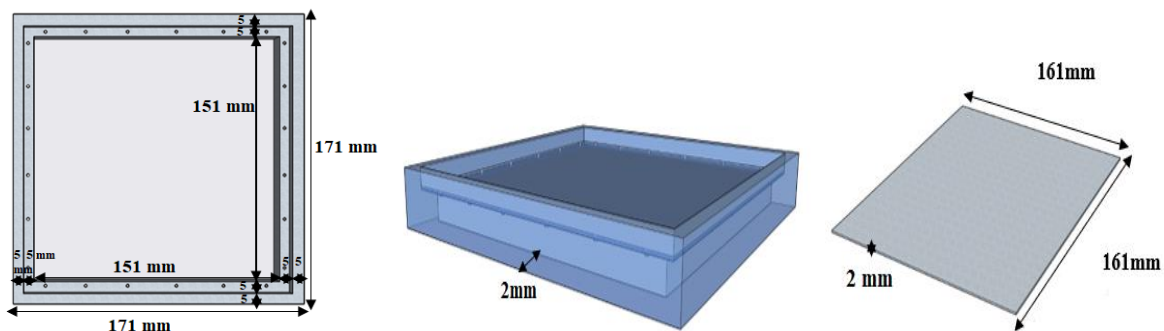


Figure 5.16. Dimensions du moule

La détermination de la chaleur spécifique à l'état liquide est réalisée en imposant la même température sur la face supérieure et inférieure de l'échantillon. En effet, l'échantillon se trouve initialement dans un état d'équilibre thermique supérieure à sa température de fusion. Les deux

faces de l'échantillon sont portées ensuite à une température supérieure à la température initiale. Les températures de consigne associées aux états initial et final figurent dans le tableau 5.24.

	T_a (°C)	T_b (°C)
Etat initial	30	30
Etat final	40	40

Tableau 5.24. Paramètres de mesure de la chaleur spécifique du composite Al/ RT27 à l'état liquide par PCGT

La chaleur stockée par le système moule -échantillon sous forme de chaleur sensible entre ces deux états est donnée par l'équation (5.8).

$$Q_{\text{sensible,tot}} = S \int_{T_i}^{T_f} \Delta \phi dt = m_{\text{Al-ech}} C_{p,\text{app}} (T_f - T_i) \quad (5.8)$$

Où T_f correspond à la température moyenne de la face supérieure et inférieure du moule d'aluminium à l'état final. T_i indique la température moyenne de la face supérieure et inférieure du moule d'aluminium à l'état initial. $m_{\text{Al-ech}}$ est la masse du couvercle supérieure, la plaque inférieure du moule et l'échantillon. $C_{p,\text{app}}$ désigne la chaleur spécifique apparente du système moule-échantillon. Les flux de chaleur sont mesurés par deux fluxmètres placés respectivement sur les faces supérieure et inférieure du moule.

La chaleur stockée par voie sensible dans le système moule -échantillon est donnée également par l'équation (5.9). $Q_{\text{sensible, couvercle}}$ et $Q_{\text{sensible, inf moule}}$, définies dans les équations (5.10) et (5.11), présentent respectivement les chaleurs stockées par le couvercle et par la plaque inférieure du moule d'épaisseur 2 mm. $Q_{\text{sensible,ech}}$, décrite dans l'équation (5.12), est la chaleur stockée dans l'échantillon mousse d'aluminium /RT27.

$$Q_{\text{sensible,tot}} = Q_{\text{sensible,couvercle}} + Q_{\text{sensible,ech}} + Q_{\text{sensible,inf moule}} \quad (5.9)$$

$$Q_{\text{sensible,couvercle}} = m_{\text{couvercle}} C_{p,\text{AU4G}} (T_{f,\text{couvercle}} - T_{i,\text{couvercle}}) \quad (5.10)$$

$$Q_{\text{sensible,inf moule}} = m_{\text{inf-moule}} C_{p,\text{AU4G}} (T_{f,\text{inf moule}} - T_{i,\text{inf moule}}) \quad (5.11)$$

$$Q_{\text{sensible,ech}} = m_{\text{ech}} C_{p,\text{ech}} (T_{f,\text{ech}} - T_{i,\text{ech}}) \quad (5.12)$$

L'exploitation des équations (5.8) – (5.12) permet de remonter à la chaleur spécifique du composite mousse d'aluminium /RT27 à l'état liquide.

5.6.2 Résultats

La figure 5.17 illustre l'évolution des densités de flux de chaleur et des températures des faces supérieures et inférieures du composite Al /RT27 à l'état liquide. On constate qu'à partir d'un état d'équilibre thermique de l'échantillon, les températures augmentent jusqu'à atteindre une valeur constante. On remarque également que les densités du flux de chaleur sont nulles à l'état initial. Ensuite, elles augmentent rapidement au cours du régime transitoire et convergent vers une valeur de $33,6 \text{ W.m}^{-2}$ en raison d'un écart de température de $0,146 \text{ °C}$ entre la face supérieure et inférieure.

Les résultats de la figure 5.17 ont permis de déterminer la chaleur spécifique de Al/ RT27 à l'état liquide qui a été évaluée de $3494,370 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le tableau 5.25 présente un descriptif du calcul mené.

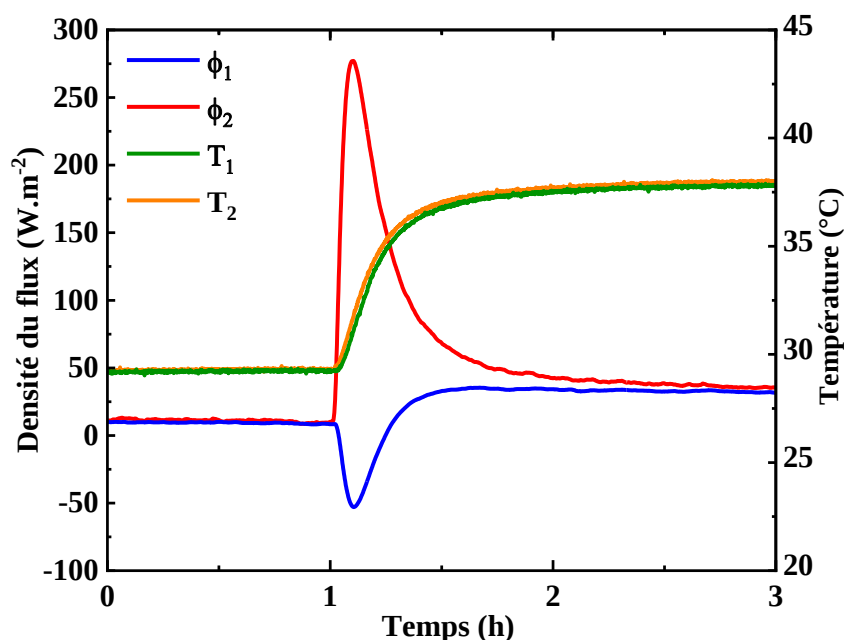


Figure 5.17. Evolution des densités de flux et des températures en fonction du temps de Al /RT27 à l'état liquide

	$Q_{\text{sensible, tot}}$	$Q_{\text{sensible, couvercle}}$	$Q_{\text{sensible, inf moule}}$	Q_{ech}	$T_{f, \text{ech}} - T_{i, \text{ech}}$	$C_{p, \text{ech}}$
	J	J	J	J	°C	$\text{J. Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Al /RT27	7170	933,230	899,406	5337,364	8,58	3494,370

Tableau 5.25. Détails du calcul de la chaleur spécifique du composite Al /RT27 à l'état liquide

Conclusion

Cette étude présente une contribution à l'intensification de la conductivité thermique des paraffines RT21, RT27 et RT35HC par l'utilisation des mousses métalliques. Une caractérisation structurale a montré que les mousses métalliques sont à pores ouverts et qu'elles sont formées des cellules non homogènes en taille et en forme. Le taux d'imprégnation des mousses métalliques varie entre 97,28% et 98,65%. Les conductivités thermiques à l'état solide ont décelé que les mousses d'aluminium engendrent une intensification qui varie de 925% à 1751,4%. Il a été démontré que la conductivité thermique des mousses métalliques /paraffines diminue en fonction de la porosité. Les mesures des conductivités thermiques radiales et axiales ont mis en exergue le caractère isotrope des composites étudiés. La comparaison entre les conductivités expérimentales et théoriques a montré des écarts importants qui révèlent la non-compatibilité des modèles théoriques de Bhattacharya, de Dul'nev et de Singh aux composites mousses métalliques / MCPs. Ce résultat permet d'annoncer la nécessité de développer un modèle de prédiction théorique des conductivités thermiques des composites mousses métalliques / MCPs en tenant compte du changement du volume du MCP et de la structure de la mousse métallique. En ce qui concerne les masses volumiques, un écart maximum de 12,4% a été enregistré entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Références.

- [1] V.V. Calmide, R.L. Mahajan, Forced convection in high porosity metal foams, *J Heat Transfer*, 122 (2000), 557–65
- [2] International Standard ISO 22007-2, *Plastics – Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method*, 2008
- [3] X. Xiao, P. Zhang, M. Li, Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage, *Int. J. Therm. Sci.*, 81 (2014), 94-105
- [4] G. Wang, G. Wei, C. Xu, X. Ju, Y. Yang, X. Du, Numerical simulation of effective thermal conductivity and pore-scale melting process of PCMs in foam metals, *Appl. Therm. Eng.*, 147 (2019), 464-472
- [5] A. Bhattacharya, V.V. Calmed, R.L. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45 (2002), 1017-1031.
- [6] G.N. Dul'nev, Heat transfer through solid disperse systems, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 9 (1965), 399-404
- [7] R. Singh, H.S. Kasana, Computational aspects of effective thermal conductivity of highly porous metal foams, *Appl Therm Eng.*, 24 (2004), 1841 -9
- [8] Chen. P, Gao. X, Wang. Y, Xu.,T, Fang.Y, Zhang. Z, Metal foam embedded in SEBS/paraffin/HDPE form-stable PCMs for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 149 (2016) ,60–65
- [9] <https://www.euralliage.com/2017A.htm>

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche porté sur l'étude expérimentale et numérique des matériaux à changement de phase type paraffine RT et leurs imprégnations dans les milieux poreux conducteurs de chaleur. L'étude bibliographique a mis en évidence le peu de travaux de recherche publiés sur les propriétés thermophysiques des paraffines en fonction de la température et les méthodes d'intensification du transfert de chaleur des matériaux à changement de phase. Les matériaux et les protocoles de préparation des composites mousses métalliques/paraffines ont été présentés ainsi que les dispositifs expérimentaux de « caractérisation thermophysique ».

Les paraffines RT21-27-35HC-50 ont été choisies et caractérisées à différentes températures. L'analyse calorimétrique différentielle « DSC » a montré que les températures et les chaleurs latentes de fusion de ces paraffines diminuent en fonction de la vitesse de chauffe. En revanche, il a été constaté que la paraffine RT35HC se solidifie en deux étapes et ne présente aucune transition « solide –solide ». Par ailleurs les quatre paraffines conservent leurs propriétés du stockage/déstockage de chaleur au cours des cycles thermiques. Les analyses thermogravimétriques « TGA » ont montré la stabilité thermique des paraffines étudiés.

Les conductivités thermiques, évaluées à différentes températures par la méthode « Hot disk », ont montré une discontinuité au voisinage de la température de fusion. La conductivité thermique à l'état solide, qui augmente en fonction de la température, est supérieure à celle à l'état liquide. La conductivité thermique à l'état liquide diminue avec la température. Les masses volumiques, déterminées à différentes températures, ont permis d'évaluer les coefficients d'expansion thermique des paraffines RT.

L'étude expérimentale de la fusion de la paraffine RT27 dans une cavité rectangulaire a été menée. Un nouveau dispositif expérimental « FISOMP » développé au laboratoire a été décrit dans ce manuscrit. La visualisation du front de fusion et les mesures de température ont montré que la fusion de RT27 se caractérise par quatre régimes du transfert de chaleur : conduction, régime mixte, convection naturelle et régime convectif à faible intensité. L'évolution de la fraction liquide de RT27 a décelé que la vitesse de fusion augmente pendant les trois premiers régimes du transfert de chaleur et elle diminue dès que le régime à faibles courants convectifs apparaît. L'évolution de la chaleur totale stockée a mis en exergue la capacité du ce matériau à stocker une grande quantité d'énergie à faible coût. L'évolution du nombre de Nusselt moyen a permis de confirmer les régimes des transferts de chaleur analysés expérimentalement.

Dans le chapitre 5 de ce travail, on s'est intéressé à l'intensification des conductivités thermiques des paraffines RT21-27-35HC par imprégnation sous vide dans des mousses

d'aluminium et de nickel. Le facteur d'imprégnation, qui varie entre 97,28% et 98,65%, a montré l'efficacité du protocole de préparation développé dans le cadre de cette thèse. Les conductivités thermiques à l'état solide des composites ont montré une intensification de 925% à 1751,4% pour les mousses d'aluminium et une amélioration de 343,8% à 666,8% pour les mousses de nickel. Les résultats ont révélé également que les conductivités thermiques des composites mousses métalliques /paraffines dépendent de la porosité de la mousse et du type du métal. Les conductivités thermiques radiales et axiales ont décelé par ailleurs l'isotropie des composites. La comparaison entre les conductivités thermiques expérimentales et théoriques a révélé une non-compatibilité des modèles théoriques de Bhattacharya, de Dul'nev et de Singh aux composites mousses métalliques/ MCPs. Les masses volumiques des composites mousses métalliques/ RT ont été mesurées et elles ont été inférieures aux masses volumiques théoriques avec des écarts qui atteignent 12,4%. Les chaleurs spécifiques des composites à l'état solide augmentent en fonction de la chaleur spécifique du métal et en fonction de la porosité de la mousse métallique.

Les perspectives des travaux menés dans le cadre de cette thèse peuvent être divisées en deux parties :

➤ **Expérimentalement, il sera intéressant de :**

- Etudier l'effet du volume du MCP sur la convection naturelle au cours de la fusion.
- Mesurer les chaleurs spécifiques des mousses métalliques / MCP à l'état liquide et solide par PCGT sous vide afin de limiter les résistances de contact.
- Etudier le stockage et déstockage de chaleur dans les composites mousses métalliques /MCPs par PCGT pour une longue durée.
- Mesurer les conductivités thermiques des composites mousses métalliques /RT à l'état liquide par hot disk.
- Etudier la cinétique de fusion des mousses métalliques /MCPs à l'échelle des pores. Une attention particulière sera accordée à la dynamique de formation des digitations.

➤ **Sur le plan numérique, il sera important de :**

- Développer un modèle théorique de prédiction de la conductivité thermique des composites mousses métalliques /MCPs en prenant compte du changement du volume des MCPs et de la structure des mousses.
- Réaliser des études numériques de fusion des MCPs et des composites mousses métalliques/MCPs en prenant en considération la variation des propriétés thermophysiques

Conclusions et perspectives

des MCPs en fonction de la température et en utilisant dans les simulations les propriétés structurales des mousses mesurées expérimentalement.

Annexe 1 :

**Dispositifs expérimentaux de
caractérisation thermophysique**

A1.1 Analyse calorimétrique différentielle « DSC »

A1.1.1 Description et principe du fonctionnement du calorimètre

A1.1.1.1 Description

Le calorimètre « Diamond Perkin Elmer » (figure 1) est formé de deux fours, des résistances chauffantes en platines, des thermomètres à résistance de platines, un creuset en aluminium dans chacun des fours, une coupelle remplie du matériau à caractériser placée dans le creuset du four de gauche, une coupelle vide servant de référence installée dans le creuset du four de droite, des couvercles de platines percés utilisés pour couvrir les fours et un bloc radiateur en aluminium. Le calorimètre est muni d'un cylindre froid lié à un groupe froid à circulation d'eau permettant à l'échantillon d'atteindre des basses températures jusqu'à -70°C . Les mesures DSC sont effectuées sous atmosphère inerte d'azote afin d'éviter les réactions du matériau à caractériser avec l'atmosphère des fours du calorimètre. Le pilotage du calorimètre est assuré par un logiciel Pyris pour Windows.

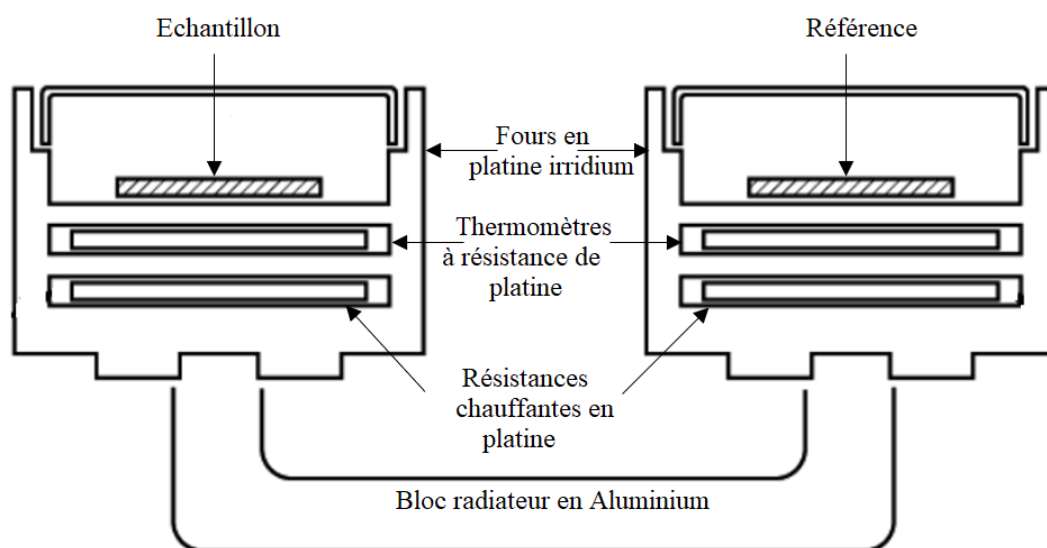


Figure 1. Schéma du calorimètre

A1.1.1.2 Principe du fonctionnement

Le principe du fonctionnement de ce dispositif consiste à imposer un même programme de température pour l'échantillon et la coupelle de référence. Ceci est réalisé grâce à un système de régulation en température qui permet à l'échantillon et à la référence de suivre une même évolution de température même en présence du changement de phase de l'échantillon. Le programme de température imposé correspond généralement à un cycle thermique formé d'une chauffe pour étudier la fusion du MCP et d'un refroidissement afin d'étudier sa solidification.

La différence entre le flux de chaleur fourni à l'échantillon P_{ech} (ou dégagé par l'échantillon) et celui fourni à la coupelle de référence $P_{réf}$ est mesurée en continue en fonction du temps ou en fonction de la température imposée. Cette différence du flux est intitulée un flux de compensation noté $\frac{dH}{dt} = P_{ech} - P_{réf}$

Les allures des thermogrammes issus des études de la fusion et de la solidification d'un MCP sont illustrées dans la figure 2. La fusion et la solidification sont repérées respectivement par les pics endothermiques et exothermiques observés sur cette figure.

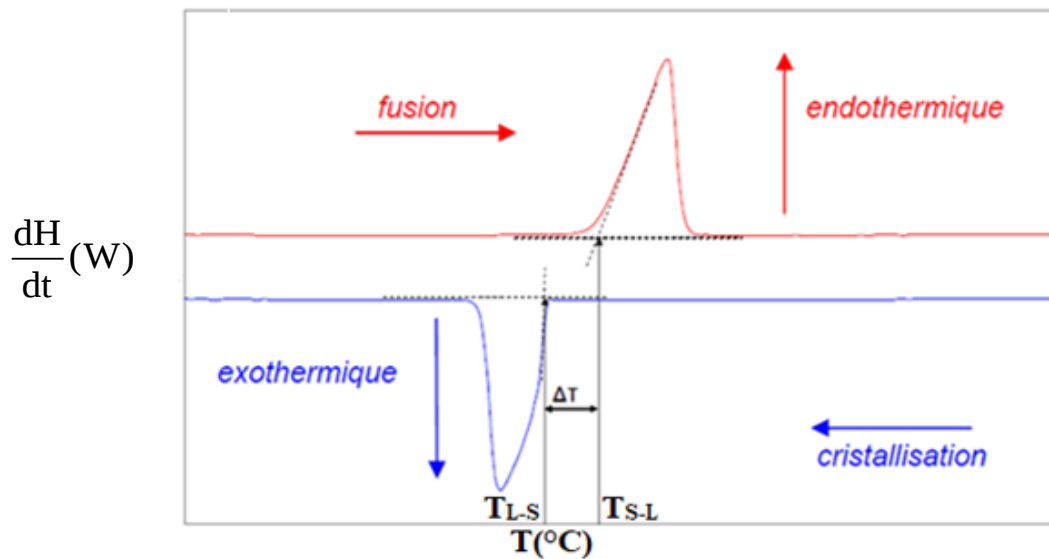


Figure 2. Allures des thermogrammes issus des mesures DSC d'un MCP [1]

L'analyse de ces thermogrammes permet de remonter aux températures et aux chaleurs latentes du changement de phase. La température de fusion T_{S-L} (respectivement la température de solidification T_{L-S}) correspond à la température d'intersection entre la ligne tangente au pic endothermique (respectivement au pic exothermique) et la ligne de base comme le montre la figure 2. Cela permet de déterminer le degré de surfusion ΔT qui présente l'écart entre la température de fusion et celle de solidification. La chaleur latente de fusion ΔH_{S-L} est déterminée à partir du calcul de la chaleur absorbée au cours de la fusion Q_{S-L} qui est donnée par l'aire du pic associé à la fusion A_{S-L} présenté dans la figure 3. Elle est exprimée par l'équation (1) où m_{ech} désigne la masse de l'échantillon. Les masses utilisées sont de l'ordre de quelques mg et elles sont mesurées par une balance de précision $10^{-5}g$. La chaleur latente de solidification ΔH_{L-S} est déterminée par la même procédure que celle de la fusion en exploitant le pic exothermique. Elle est donnée par l'équation (2) où Q_{L-S} indique la chaleur dégagée lors de la solidification et A_{L-S} présente l'aire du pic.

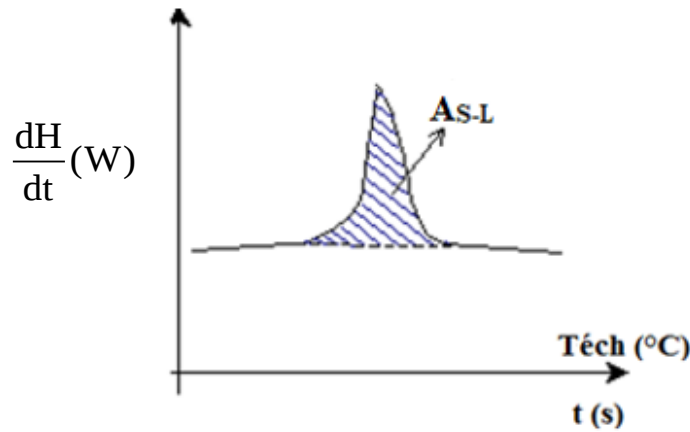


Figure 3. Méthode de calcul de la chaleur absorbée au cours de la fusion [2]

$$\Delta H_{S-L} (J.g^{-1}) = \frac{Q_{S-L}}{m_{ech}} = \frac{A_{S-L}}{m_{ech}} = \frac{\int \frac{dH}{dt} dt}{m_{ech}} \quad (1)$$

$$\Delta H_{L-S} (J.g^{-1}) = \frac{Q_{L-S}}{m_{ech}} = \frac{A_{L-S}}{m_{ech}} = \frac{\int \frac{dH}{dt} dt}{m_{ech}} \quad (2)$$

A1.1.2 Procédures expérimentales

A1.1.2.1 Calibration du calorimètre

Le calorimètre est calibré en premier lieu à une vitesse de chauffe bien déterminée. La calibration s'effectue exclusivement en chauffe. Les vitesses qui ont fait l'objet des études réalisées dans cette thèse sont $10^{\circ}C.min^{-1}$ et $0,2^{\circ}C.min^{-1}$. La ligne de base est d'abord établie à la vitesse souhaitée sur l'intervalle de température $[-60^{\circ}C, 240^{\circ}C]$ en plaçant dans chaque creuset des fours du calorimètre une coupelle vide en aluminium sertie. Une optimisation des paramètres de la calibration est effectuée jusqu'à aboutir à une ligne de base rectiligne sur l'intervalle des températures des études ultérieures visées qui est $[-60^{\circ}C, 80^{\circ}C]$. Une fois la ligne de base est établie, la calibration du calorimètre en température est effectuée à l'aide de 9,2 mg de l'eau distillée ($T_{S-L} = 0^{\circ}C$) et de 13,17 mg de l'indium pur ($T_{S-L} = 156,6^{\circ}C$). Ensuite, la calibration en enthalpie est réalisée par d'indium pur ($\Delta H = 28,61 J.g^{-1}$). Une vérification de l'état du vieillissement des thermomètres des fours est menée dans la dernière étape de la calibration du calorimètre.

A1.1.2.2 Etablissement de la ligne de base

Une fois le calorimètre est calibré à une vitesse donnée, une série des mesures associée à chaque paraffine pourra être lancée. Cependant, avant de mener une mesure DSC sur un

spécimen, il est nécessaire de réaliser préalablement la ligne de base. Pour ce faire, une coupelle vide en aluminium sertie est introduite dans chacun des creusets des fours du calorimètre. Les conditions appliquées lors de l'établissement de la ligne de base doivent être identiques à celles qui seront utilisées pour la mesure associée à l'échantillon qu'on souhaite le caractériser. Ces conditions englobent le programme de température, la vitesse de la chauffe et du refroidissement ainsi que les types et les masses des coupelles vides.

A1.1.2.3 Détermination des températures et des chaleurs latentes

Les températures et les chaleurs latentes de fusion et de solidification des MCPs sont déterminées par la méthode expliquée dans le paragraphe A1.1.1.2 à l'aide d'un logiciel Pyris Data Analysis.

A1.1.2.4 Détermination des chaleurs spécifiques

Le calorimètre est calibré en C_p afin de déterminer la chaleur spécifique de l'échantillon étudié. Cette calibration est effectuée en utilisant un spécimen de saphir de 28,4 mg de chaleur spécifique connue à différentes températures [3]. Pour ce faire, la ligne de base est d'abord établie sur l'intervalle de température sur lequel on souhaite déterminer l'évolution de la chaleur spécifique de l'échantillon. Le programme de température appliqué correspond à une chauffe suivie et précédée par une isotherme de durée de 3 minutes. Puis, une mesure DSC associée au spécimen du saphir est réalisée dans les mêmes conditions qui seront appliquées ultérieurement à l'échantillon. Ces conditions consistent principalement au programme de température et à la vitesse de chauffe. Les conditions utilisées pour chaque paraffine sont exposées dans le chapitre 3. La ligne de base est soustraite par la suite du thermogramme DSC du saphir comme le montre les figures 4 et 5. Les données du thermogramme soustrait, exprimées par l'équation (3), sont extraites et elles seront utilisées plus tard dans la détermination de la chaleur spécifique de l'échantillon. La dernière étape réside dans la réalisation de la mesure DSC relative à l'échantillon pour remonter à la chaleur spécifique. En effet, la coupelle contenant l'échantillon est placée dans le creuset du four de gauche au lieu de celle du saphir et elle est chauffée. La coupelle de référence est maintenue dans le creuset du four de droite. La ligne de base est soustraite ensuite du thermogramme DSC obtenu de l'échantillon. L'évolution du flux de chaleur de ce signal soustrait est donnée par l'équation (4). L'évolution de la chaleur spécifique de l'échantillon en fonction de la température, régie par l'équation (5), est déduite à partir des équations (3) et (4).

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{saphir, soustrait}}(T) = m_{\text{saphir}} C_{p, \text{saphir}}(T) \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{MCP,soustrait}}(T) = m_{\text{MCP}} C_{p,\text{MCP}}(T) \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

$$C_{p,\text{MCP}}(T) = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{MCP,soustrait}}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{saphir,soustrait}}} \frac{m_{\text{saphir}}}{m_{\text{MCP}}} C_{p,\text{saphir}}(T) \quad (5)$$

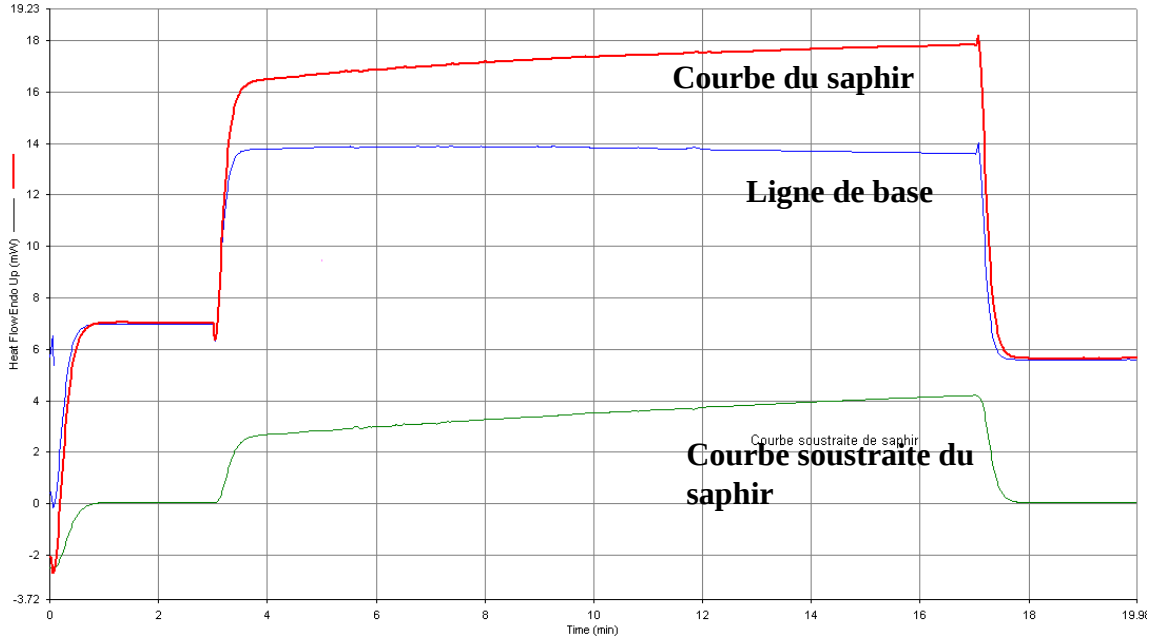


Figure 4. Thermogramme DSC du saphir en fonction du temps

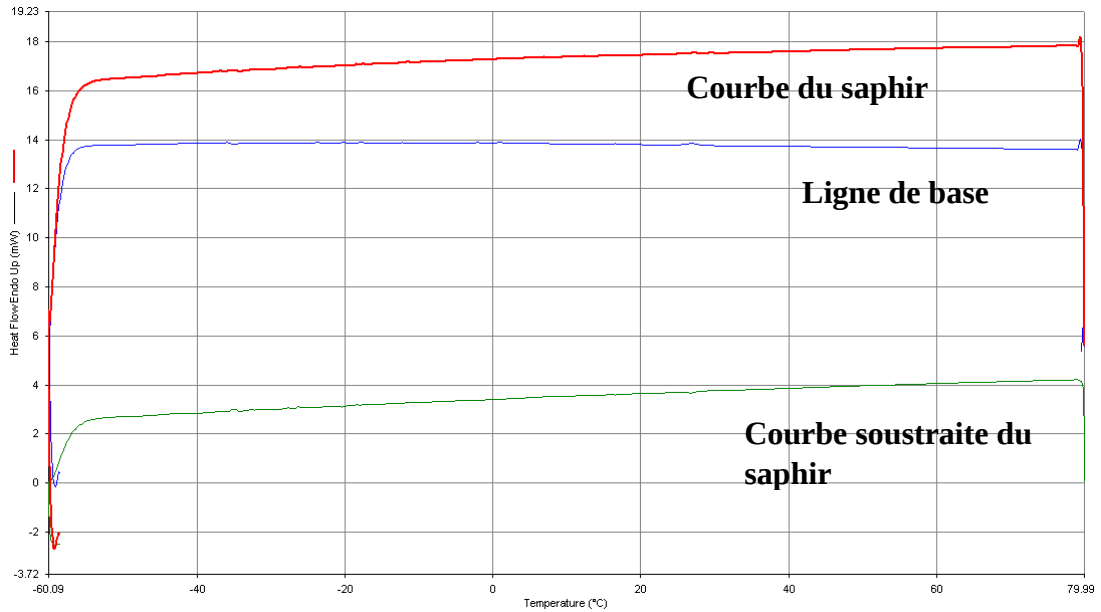


Figure 5. Thermogramme DSC du saphir en fonction de la température

A1.1.2.5 Test de fuite et nettoyage

Une fois une mesure DSC est réalisée à un MCP, un test de l'existence de fuite du MCP liquide dans le creuset du four du calorimètre est primordial. Ceci est mené en vidant les creusets du four puis en appliquant une chauffe aux creusets vides. L'existence d'un pic dans le thermogramme DSC issu de ce test confirme la fuite du MCP liquide dans la dernière mesure DSC effectuée. Pour corriger ce problème, les fours du calorimètre sont nettoyés à l'aide d'une fonction pyrolyse incluse dans le logiciel Pyris pour Windows. Cette fonction permet de chauffer le four jusqu'à 600°C pour dégrader les composés contenus dans les creusets puis le refroidir. Dès que la pyrolyse est finie, la mesure DSC appliquée au MCP à laquelle la fuite a été détectée est refaite. Dans les expériences DSC réalisées au cours de cette thèse, les fuites détectées sont très rares étant donné que les coupelles contenant les MCPs à caractériser sont préalablement bien sertis à l'aide d'une presse.

A1.2 Méthode Hot disk

La technique « Hot disk » appartient aux méthodes de caractérisation thermophysique en régime transitoire. Elle utilise une sonde, illustrée dans la figure 6, constituée des résistances électriques enroulées en double spirale et isolée par un film du kapton. Cette sonde est insérée en sandwich entre deux échantillons identiques du matériau à caractériser comme le montre la figure 7 et elle est chauffée à une puissance constante pendant une courte durée. Elle agit à la fois comme une source de chaleur et comme un capteur de température à résistance. En effet, l'augmentation de la température de la sonde générée par la chauffe engendre une élévation de sa résistance électrique qui est régie par l'équation (6). R_0 , α et ΔT présentent respectivement la résistance électrique initiale à $t=0$, le coefficient de température de la résistivité de la sonde et ΔT l'accroissement de sa température. La mesure de la résistance électrique de la sonde au cours du temps permet par conséquent de remonter à l'élévation de sa température. La réponse de la sonde en température est fortement dépendante des propriétés thermophysiques du matériau dans lequel elle est placée. Son analyse selon un modèle concordant aux conditions expérimentales utilisées permet de remonter aux conductivités et diffusivités thermiques du matériau étudié. Un explicatif de cette méthode d'analyse et des différentes considérations théoriques est présenté en détails dans [5,6,7].

$$R(t) = R_0(1 + \alpha \Delta T(t)) \quad (6)$$

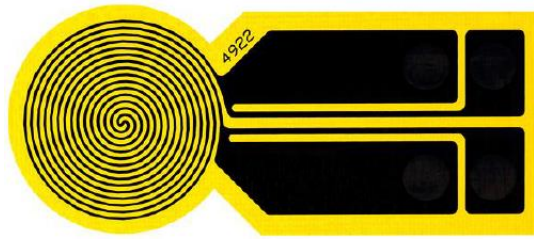


Figure 6 : Sonde de mesure par Hot disk [4]

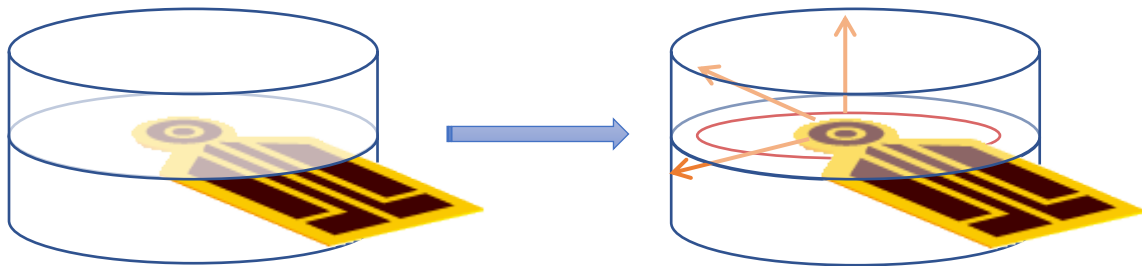


Figure 7. Principe de la méthode hot disk [4]

Cette méthode est dédiée à la caractérisation des matériaux solides, composites, liquides et poudres. Ses principaux avantages résident dans la rapidité des mesures, la simplicité du protocole expérimental et la variété des dimensions des échantillons qui peuvent être caractérisés en raison de la diversité des rayons des sondes disponibles variant entre 0,5 à 30 mm [4]. La sélection de la sonde de mesure appropriée, de la puissance de chauffage et du temps de mesure dépendent des dimensions de l'échantillon qui doivent respecter l'hypothèse du milieu infini relativement à la sonde, de la nature de l'échantillon et de sa composition. La validation des paramètres choisis doit répondre aux critères suivants pour qu'une mesure soit retenue. Le premier critère est lié au temps caractéristique t_c , défini par l'équation (7), qui doit être compris entre 0,3 et 1,1 pour répondre à l'hypothèse du milieu infini [6]. a , t et r présentent respectivement la diffusivité thermique du matériau, le temps total de l'expérience et le rayon de la sonde. La validation de l'hypothèse du milieu infini implique que la profondeur de pénétration ΔP , définie par l'équation (8) et présentant la distance parcourue par le flux de chaleur, est inférieure à la plus courte distance entre la sonde de mesure et les frontières de l'échantillon [6]. La deuxième condition réside dans l'augmentation de la température de la sonde qui doit être comprise entre 3°C et 5°C pour la caractérisation des solides [4] et entre 1°C et 1,5°C pour les liquides [4]. La dernière condition consiste à la valeur du résidu, présentant la différence entre l'augmentation de la température expérimentale et théorique de la sonde, qu'il est recommandé qu'elle soit comprise entre 10^{-4} K et 10^{-5} K [4]. Des détails associés à l'estimation des paramètres des mesures par Hot disk sont présentés dans [6].

$$t_c = \frac{at}{r^2} \quad (7)$$

$$\Delta P = 2\sqrt{at} \quad (8)$$

Références

- [1] J. LOPEZ, Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Etude des propriétés de changement de phase, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux ,2007
- [2] F.C. Cavalcanti., Caractérisation thermique de produits de l'état liquide à l'état solide, 2006
- [3] International Standard ISO 11357-4, Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC), Part 4 : Determination of specific heat capacity, 2005
- [4] Thermoconcept, Journée de présentation du dispositif hot disk, Laboratoire CERTES, Université Paris Est Créteil Val de Marne, 2016
- [5] S.E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials Rev.Sci.Instrum , 62 (1991), 797-804.
- [6] V. Bohac, M. K. Gustavsson, L. Kubicar, S.E. Gustafsson, Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer, Rev.Sci.Instrum, 71 (2000), 2452-2455
- [7] Y. He, Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part 1. Theoretical considerations, Thermochim Acta, 436 (2005), 122-129

Annexe 2 :

**Thermogrammes des analyses
calorimétriques différentielles**

A2.1 Analyse des thermogrammes DSC de RT27

Les figures 1 et 2 illustrent les analyses des thermogrammes des mesures DSC de la paraffine RT27 aux vitesses $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Cette analyse est menée par le logiciel « Pyris Data Analysis » en vue de déterminer les températures et les chaleurs latentes des changements de phase.

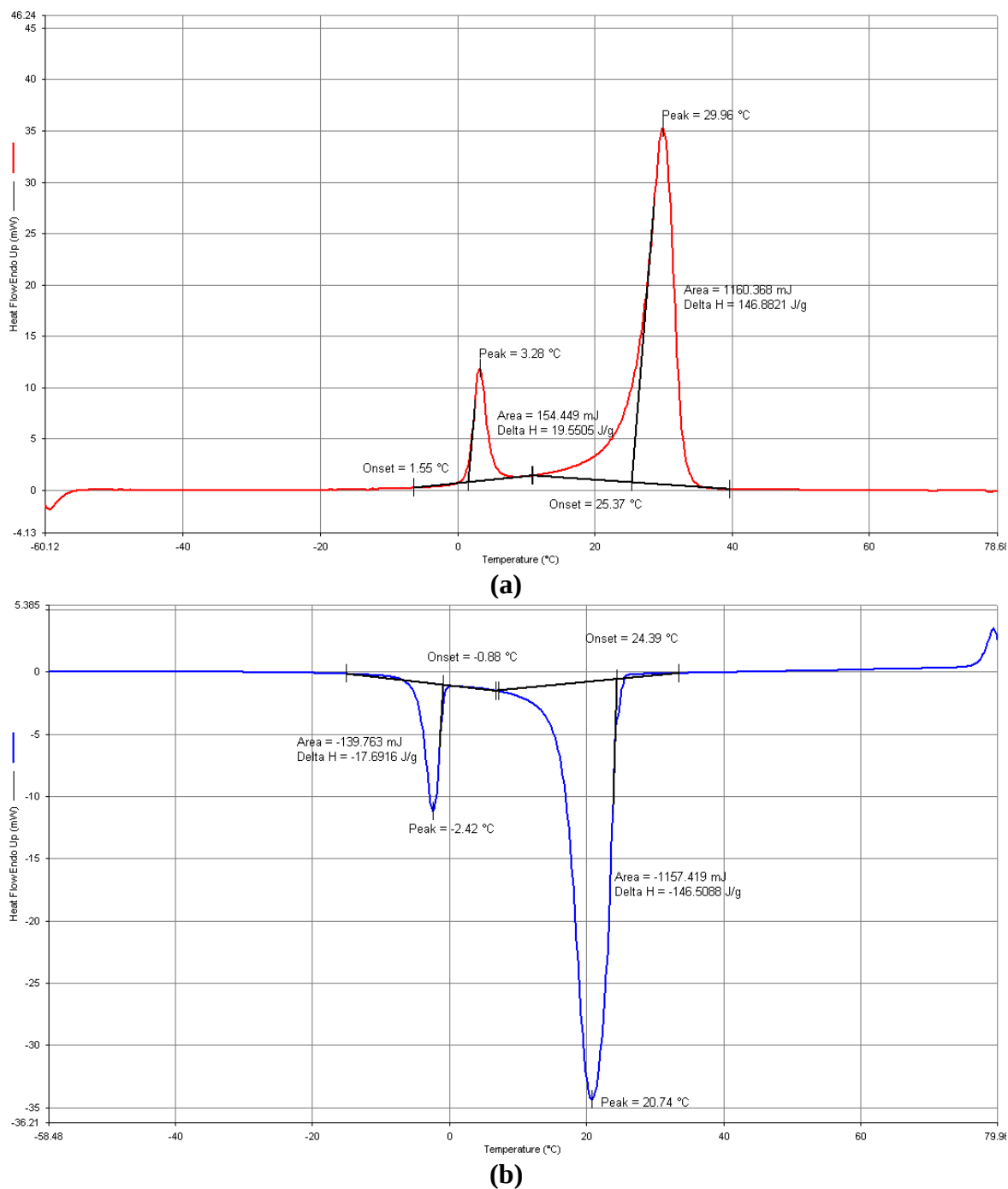
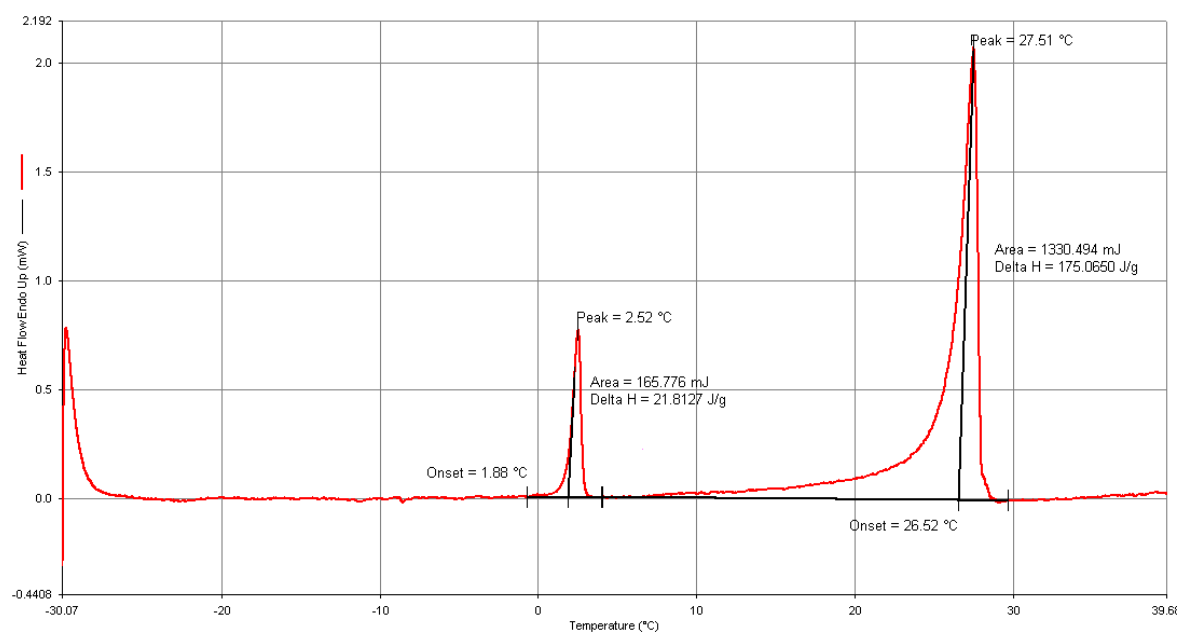
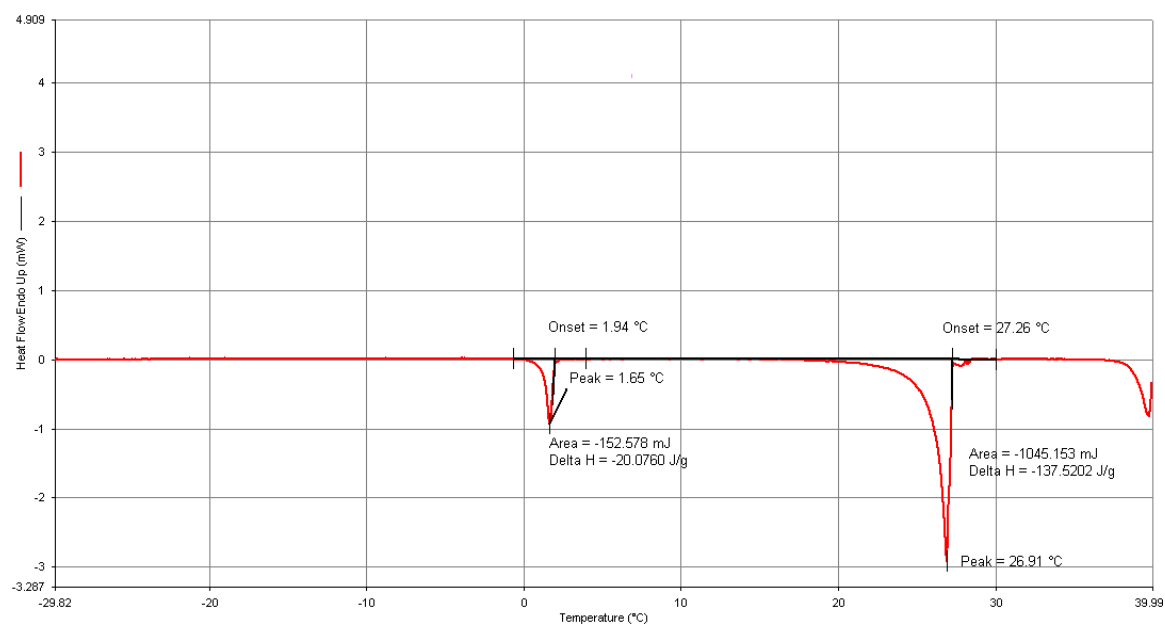


Figure 1. Etude de RT27 en chauffe **(a)** et en refroidissement **(b)** à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Annexe 2 - Thermogrammes des analyses calorimétriques différentielles



(a)

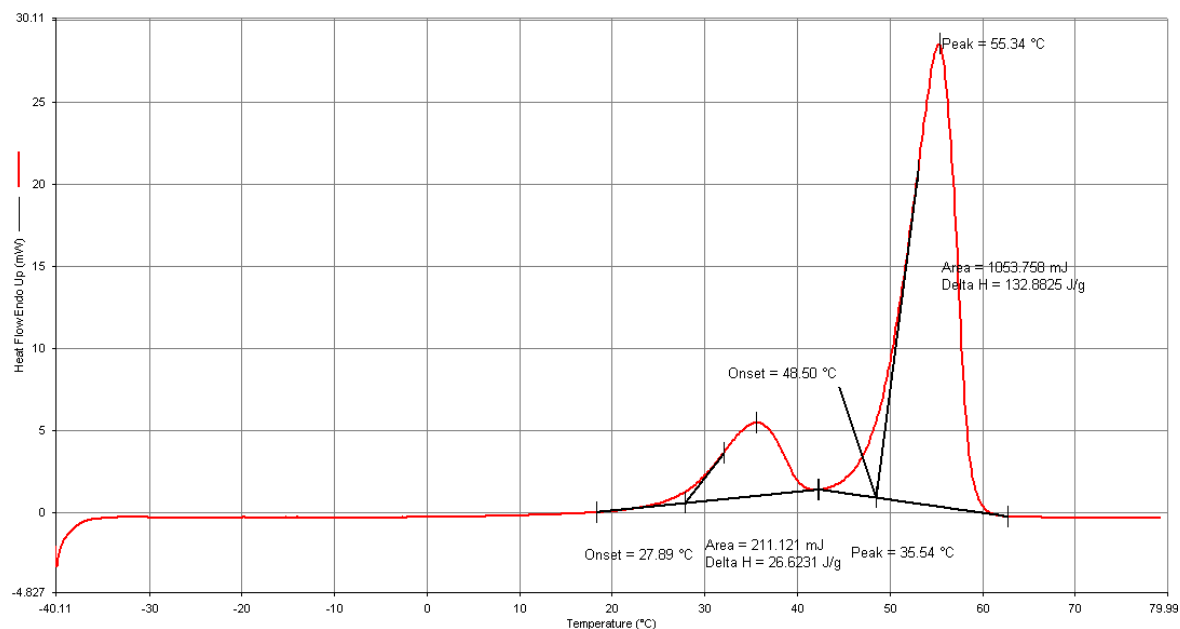


(b)

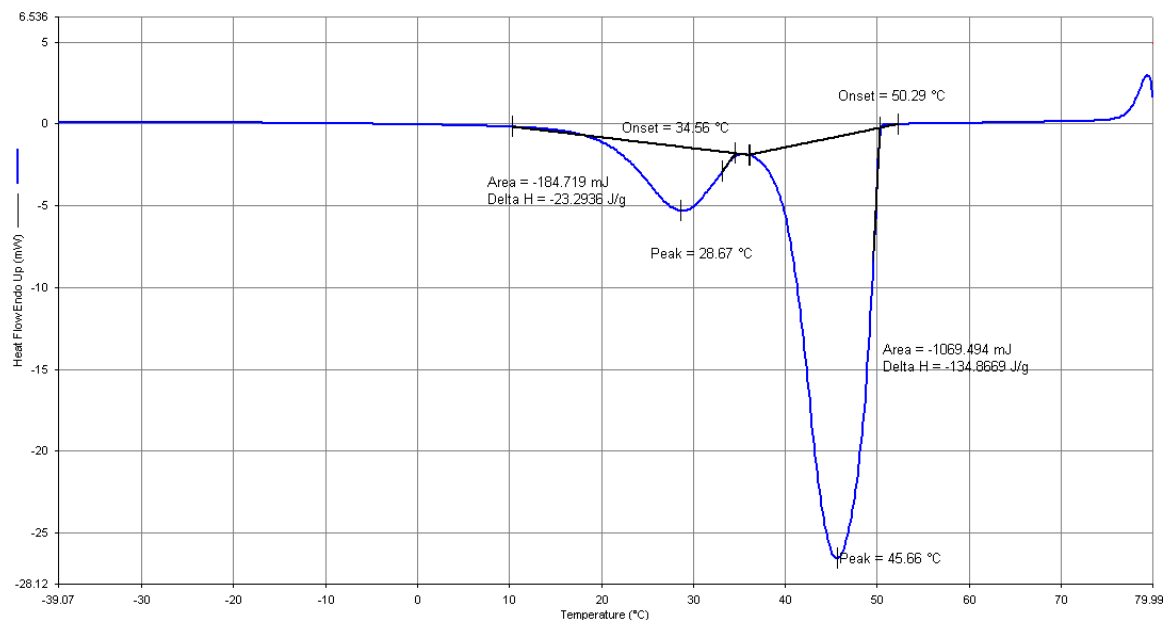
Figure 2. Etude de RT27 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

A2.2 Analyse des thermogrammes DSC de RT50

Les figures 3 et 4 présentent les analyses des thermogrammes des mesures DSC de la paraffine RT50 aux vitesses $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.



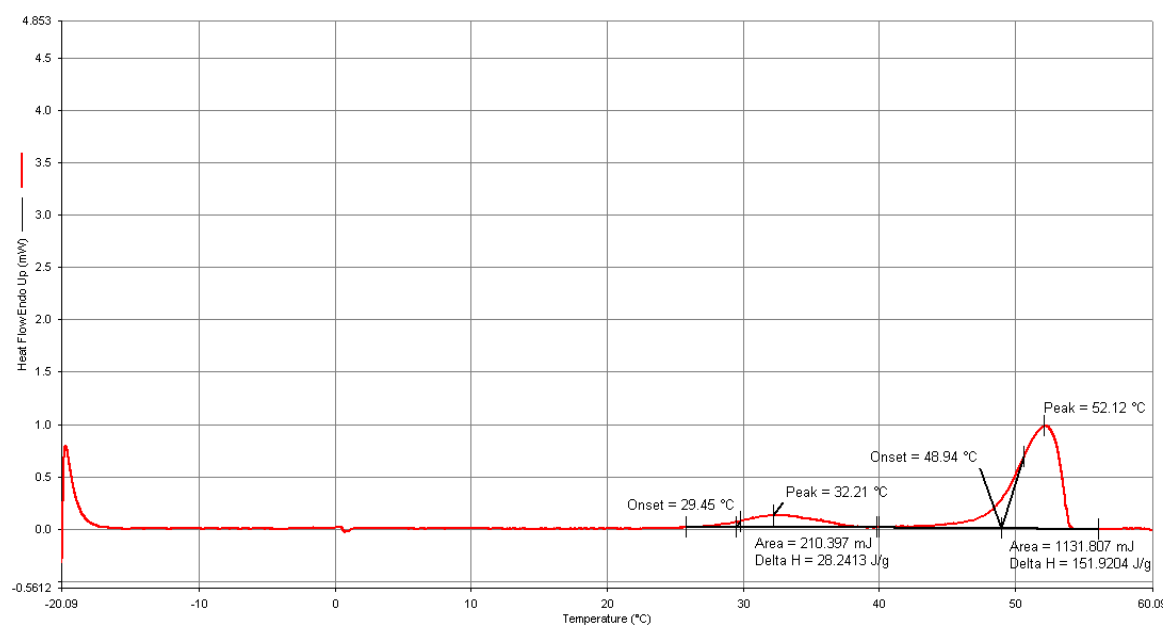
(a)



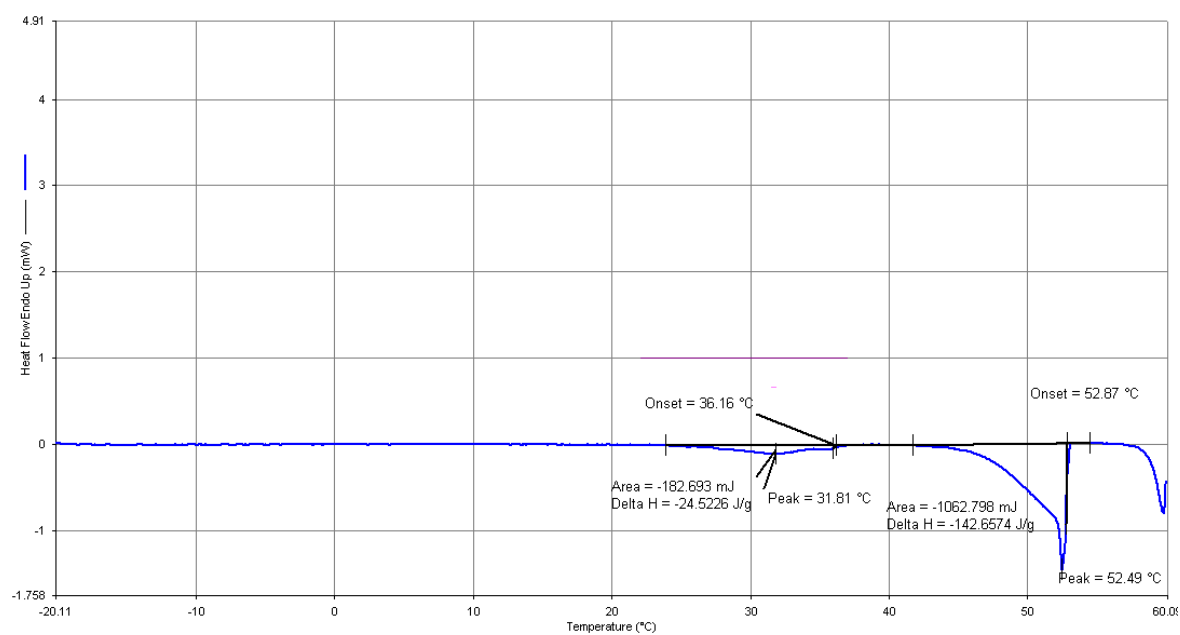
(b)

Figure 3. Etude de RT50 en chauffe (a) et en refroidissement (b) à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Annexe 2 - Thermogrammes des analyses calorimétriques différentielles



(a)



(b)

Figure 4. Etude de RT50 en chauffe et en refroidissement à $0,2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Annexe 3:

Description de la manipulation FISOMP

A3.1 Système d'acquisition des images

La caméra « WX100 » est une caméra couleur rapide qui a une taille du capteur de 20,48 - 20,48 mm. Sa vitesse peut atteindre 1080 images/s.

L'objectif « Sigma Macro » a un diamètre 78 mm, une longueur 126 mm et une ouverture F2,8. Il se caractérise par un grossissement, défini par le rapport entre la taille du capteur de la caméra et le champ de vision, variant de 1 /10 à 1/1 ajustable à l'aide d'une bague des distances. Ceci permet de faire des images à l'échelle de la totalité de l'échantillon étudié et à l'échelle d'une section du cet échantillon. Les distances du travail correspondante à chaque grossissement sont résumées dans le tableau 1.

Grossissement	Distance du travail
-	cm
1/10	119
1/5	70
1/3	49
1/2	40
1/1,5	35
1/1,2	33
1/1	31

Tableau 1. Distance de mise au point de l'objectif

A3.2 Système d'acquisition

Le module NI 9211 est dédié aux mesures des températures. Il a la capacité de conditionner les signaux électriques des thermocouples en des signaux analogiques. Il se caractérise par un étalonnage traçable certifié NIST [1] (National Institute for Standards and technology). Il offre une plage de température variant entre -40°C et 70°C. La compensation de soudure froide est intégrée dans ce module. Le module 9205 est un module de conditionnement de tension qui permet de mesurer la densité de flux de chaleur. Ceci est réalisé par la conversion de la tension aux bornes du module en un flux de chaleur en la divisant par le coefficient d'étalonnage du fluxmètre. Ce module se caractérise par 32 voies dédié à 32 entrées analogiques ou à 16 entrées différentielles, un taux d'échantillonnage maximale de 250 Kéch/s, une résolution de 16 bits. Il est également certifié NIST. Il est muni d'une protection contre les surtensions jusqu'à 60V entre les voies d'entrée et la voie commune « COM ». Il est à faible bruit. Le module 9263 est un module de sortie analogique utilisé pour trigger la caméra. Ce module est à 4 voies et il est

de résolution de 16 bits. Sa fréquence d'échantillonnage maximale est 100 Kéchs/s. Il se caractérise par une protection de surtension jusqu'à 30 V et il est certifié NIST. Il offre une protection contre le bruit et une précision relative élevée.

A3.3 Pilotage de « FISOMP » par un programme Lab VIEW

Le programme Lab VIEW de pilotage de la manipulation « FISOMP » est présenté par la figure 1. Son interface est illustrée par la figure 2.

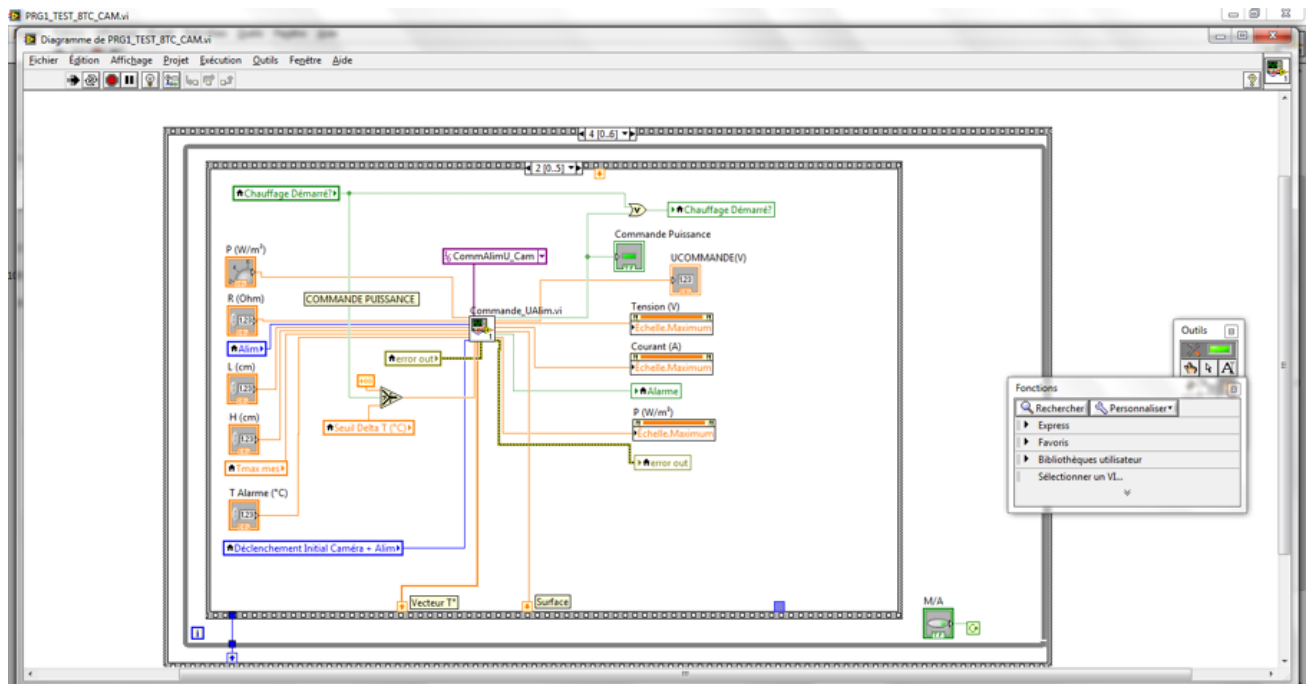


Figure 1. Programme Lab VIEW

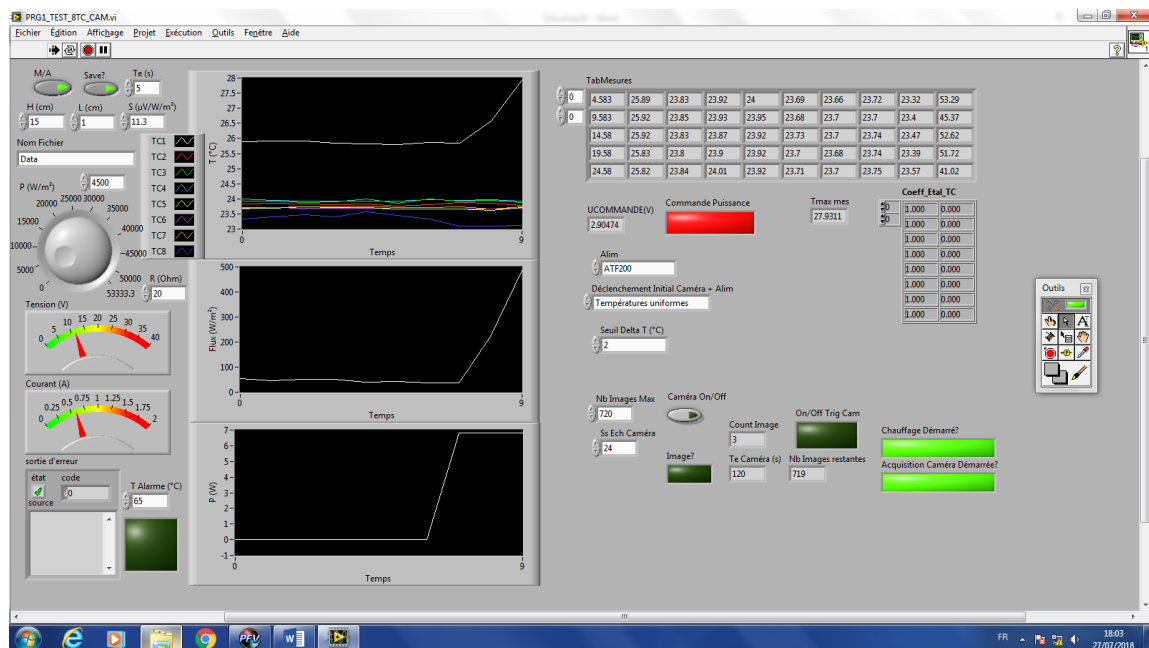


Figure 2. Interface du programme Lab VIEW

A3.3.1 Pilotage du système du chauffage

Pour piloter la partie du chauffage du dispositif expérimental, l'utilisateur commence par désigner les dimensions de la résistance chauffante, sa résistance électrique (en ohm) ainsi que la sensibilité du fluxmètre. Ensuite, deux types de conditions aux limites peuvent être appliquées à la paroi gauche de l'enceinte rectangulaire à travers l'interface d'un programme Lab View. L'utilisateur spécifie la température de consigne si la condition aux limites est du type Dirichlet et indique la puissance du chauffage pour une condition aux limites du type Neumann. Le chauffage peut être démarré par deux modes. Le premier mode est manuel et il s'effectue à travers le bouton M/A qui figure dans l'interface. Le deuxième mode intitulé « Températures uniformes » correspond à un démarrage conditionnel du chauffage. En effet, le programme est muni d'une fonction qui permet de démarrer le chauffage que lorsque le matériau au sein de l'enceinte rectangulaire a une température uniforme. Cette condition du déclenchement du chauffage est précisée par l'utilisateur par un seuil d'écart de température ΔT_{seuil} . Le chauffage démarre lorsque la différence entre la température maximale et minimale mesurée dans le matériau est inférieure ou égale au seuil indiqué par l'utilisateur. Le seuil utilisé dans cette thèse est 1°C.

Pour des raisons de sécurité, le programme arrête le chauffage dès que l'une des températures mesurées atteint la température d'alarme spécifiée par l'utilisateur à partir de l'interface. La température d'alarme utilisée dans les études du ce chapitre correspond à 65 °C. Elle est choisie en tenant compte de la température maximale de service de PETG ($T_{\text{max}} = 68^{\circ}\text{C}$) et de la température maximale de la résistance chauffante indiquée par Captec ($T_{\text{max}} = 90^{\circ}\text{C}$).

A3.3.2 Acquisition des données

Trois graphiques sont affichés sur l'interface du programme Lab VIEW, comme le montre la figure 2, afin de suivre en temps réel les mesures réalisées liées au système du chauffage. Le premier graphique correspond aux températures mesurées par le thermocouple intégré dans le fluxmètre (T_1), par les thermocouples gainés au sein de l'échantillon (T_2 au T_7) et par le thermocouple gainé mesurant la température ambiante (T_8). Le deuxième graphique illustre l'évolution de la densité du flux de chaleur mesurée par le fluxmètre en fonction du temps. Le dernier graphique présente la puissance délivrée par le générateur au cours du temps. Ces graphes permettent d'observer les mesures sur un petit intervalle du temps de 10 secondes et sur des laps du temps plus élargis qui peuvent atteindre 86400 secondes. L'acquisition des mesures présentées sur ces graphes s'effectuent à chaque pas d'acquisition t_e fixé par l'utilisateur. Le pas d'acquisition utilisé pour les études menées dans ce chapitre est 5 secondes.

Les résultats d'acquisition sont enregistrés à chaque pas dans un fichier type « texte » dont le nom est précisé par l'utilisateur à travers l'interface du programme.

A3.3.3 Programmation de l'acquisition des images

Le programme Lab VIEW permet de trigger la caméra par l'envoi d'un signal TTL d'une durée de 20 ms à chaque pas d'acquisition des images $t_{\text{caméra}}$ défini par l'utilisateur à travers l'interface. L'envoi d'un signal TTL par le programme correspond par conséquent à l'acquisition d'une image par la caméra. Le pas $t_{\text{caméra}}$ utilisé dans les études du ce chapitre est 120 s. Le nombre des images à prendre est indiqué également par l'utilisateur à travers l'interface pour programmer la séquence d'acquisition des images. Le déclenchement de l'exécution de cette séquence s'effectue par deux méthodes. La première consiste à un déclenchement manuel à l'aide d'une fonction « On/Off Trig Cam » qui figure dans l'interface comme le montre la figure 2. Elle est utilisée lorsque le démarrage du chauffage est manuel. La deuxième méthode survient lorsque le programme Lab VIEW fonctionne en mode « Températures uniformes » présenté dans le paragraphe du pilotage du système du chauffage. Dans ce cas, la séquence d'acquisition des images démarre simultanément avec le système de chauffage lorsque le seuil d'écart de température indiqué par l'utilisateur est atteint. Une fois l'acquisition des images est déclenchée, le programme est muni d'un compteur des images qui affiche sur l'interface le nombre des images restantes. Les acquisitions des images sont repérées dans le fichier des résultats type « text » par une valeur égale 1 dans une colonne associée à la commande de la caméra.

Références

[1] <https://www.nist.gov/>