

# Table des matières

Nomenclature .....	9
Introduction générale.....	11
<b>I. Etude bibliographique .....</b>	<b>15</b>
<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>I.2 Stockage d'énergie.....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.1 Stockage par chaleur sensible .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.2 Stockage par chaleur latente.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.3 Stockage thermochimique.....</b>	<b>21</b>
<b>I.2.4 Comparaison des trois principes de stockage.....</b>	<b>22</b>
<b>I.3 Matériaux à changement de phase.....</b>	<b>23</b>
<b>I.3.1 Types de matériaux à changement de phase solide ↔ liquide.....</b>	<b>23</b>
<b>I.3.2 Critères de sélection d'un MCP .....</b>	<b>25</b>
<b>I.3.3 Domaines d'applications des MCP .....</b>	<b>26</b>
<b>I.4 Méthodes d'intensification du transfert thermique dans les MCP .....</b>	<b>27</b>
<b>I.4.1 Conductivité thermique effective .....</b>	<b>28</b>
<b>I.4.2 Surface d'échange.....</b>	<b>47</b>
<b>I.4.3 Dimension caractéristique du module.....</b>	<b>52</b>
<b>I.4.4 Utilisation de plusieurs MCP – MCP en cascade.....</b>	<b>55</b>
<b>I.4.5 Synthèse des techniques d'intensifications de la conductivité thermique .....</b>	<b>57</b>
<b>I.5 Cristallisation des matériaux à changement de phase.....</b>	<b>58</b>
<b>I.5.1 Surfusion .....</b>	<b>58</b>
<b>I.5.2 Théorie de germination-croissance.....</b>	<b>59</b>
<b>I.5.3 Théories globales de cinétique de cristallisation.....</b>	<b>63</b>
<b>I.6 Conclusion partielle .....</b>	<b>66</b>
<b>II. Caractérisation thermique du matériau composite GNE-MCP .....</b>	<b>67</b>
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>II.2 Fabrication du matériau composite MCP-GNE .....</b>	<b>68</b>
<b>II.3 Caractérisation thermique du matériau composite .....</b>	<b>70</b>
<b>II.3.1 La conductivité thermique.....</b>	<b>71</b>
<b>II.3.2 Détermination des propriétés par calorimétrie différentielle à balayage .....</b>	<b>77</b>
<b>II.3.3 Cinétique de cristallisation par DSC.....</b>	<b>95</b>
<b>II.3.4 Dilatation thermique du matériau composite.....</b>	<b>120</b>
<b>II.4 Conclusion partielle .....</b>	<b>127</b>

<b>III.</b>	<b>Modélisation du changement de phase dans un matériau composite GNE-MCP</b>	129
III.1	Introduction	130
III.2	Modélisation du changement de phase d'une plaque de GNE-MCP	130
III.2.1	Description du dispositif expérimental	131
III.2.2	Instrumentation du matériau composite	133
III.2.3	Modélisation de changement de phase	134
III.2.4	Description de la modélisation numérique	137
III.2.5	Identification de la résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon	140
III.2.6	Estimation de la conductivité thermique plane et de la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre	141
III.2.7	Validation des modèles numériques en utilisant trois formulations de conservation d'énergie pendant le changement de phase	147
III.3	Modélisation du changement de phase sur un cylindre MCP-GNE	152
III.3.1	Dispositif expérimental	152
III.3.2	Modélisation numérique	158
III.4	Conclusion partielle	163
<b>IV.</b>	<b>Etude numérique et expérimentale d'un échangeur stockeur composé de plaques en matériau composite</b>	165
IV.1	Introduction	166
IV.2	Etude expérimentale	166
IV.2.1	Description du dispositif expérimental	166
IV.2.2	Instrumentation	167
IV.3	Simulation numérique	168
IV.3.1	Modèle numérique	168
IV.3.2	Propriétés thermiques	173
IV.3.3	Algorithme de calcul	176
IV.3.4	Vérification du caractère conservatif du modèle numérique	179
IV.4	Comparaison calcul-essais	180
IV.4.1	Variation de température expérimentale au sein du stock - données expérimentales	180
IV.4.2	Comparaison entre les puissances thermiques calculées et mesurées	181
IV.4.3	Comparaison des températures dans le stock	183
IV.4.4	Coefficient d'échange thermique global	185
IV.5	Conclusion partielle	187
<b>V.</b>	<b>Etude du vieillissement du matériau composite</b>	189
V.1	Introduction	190

<b>V.2</b>	<b>Vieillessement d'une plaque de matériau composite</b> .....	190
<b>V.2.1</b>	<b>Description du dispositif expérimental</b> .....	190
<b>V.2.2</b>	<b>Protocole d'essai</b> .....	191
<b>V.2.3</b>	<b>Résultats</b> .....	192
<b>V.2.4</b>	<b>Identification des propriétés thermiques</b> .....	194
<b>V.3</b>	<b>Etude du vieillissement d'un cylindre de matériau composite GNE-MCP</b> .....	199
<b>V.3.1</b>	<b>Description du dispositif expérimental</b> .....	200
<b>V.3.2</b>	<b>Instrumentation</b> .....	202
<b>V.3.3</b>	<b>Principe de fonctionnement</b> .....	202
<b>V.3.4</b>	<b>Exploitation des résultats</b> .....	203
<b>V.4</b>	<b>Conclusion partielle</b> .....	211
	<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	213
	<b>Références bibliographiques</b> .....	217
	<b>Annexe 1</b> .....	229



## Nomenclature

### Lettres et symboles

<b>C<sub>p</sub></b>	Capacité thermique massique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>h</b>	Enthalpie	J.g <sup>-1</sup>
<b>h<sub>conv</sub></b>	Coefficient d'échange convectif	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>T</b>	Température	K
<b>t</b>	Temps	s
<b>v</b>	Vitesse	m.s <sup>-1</sup>
<b>V</b>	Volume	m <sup>3</sup>
<b>m</b>	Masse	kg
<b>S</b>	Surface	m <sup>2</sup>
<b>e</b>	Epaisseur	m
<b>R</b>	Résistance thermique	m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance thermique de contact	m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
<b>Re</b>	Nombre de Reynolds	
<b>Nu</b>	Nombre de Nusselt	
<b>L</b>	Chaleur latente	J.kg <sup>-1</sup>
<b>J</b>	Critère de minimisation	K <sup>2</sup>
<b>P</b>	Puissance	W
<b>G</b>	Vitesse de croissance des sphérolites	m.s <sup>-1</sup>
<b>n</b>	Exposant d'Avrami	
<b>K<sub>Av</sub></b>	Coefficient d'Avrami	s <sup>-n</sup>
<b>K<sub>Oz</sub></b>	Coefficient d'Ozawa	(s/K) <sup>-n</sup>
<b>K<sub>Nakamura</sub></b>	Coefficient de Nakamura	s <sup>-1</sup>
<b>l</b>	Epaisseur d'une lamelle cristalline	m
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation	K
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion	K
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse	K
<b>T<sub>f</sub><sup>0</sup></b>	Température de fusion thermodynamique	K
<b>U*</b>	Energie d'activation	J.mol <sup>-1</sup>

### Lettres grecques

<b>ΔH</b>	Variation d'enthalpie massique	kJ.kg <sup>-1</sup>
<b>α</b>	Fraction transformée	
<b>β</b>	Fraction massique	
<b>λ</b>	Conductivité thermique	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>ρ</b>	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
<b>ΔG</b>	Variation d'enthalpie libre	J.g <sup>-1</sup>
<b>ΔT</b>	Degré de surfusion	K

$\sigma$	Enthalpie libre de surface d'un germe ( <i>e</i> extrémité, <i>gs</i> germe-substrat et <i>ms</i> fondu-substrat)	J.m <sup>-2</sup>
$\varphi$	Densité du flux	W.m <sup>-2</sup>
$\Phi$	Flux	W

Rapport-Gratuit.com

Introduction générale

Dans le cadre de la mise en œuvre de la loi sur la transition énergétique et la croissance verte, les acteurs publics et privés de la recherche sont invités à jouer un rôle prépondérant sur des thématiques telles que la gestion d'énergie, et l'efficacité énergétique.

En effet, la production et la consommation d'énergie enregistrent aujourd'hui un lourd bilan environnemental. Les défis environnementaux liés à l'énergie sont de plus en plus nombreux. Et, la demande croissante en énergie exerce une pression sur l'environnement. Toutefois, une réduction de sa consommation présente un défi majeur pour la recherche fondamentale et technologique, ainsi qu'un enjeu économique et environnemental.

Une solution assez prometteuse en termes de réduction de consommation dans le domaine industriel, est la récupération des sources de chaleurs « fatales », autrement dites « chaleurs perdues ». Ces dernières peuvent être rejetées sous forme d'eau de refroidissement, des condensats, fumées, air chaud ou vapeur...

Ces chaleurs fatales sont issues d'un procédé de production ou de transformation, où l'énergie thermique n'est pas utilisée en totalité. Une partie de la chaleur est alors inévitablement rejetée. C'est en raison de ce caractère inéluctable qu'on parle de production de « chaleur fatale ». L'industrie présente un gisement de récupération de chaleur fatale de 109,5 TWh, soit 36 % de sa consommation de combustibles, dont 52,9 TWh sont à des températures supérieures à de 100°C (Source ADEME, 2017). Cependant, la production d'énergie à partir de la chaleur fatale, n'est pas forcément synchrone avec la consommation, d'où le stockage d'énergie est nécessaire pour répondre à ces enjeux. En effet, il s'agit d'équilibrer dans le temps l'offre et la demande en énergie.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été lancées pour améliorer l'efficacité énergétique de plusieurs procédés, en stockant cette énergie perdue et en l'utilisant soit pour une valorisation en interne ou en externe. La plupart du temps la valorisation en interne est privilégiée. C'est la démarche la plus cohérente d'un point de vue énergétique et économique.

A ce jour, le stockage d'énergie est majoritairement étudié pour des applications basées sur du stockage d'énergie d'origine solaire comprenant un cycle thermique par jour. Ce faible nombre de cycles allonge la durée de retour sur investissement des solutions, et ainsi limite grandement l'utilisation de certaines techniques plus performantes, notamment d'un stockage par chaleur latente.

Le stockage thermique par chaleur latente est une technique prometteuse, à la fois du point de vue environnemental et du point de vue de l'efficacité énergétique. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage sont appelés, Matériaux à Changement de Phase (MCP). Ces derniers sont très connus pour leur forte densité énergétique et leur stockage ou restitution d'une grande quantité de chaleur à température quasi-constante. Néanmoins, la plupart des MCP présentent une conductivité thermique faible ( $0,1 - 0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Ceci limite les puissances d'échange de chaleur.



Au cours de nos travaux, nous nous sommes principalement focalisés sur le stockage de chaleur pour les procédés industriels avec un nombre important de cycles par jour et un temps caractéristique de charge et décharge faible (de l'ordre de quelques minutes). Par conséquent, la conception d'un matériau de stockage efficace requiert le développement de techniques d'amélioration des transferts thermiques. Pour cela, l'obtention de taux de transfert de chaleur compatible avec les applications industrielles impose, au choix, d'utiliser une surface d'échange importante avec le MCP, d'améliorer de la conductivité effective du matériau, d'encapsuler le MCP dans des éléments de petites tailles, ou d'associer différents MCP pour un fonctionnement en cascade.

Cette étude s'inscrit dans la continuité de la thèse de Kevin MERLIN [1]. Lors de cette dernière, un concept de stockage par chaleur latente dopé en conductivité thermique a été développé, caractérisé puis testé sur un démonstrateur d'échangeur-stockeur (6 kWh - 100 kW). Ce système a présenté des résultats prometteurs en termes de temps de retour [2] pour des applications industrielles à cycles thermiques courts.

Les travaux effectués dans cette thèse s'inscrivent également dans les travaux d'un projet pour la société Hutchinson. L'application visée par ce projet se focalise sur le préchauffage de l'huile du moteur en utilisant un MCP dans l'optique de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> lors du démarrage d'un véhicule à froid. Ce préchauffage doit être réalisé en une minute même après plusieurs heures d'inactivité. Pour cela, une intégration d'un système de stockage par chaleur latente est envisagée avec une restitution de la chaleur à une température proche de 70°C. Dans ce contexte, le matériau composite choisi, est une association de structure conductrice de Graphite Naturel Expansé (GNE), et de Matériau à Changement de Phase (MCP) de type paraffine RT70 HC.

Les travaux de cette thèse s'appuient donc sur une étude fine des transferts dans un échangeur-stockeur, comportant un MCP de type paraffine RT70 HC et une structure conductrice de type Graphite Naturel Expansé (GNE) compressé. Une parmi les originalités de la thèse repose sur la nature du MCP choisi. Ce dernier possède une cristallisation présentant deux transformations différentes. Ce comportement est connu pour certains types de MCP sans structure conductrice. C'est pourquoi, une étude approfondie sur la connaissance thermique d'un MCP dans une structure conductrice a été réalisée. Ce travail est valorisable dans toutes les applications impliquant un MCP présentant une cinétique de solidification significative par rapport au temps de déstockage.

L'étude a été menée à différentes échelles du matériau : à l'échelle du milligramme en DSC, du gramme en encapsulation, de quelques centaines de grammes pour les plaques, et du kilogramme pour les stocks.

Le manuscrit se décompose en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des différentes voies de stockage de chaleur, les différentes méthodes d'intensification du transfert thermique dans un MCP, et également un état de l'art sur les études déjà réalisées pour stocker de la chaleur dans un MCP

dopé en conductivité. La théorie de cinétique de cristallisation est aussi décrite, en présentant les différentes approches globales qui permettent de prendre en compte une fonction de cinétique.

Le deuxième chapitre développe la méthode de fabrication et de caractérisation du matériau composite. La caractérisation du matériau est basée sur l'identification des propriétés thermo-physiques et de la fonction de cinétique de cristallisation, en utilisant plusieurs méthodes. Les résultats de cette partie sont utilisés pour modéliser le comportement du matériau pendant son changement de phase.

Le troisième chapitre développe dans un premier temps, une identification hors changement de phase, de la conductivité thermique plane et des résistances thermiques de contact avec le matériau à l'aide d'un dispositif expérimental couplé à un modèle numérique développant une méthode inverse. Ensuite, une étude du comportement thermique d'une plaque de matériau composite pendant son changement de phase est réalisée. Un modèle numérique de changement de phase, introduisant les fonctions de cinétiques est validé expérimentalement. Une seconde géométrie du matériau composite a été aussi étudiée. Cette dernière est sous forme d'un cylindre de matériau composite encapsulé d'aluminium. Une modélisation de changement de phase est aussi réalisée et validée expérimentalement.

Le quatrième chapitre développe une modélisation numérique d'un échangeur stockeur, composé d'un réseau de plaques traversant orthogonalement cinq tubes en cuivre. Pour cela, une simulation numérique 2D par éléments finis avec Comsol, complétée dans la troisième dimension par une routine sous Matlab couplant les différentes plaques, a été réalisée et validée expérimentalement. Le changement de phase est modélisé en prenant en compte la fonction de cinétique de cristallisation du matériau.

Le cinquième chapitre présente deux dispositifs expérimentaux de vieillissement du matériau composite GNE/MCP. Le premier dispositif permet d'étudier le vieillissement d'une plaque de matériau composite en imposant 1500 cycles thermiques. Le second, permet d'étudier le vieillissement d'un cylindre de GNE-MCP encapsulé d'aluminium en imposant 8500 cycles thermiques. Les propriétés thermiques du matériau vieilli dans les deux dispositifs expérimentaux ont été calculées et comparées aux propriétés thermiques du matériau avant le cyclage.

## I. Etude bibliographique

## I.1 Introduction

Ce chapitre vise à présenter, dans un premier temps, un état de l'art des principaux systèmes de stockage d'énergie. Des exemples de réalisation de chaque méthode sont aussi exposés.

Dans un second temps, les différentes catégories de matériaux à changement de phase et les principales méthodes d'intensification du transfert sont présentées.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la cinétique de cristallisation. La théorie de germination-croissance et les théories globales pour identifier une fonction de cinétique de cristallisation, variant en fonction du temps ou de la température, sont expliquées.

## I.2 Stockage d'énergie

Trois principaux phénomènes physiques sont utilisés pour le stockage d'énergie thermique :

- Stockage par chaleur sensible : la quantité de chaleur échangée s'effectue sans transition de phase par variation de température du matériau de stockage.
- Stockage par chaleur latente : la quantité d'énergie échangée entraîne un changement de phase du matériau.
- Stockage thermo-chimique : Le stockage est réalisé grâce à l'énergie échangée lors d'une réaction chimique réversible endo/exothermique.

La Figure 1 montre les différents matériaux qui peuvent être utilisés pour chaque type de stockage d'énergie [3]. Ceux-ci sont décrits dans le paragraphe suivant.

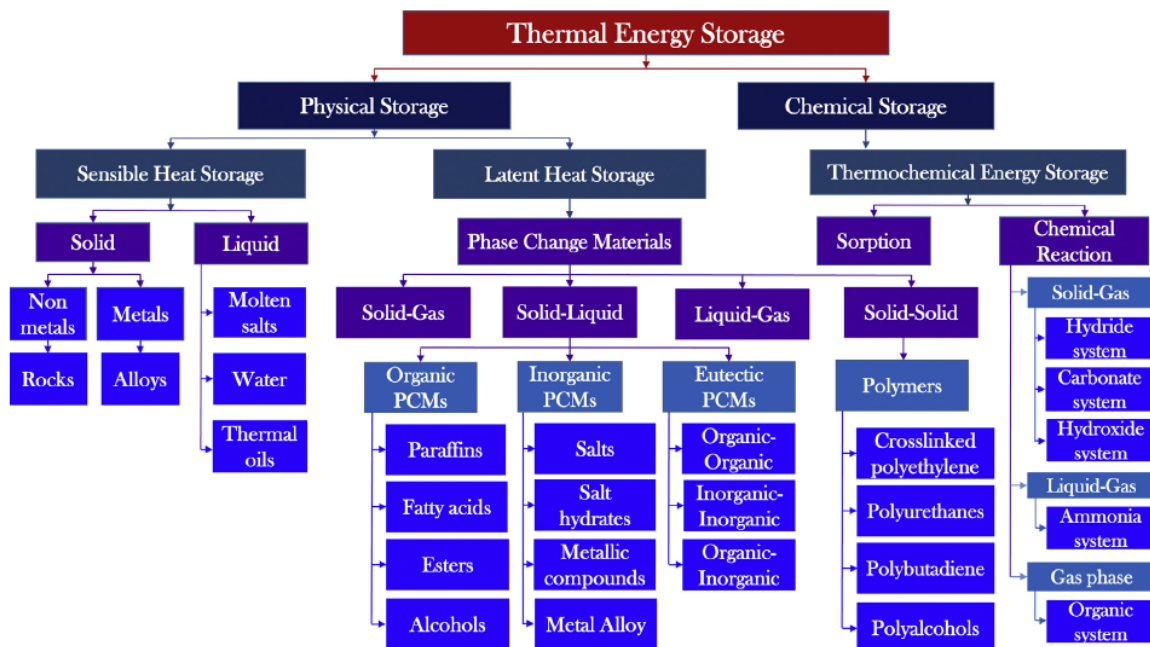


Figure 1 : Différents types de stockage d'énergie et matériaux stockeur associés [3].

### I.2.1 Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible consiste à stocker de l'énergie par variation de température. Il s'agit de réchauffer un matériau d'une température  $T_1$ , jusqu'à une température  $T_2$ , et ensuite l'isoler thermiquement. Ce stockage, accumule une quantité de chaleur  $E_{sensible}$ , proportionnelle à sa masse  $m$ , et à sa capacité thermique massique  $C_p$  telle que présentée dans l'équation suivante [4] :

$$E_{sensible} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p(T) \cdot dT \quad \text{Équation 1}$$

En prenant l'hypothèse que la variation de la capacité thermique massique du matériau-stockeur est négligeable sur l'intervalle de température considéré, l'Équation 1 devient :

$$E_{sensible} = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{Équation 2}$$

Les matériaux de stockage par chaleur sensible les plus utilisées, sont sous forme de solides ou de liquides. Le stockage s'effectue alors sous forme de lit granulaire ou une forme matricielle fixe [5] [6] [7].

Pour les matériaux solides les plus utilisés, on retrouve les métaux, tels que le cuivre, l'aluminium, la fonte, le fer ainsi que d'autres alliages [8], ou les non métaux, tels que le béton, la roche, le gravier, la brique et le granit [9].

A savoir que les métaux présentent des diffusivités thermiques élevées et sont donc adaptés aux applications impliquant une charge et une décharge rapides. Tandis que les matériaux à faible diffusivité thermique conviennent aux applications impliquant une charge et une décharge plus lentes.

Pour les matériaux liquides, on retrouve les sels fondus, l'eau, les huiles thermiques. L'eau possède une capacité thermique élevée ( $4186 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et représente un des candidats les plus performants pour des systèmes de stockage sensible à températures inférieures à  $100^\circ\text{C}$  [10]. Tandis que les sels fondus sont adaptés à des températures élevées [11].

Un exemple d'un système de stockage par chaleur sensible à base de béton est présenté en Figure 2. Ce système est utilisé en industrie pour la récupération d'énergie fatale. Le béton est employé à cause de son faible coût, de sa disponibilité, et de sa résistance mécanique élevée. Le fait que le béton présente une faible conductivité thermique n'est pas forcément un handicap pour un temps caractéristique de stockage long [12] [13].

Le centre allemand de recherche DLR et son partenaire industriel Züblin AG ont présenté le 16 septembre 2008 un système pilote de stockage de chaleur sensible, en utilisant du béton pour centrales solaires thermiques à concentration (CSP).



Figure 2 : Module de stockage utilisant le béton [14].

Dr. Rainer Tamme montre que le système de béton testé est une solution très économique en comparaison aux systèmes de stockage thermique par sel fondu. Ceci a déjà été démontré avec succès en Espagne, sur la plateforme solaire d'Almeria, où le DLR exploite des installations solaires expérimentales [14]. Pour charger le stock, le fluide caloporteur chauffé passe à travers les tubes et réchauffe le béton. Lors de la décharge, le fluide caloporteur froid s'écoule dans la direction d'écoulement opposée à celle dans l'opération de charge et elle est chauffée par le béton. La Figure 3 montre l'évolution de la température dans le module de stockage.

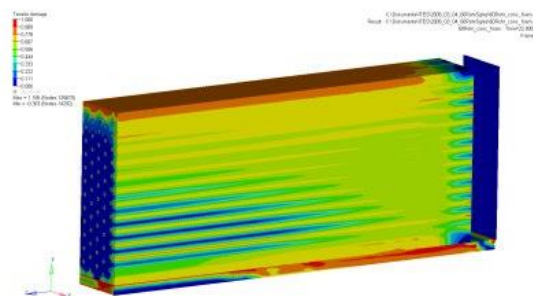


Figure 3 : Evolution de la température dans un système de stockage en utilisant du béton [14].

Pour le stockage thermique par chaleur sensible utilisant des matériaux liquides, le ballon d'eau chaude sanitaire en est l'exemple le plus répandu. Pour les applications à hautes températures (200-300°C), un fluide organique ou des sels sont utilisés comme agent stockant. Le système peut être constitué d'un ou de deux réservoirs. Le stockage dans un seul réservoir est privilégié pour des questions de coût. Cependant, il impose une maîtrise du gradient thermique dans le réservoir. En effet, cette application repose sur la stratification naturelle du matériau pour stocker un fluide chaud et froid dans un même réservoir. Ce réservoir est composé d'une couche à une température élevée dans la partie supérieure, et une couche à une température plus faible dans la partie inférieure. Entre les deux, on retrouve une zone de gradient thermique, qu'on appelle la thermocline. La Figure 4 nous montre un exemple d'un système de stockage thermocline développé par L. Andre [15].

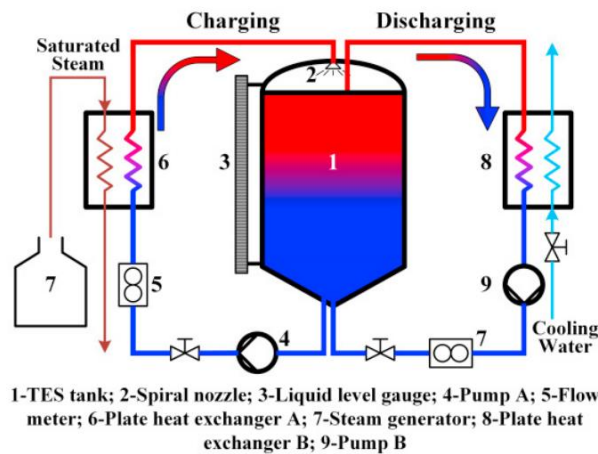


Figure 4 : Schéma d'un système de stockage par thermocline [15].

Le Tableau 1 montre les différents matériaux de stockage sensible en fonction de leurs propriétés thermo-physiques [16]. On note que le Cofalit®, en plus de ses capacités de stockage intéressantes, proche de celles de l'eau, présente un coût très intéressant, utilisable à hautes températures et chimiquement sans danger, contrairement aux sels fondus. Il justifie l'intérêt que lui porte la communauté scientifique [17].

Tableau 1 : Propriétés thermo-physiques de certains matériaux utilisés pour du stockage par chaleur sensible. [16]

Matériau	Température (°C)		Etat	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	Conductivité thermique (W/(m.K))	Capacité thermique (J/kg.K)	Capacité thermique volumique (kWh <sub>t</sub> /m <sup>3</sup> )	Coût (US\$/kg)	Coût (US\$/kWh <sub>t</sub> )
	Basse	Haute							
Béton armé HT	200	400	Sol	2500	1,5	850	118	0,05	1
NaCl (sel)	200	500	Sol	2160	7	850	153	0,15	1,5
Fonte	200	400	Sol	7200	37	560	224	1	32
Acier trempé	200	700	Sol	7800	40	600	650	5	60
<b>Briques réfractaires</b>	<b>200</b>	<b>1200</b>	<b>Sol</b>	<b>3500</b>	<b>5</b>	<b>1150</b>	<b>958</b>	<b>2</b>	<b>6</b>
<b>Cofalit®</b>	<b>200</b>	<b>1200</b>	<b>Sol</b>	<b>3000</b>	<b>2</b>	<b>1000</b>	<b>833</b>	-	-
Eau liquide	0	100	Liq	1000	0,6	1180	32	-	-
HITEC sel solaire	120	133	Liq	-	-	-	-	-	-
Sels fondus solaires	265	565	Liq	1870	0,52	1600	250	0,50	3,7
Huile minérale	200	300	Liq	770	0,12	2600	55	0,3	4,2
<b>Sels de carbonate</b>	<b>450</b>	<b>850</b>	<b>Liq</b>	<b>2100</b>	<b>2</b>	<b>2000</b>	<b>420</b>	<b>1,9</b>	<b>8,9</b>
Vapeur surchauffée	100	300	Gaz	0,4	0,04	2	4x10 <sup>-5</sup>	-	-

## I.2.2 Stockage par chaleur latente

Le stockage par chaleur latente, consiste à chauffer un matériau jusqu'à ce qu'il change son état physique, c'est-à-dire, de la phase solide à la phase liquide, ou soit de la phase liquide à la phase gaz, ou encore lors d'une transition solide-solide. Les matériaux utilisés pour ce type de stockage, sont appelés « Les Matériaux à Changement de Phase (MCP) ».

Lorsque le matériau est chauffé, il accumule tout d'abord une quantité d'énergie sous forme de chaleur sensible jusqu'à ce qu'il atteigne sa température de changement de phase. A ce stade, l'énergie apportée au matériau est utilisée pour accomplir le changement de phase.

Une fois la transformation complète, la température du matériau augmente de nouveau jusqu'à atteindre la température de la source de chaleur.

A l'inverse, au cours du refroidissement, le matériau retourne à la phase solide ou liquide en cédant sa chaleur latente. Le changement de phase s'opère en général dans une faible plage de température [1].

La quantité d'énergie stockée et restituée sous forme de chaleur latente  $E_{latent}$ , est proportionnelle à la masse du matériau  $m$ , et de sa chaleur latente  $\Delta H$  comme le montre l'Équation 3:

$$E_{latent} = m \times \Delta H_{Solide/liquideouliquide/gaz} \quad \text{Équation 3}$$

La quantité d'énergie totale stockée  $Q$  peut être exprimée pour le cas de la transition solide-liquide selon l'Équation 4 lorsque la température initiale  $T_{initiale}$  est inférieure à température de fusion  $T_{fusion}$ , qui est de même inférieure à la température finale  $T_{finale}$  [18] [19]

$$Q = \int_{T_{initiale}}^{T_{fusion}} m \cdot C_{p\text{ solide}} \cdot dT + m \cdot \Delta H_{S-L} + \int_{T_{fusion}}^{T_{finale}} m \cdot C_{p\text{ liquide}} \cdot dT \quad \text{Équation 4}$$

En règle générale, lors du processus de changement de phase, la température de ces matériaux reste quasi-constante comme l'illustre la Figure 5 [3].

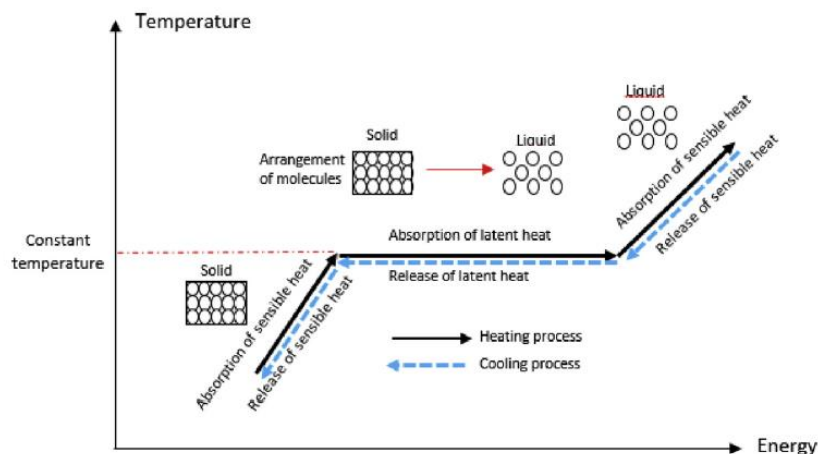


Figure 5 : Evolution de la température de changement de phase en fonction et la quantité d'énergie stockée ou restituée [3].

L'avantage d'utiliser les matériaux présentant une transition solide-solide est leur faible expansion volumique, ce qui limite les risques de fuites et de surpression. Cependant, la chaleur latente est généralement plus faible devant une transition solide-liquide.

Les transformations de type liquide-gaz présentent la plus grande chaleur latente. Néanmoins l'expansion du matériau est importante, due à l'évaporation du liquide, rendant ce système de stockage technologiquement complexe.



Bien que la chaleur latente de fusion soit plus faible que la chaleur latente d'évaporation, la transition solide-liquide est la plus utilisée [20]. Les matériaux à changement de phase solide/liquide présentent un bon équilibre entre leurs capacités de stockage et leurs facilités de mise en œuvre.

### I.2.3 Stockage thermochimique

Le stockage d'énergie thermique par thermochimie consiste en l'utilisation de l'énergie endothermique des réactions chimiques réversibles. La chaleur de réaction stockée est restituée lors de la réaction inverse (exothermique). Il s'agit généralement de réactions entre différents sels et un liquide (hydrates). Il est possible d'associer les matériaux réactifs (sels) à une matrice (cuivre, aluminium...), afin d'améliorer les paramètres de transfert thermique. La réaction thermochimique est définie par l'Équation 5:



avec A, B et C trois composés chimiques différents et Q la quantité d'énergie thermique. S et g désignent respectivement les phases solides et gazeuses.

Lors de la charge, un composé A(s) chauffé se décompose pour former les produits B(s) et C(g) lors d'une réaction endothermique. Ce type de stockage est sous forme d'un potentiel chimique sans perte de chaleur.

La réaction réversible exothermique, correspond à la phase de restitution. Les produits B et C sont mis en contact afin de régénérer le produit initial A et restituer une quantité de chaleur Q [21] [15].

Un exemple d'un cycle thermochimique de stockage qui utilise la chaleur produite dans un récepteur solaire est montré sur la Figure 6. La chaleur solaire, permet d'activer une réaction chimique endothermique réversible de stockage en journée. Au cours des heures non ensoleillées, une restitution totale de l'énergie thermique via la réaction inverse, exothermique, est alors appliquée [21].

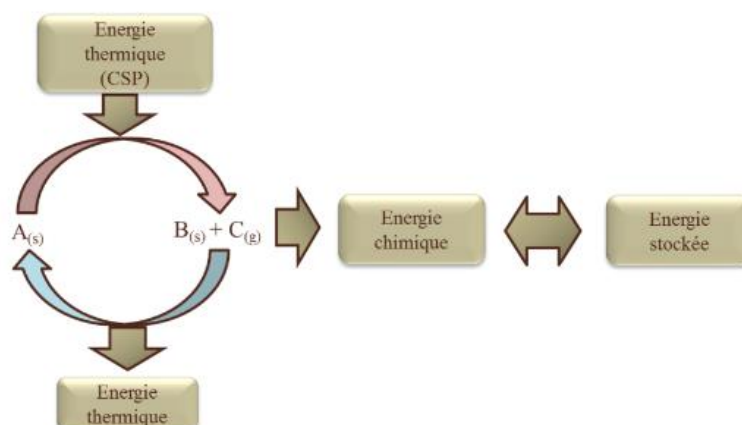


Figure 6 : Exemple d'un cycle thermochimique de stockage de chaleur [15].

Le stockage thermochimique se distingue par sa densité énergétique la plus élevée par rapport aux deux autres types de stockage. Aussi, ce type de stockage permet des durées de stockage plus élevées, car les composés B et C peuvent être conservés séparément sans perte et sans limitation de temps. Néanmoins cette technologie est moins mature technologiquement que les autres [21].

### 1.2.4 Comparaison des trois principes de stockage

Les trois principaux modes de stockage sont présentés en Figure 7 en fonction de leurs températures d'applications et de la quantité d'énergie stockée par unité de volume. On remarque que chaque méthode correspond à une gamme de températures d'application et que la densité énergétique de chaque méthode croît en fonction de la température.

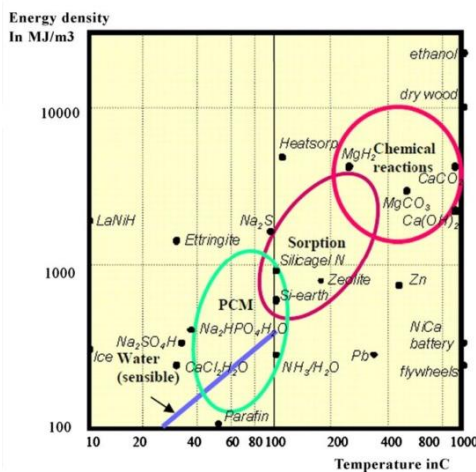


Figure 7 : Modes de stockage thermique en fonction des températures d'applications et de la quantité d'énergie stockée [22].

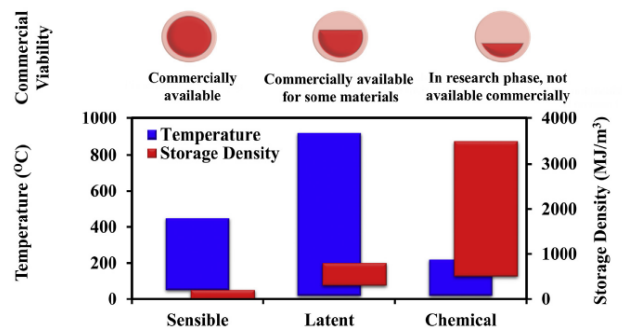


Figure 8 : Température de fonctionnement, densité de stockage, et maturité du système en fonction de chaque type de stockage [3].

La Figure 8 montre un aperçu de la plage de températures de fonctionnement, de la densité de stockage et de la maturité du procédé de stockage [3]. On remarque que le stockage thermochimique représente l'avantage d'une densité de stockage la plus élevée en comparant aux deux autres modes et d'un temps de stockage infini, sans perte. Néanmoins, rappelons que son degré de maturité n'est pas très développé en comparant aux deux autres types de stockage [22] [23].

Le stockage par chaleur latente permet d'obtenir une densité de stockage plus importante que le stockage par chaleur sensible sur une faible variation de température [24] [25]. Néanmoins, l'usage des MCP, est généralement limité par leurs coûts et par des propriétés thermophysiques pas toujours bien déterminées, contrairement aux matériaux utilisés au stockage par chaleur sensible, qui sont largement commercialisés [26] [27] [28].

Au cours de nos travaux, nous avons fait le choix d'utiliser le stockage par chaleur latente, en raison de la gamme de température visée dans notre étude (entre 60°C et 100°C), et aussi de son degré de maturité scientifique élevée.

### I.3 Matériaux à changement de phase

En se basant sur la littérature scientifique, les matériaux à changement de phase de transformations liquide ↔ gaz ou solide ↔ gaz sont peu utilisés en raison des grands volumes requis, et des changements volumétriques associés à la transition de phase élevés, comme le système eau-vapeur. Tandis que pour les MCP de transformations solide ↔ solide, la chaleur de transition de phase est relativement faible par rapport à celle des MCP solides ↔ liquides [29][30], tels que polyalcool [31], polyuréthanes [32][33], polyéthylène réticulé et d'autres polymères [34] [35].

Pour ces raisons, nous avons fait le choix de nous concentrer sur l'étude des MCP de transition solide ↔ liquide pour leur facilité de mise en œuvre et leur degré de maturité élevé.

#### I.3.1 Types de matériaux à changement de phase solide ↔ liquide

Dans la littérature scientifique, on retrouve plusieurs catégories de MCP à changement de phase solide ↔ liquide [36] [37]. Comme représenté en Figure 9, trois types de matériau à changement de phase existent : les matériaux organiques, inorganiques et composés [38] [39] [40].

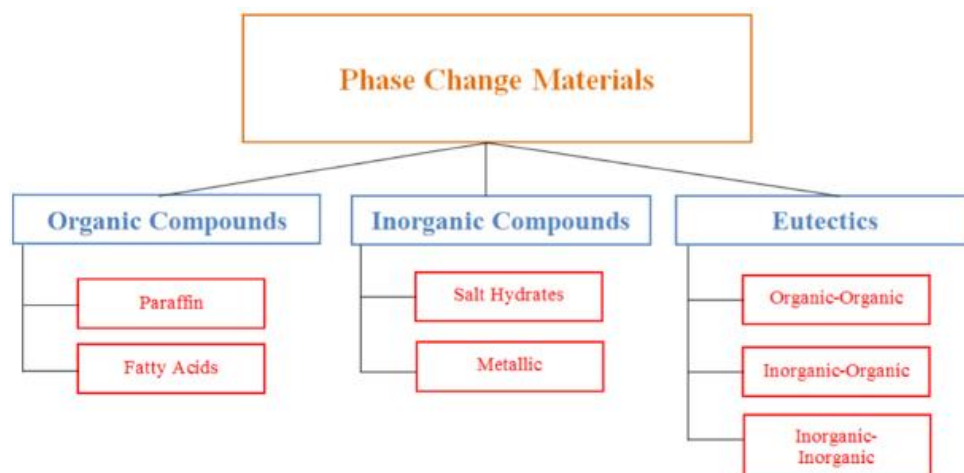


Figure 9 : Classification des MCP [41].

##### I.3.1.1 Les matériaux organiques

Dans cette famille, on peut trouver les paraffines, les acides gras, les alcools gras, les esters et les polyols. Les plus connus et utilisés sont les paraffines (Figure 10). Ce sont des alcanes avec une formule générale de  $C_nH_{2n+2}$ . Plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée est élevée, plus la température de fusion et la chaleur latente sont grandes.

Ces matériaux présentent des enthalpies de changement de phase comprises entre 150 et 260  $J.g^{-1}$ , et une capacité thermique variant de 2 à 2.3  $J.g^{-1}.K^{-1}$ . Leur retrait volumique varie de 7 à

15% lors de la solidification. La densité énergétique des paraffines est de l'ordre de  $2 \cdot 10^5 \text{ kJ.m}^{-3}$ . Ces matériaux sont aussi non toxiques et proposent une large gamme de température de changement de phase allant jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  [42]. Ces produits sont largement disponibles dans le commerce, comme chez Rubitherm, PCM Product et Merck. Cependant, leur majeur inconvénient, est leur faible conductivité thermique qui est de l'ordre de  $0.2 \text{ W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui limite les transferts thermiques dans le milieu du stockage.



Figure 10 : Image de paraffine RT60 de Rubitherm.

Les acides gras sont également largement étudiés. Ils proposent aussi une large gamme de température de changement de phase. Leur chaleur latente est du même ordre de grandeur que celle des paraffines. Cependant, ils présentent un problème de stabilité thermique au-dessus du point de fusion. Ce problème est dû à la vaporisation du matériau quand il est liquide [42]. Ceci est également observé pour les paraffines, mais moins significatif que les acides gras.

Les polyols, ou sucre alcools [43], peuvent présenter des densités énergétiques plus importantes par rapport aux paraffines et aux acides gras. Ils sont non toxiques et disponibles. Leur majeur inconvénient est un degré de surfusion élevé. Ceci signifie que lors de la cristallisation, le MCP peut rester liquide même en dessous de leur température de fusion.

### **I.3.1.2 Les matériaux inorganiques**

Les matériaux inorganiques sont regroupés en deux groupes : les métaux et les sels hydratés.

Les métaux sont utilisés pour des températures de fonctionnement pouvant atteindre  $1000^\circ\text{C}$ . Ils présentent l'avantage d'être de bons conducteurs thermiques, et d'avoir une chaleur latente élevée pouvant aller jusqu'à  $750 \text{ J.g}^{-1}$ . Néanmoins leur coût et les problèmes de corrosion freinent leur usage [44].

Les sels hydratés sont utilisables dans une large gamme de température, de  $250$  à  $1700^\circ\text{C}$ . Ces MCP présentent l'avantage d'une meilleure conductivité thermique ( $0.8 \text{ W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) par rapport aux paraffines ( $0.2 \text{ W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Leur chaleur latente peut atteindre les  $300 \text{ J.g}^{-1}$ . L'expansion thermique est plus faible en comparée aux matériaux organiques qui est de l'ordre de 7% [44] [45]. L'inconvénient majeur de ce type de MCP est leur surfusion, qui peut atteindre une centaine de degrés sur certains composés [44] [46]. Un autre point non négligeable est la corrosion avec les métaux, rendant la conception des réservoirs plus compliquée.

### I.3.1.3 Les matériaux composés ou eutectiques

Les matériaux composés ou eutectiques présentent un mélange entre des composants organiques, des composants inorganiques ou encore un mélange entre les deux. Ils sont ainsi classés comme eutectiques organiques, eutectiques inorganiques et eutectiques organiques-inorganiques.

En général, les eutectiques sont des mélanges organiques et inorganiques. Le principal avantage pour ce type de MCP, est leur chaleur latente élevée [47] [48] [49].

### I.3.2 Critères de sélection d'un MCP

Le Tableau 2, présente une synthèse des avantages et inconvénients de chaque type de matériaux à changement de phase.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des trois types de MCP.

	Avantages	Inconvénients
Matériaux inorganiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Faible coût</li><li>- Faible expansion</li><li>- Conductivité thermique élevée</li><li>- Chaleur latente élevée</li><li>- Non-inflammable</li><li>- Recyclable</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Corrosion</li><li>- Surfusion</li></ul>
Matériaux organiques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Faible coût</li><li>- Recyclable</li><li>- Peu de surfusion</li><li>- Chaleur latente élevée</li><li>- Disponible dans une large gamme de température</li><li>- Chimiquement stable</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Inflammable</li><li>- Faible conductivité thermique</li><li>- Expansion thermique</li></ul>
Matériaux composés	<ul style="list-style-type: none"><li>- Densité énergétique importante</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Coûteux</li><li>- Surfusion</li></ul>

Le choix de sélection d'un MCP repose sur l'étude des propriétés thermiques, physiques, cinétiques, chimiques et économiques [50]. Les propriétés suivantes sont recherchées.

#### Propriétés thermiques

- La température de fusion et de solidification doit être située dans la plage de fonctionnement du procédé.

- Avoir une faible plage de température de changement de phase afin de pouvoir concentrer l'enthalpie de changement de phase autour de la température visée
- Avoir une chaleur latente importante afin de pouvoir stocker une grande quantité d'énergie à partir d'une petite quantité de matériau, et donc, une densité énergétique importante [ $\text{J.m}^{-3}$ ]
- Présenter une conductivité thermique importante permettant d'augmenter la puissance échangée

#### Propriétés physiques

- Avoir une densité élevée permettant de réduire les volumes du stockage
- Présenter une expansion volumique faible afin d'éviter toute fuite et surpression

#### Propriétés cinétiques

- Peu de surfusion évitant un écart de température entre la température de début de fusion et la température de début de solidification.
- Le temps de cristallisation doit être inférieur au temps caractéristique du procédé.

#### Propriétés chimiques

- Pas de dégradation thermique du matériau au cours d'un cyclage successif
- Pas toxique, ni explosif
- Peu corrosif afin de pouvoir être compatible avec l'échangeur ainsi que le fluide caloporteur

#### Propriétés économiques

- Disponible dans le commerce
- Peu coûteux

### **1.3.3 Domaines d'applications des MCP**

Plusieurs applications utilisent les matériaux à changement de phase de type organique. Des matériaux à température en dessous de  $15^{\circ}\text{C}$  peuvent être utilisés dans le domaine du bâtiment pour refroidir l'air à l'intérieur des pièces [51]. Les matériaux avec des températures de fusion qui dépassent les  $280^{\circ}\text{C}$  sont généralement utilisés pour produire de l'électricité. Les applications pour des températures comprises entre  $15^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  concernent principalement les domaines industriels, telles que, des système de récupération de la chaleur fatale [52] [53], les matières de textiles intelligentes [54], la gestion thermique des batteries [55], et plus généralement dans l'électronique [56][3].

Pour des applications nécessitant des densités de puissances importantes, l'amélioration de la conductivité thermique du MCP est alors nécessaire. L'objectif du paragraphe suivant est d'exposer les différentes techniques d'intensification des transferts thermiques.

## I.4 Méthodes d'intensification du transfert thermique dans les MCP

Dans un cas unidirectionnel d'un MCP en contact avec une paroi à la température  $T_p$ , en faisant l'hypothèse de quasi-stationnarité, le flux de chaleur conductif  $\varphi$  dans une phase du MCP qui change de phase à  $T_f$  peut s'exprimer en utilisant la loi de Fourier (Équation 6) :

$$\varphi[W] = \frac{\lambda}{e} \cdot S \cdot (T_p - T_f) \quad \text{Équation 6}$$

Le terme  $\lambda$  désigne la conductivité thermique en  $[W.m^{-1}.K^{-1}]$ ,  $e$  est la distance entre la paroi et le front de changement d'état, et  $S$  est la surface d'échange.

L'augmentation de la conductivité thermique, ou la surface d'échange, ou l'écart de température ( $T_p - T_f$ ), ou encore la diminution de l'épaisseur du MCP, vont intensifier le transfert thermique.

On peut agir pratiquement sur chacun de ces éléments pour augmenter le transfert thermique. Concernant la conductivité thermique, il est possible de mélanger le MCP avec des particules conductrices dispersées ou l'imprégner dans une structure conductrice.

Pour augmenter la surface d'échange entre le fluide caloporteur et le milieu du stockeur, l'utilisation des échangeurs à ailettes ou avec un faisceau de tubes est un recours possible.

Afin de diminuer l'épaisseur du MCP, on peut effectuer une macro ou micro encapsulation. Cette dernière permet aussi d'augmenter la surface d'échange et donc intensifier d'avantage le transfert.

Pour augmenter l'écart de température, il est possible d'associer plusieurs MCP avec des températures de fusion différentes.

Les pistes d'amélioration du transfert thermique sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Pistes d'amélioration du transfert thermique

<b>Intensification du transfert thermique</b>	<b>Conductivité thermique effective</b>	Dispersion des particules
		Matrice continue
	<b>Surface d'échange</b>	Echangeur à ailettes
		Echangeur avec faisceau de tubes
	<b>Dimension caractéristique du module (épaisseur)</b>	Macro et Micro-encapsulation
<b>Ecart de température</b>	Utilisation de plusieurs MCP en cascade, à températures de fusion différentes.	

### I.4.1 Conductivité thermique effective

Cette partie est divisée en trois sections. Au cours de la première, nous allons discuter de certaines méthodes dans lesquelles des nanoparticules, des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, et de métal sont mélangés avec le MCP pour améliorer sa conductivité thermique. La seconde section consiste à répertorier les méthodes dans lesquelles des mousses métalliques sont utilisées. La troisième section, traite l'utilisation d'une structure conductrice à base de graphite expansé.

#### I.4.1.1 Dispersion de particules conductrices

Les nanoparticules à base de carbone et de métal, possèdent une conductivité thermique élevée. Ces éléments sont mélangés avec le MCP de manière à augmenter sa conductivité effective.

La structure la plus utilisée est à base de carbone présentant une conductivité thermique de  $129 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur des métaux (aluminium :  $220 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , cuivre  $398 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). L'avantage d'utiliser ce type de structure est sa faible densité (1,7 à 1,9) qui permet de limiter le poids de l'installation. En plus, elles se dispersent beaucoup mieux que les nanoparticules à base métallique.

Cui et al. [57] ont réalisé une étude sur l'ajout des particules conductrices dans un MCP. L'étude est basée sur l'identification de la conductivité thermique de deux matériaux composites à base d'un MCP de type cire de soja qui change de phase entre 52 et 54°C, et possède une conductivité thermique de  $0,324 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le premier matériau est composé du MCP mélangé avec des nano fibres de carbone, de diamètre 20nm. Le second, est mélangé avec des nanotubes de carbone, de diamètre 30nm (Figure 11).

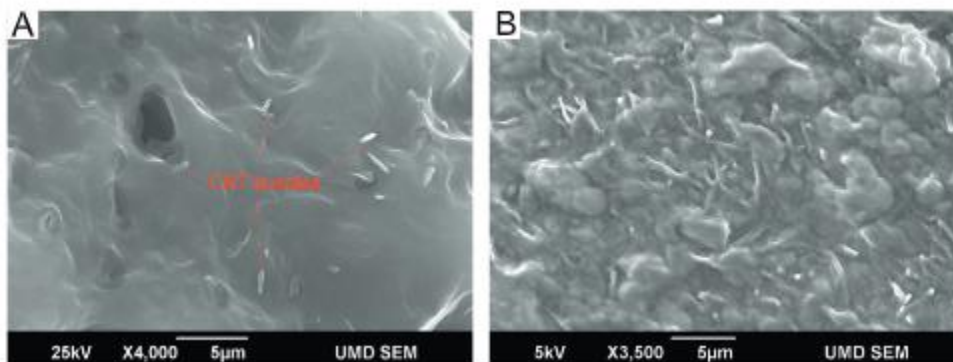


Figure 11 : Images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour (a) matériau composite à base de nano tubes de carbone. (b) : matériau composite à base de nano fibres de carbone [57].

L'étude a été réalisée en utilisant dans chaque matériau, une fraction massique de nanoparticules variant de 1 à 10% par rapport à la masse du MCP. Les résultats ont montré que la conductivité thermique du MCP a augmenté en fonction de la fraction massique des nano particules de carbone. Pour une fraction massique de 10%, la conductivité thermique du



matériau composite à base de nano fibres de carbone (CNF) a atteint une valeur de  $0.469 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Concernant, les nanotubes de carbone (CNT), une valeur de  $0.403 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  a été obtenue (Tableau 4) [57].

Tableau 4 : Conductivité thermique du matériau composite à base de nano fibres de carbone et de la cire de soja [57].

Material	K (W/m K)
Soy wax	0.324
1 wt% CNF/soy wax	0.414
2 wt% CNF/soy wax	0.426
5 wt% CNF/soy wax	0.467
10 wt% CNF/soy wax	0.469
1 wt% CNT/soy wax	0.343
2 wt% CNT/soy wax	0.354
5 wt% CNT/soy wax	0.395
10 wt% CNT/soy wax	0.403

A noter que le matériau composite à base de nanofibres de carbone et MCP, présente une conductivité thermique plus élevée que celle du matériau composite à base de tubes de carbone et MCP. Ceci a été expliqué par la meilleure distribution des fibres dans la cire de soja. Les allures de courbes présentées en Figure 12 semblent indiquer une limite à l'amélioration de la conductivité [57].

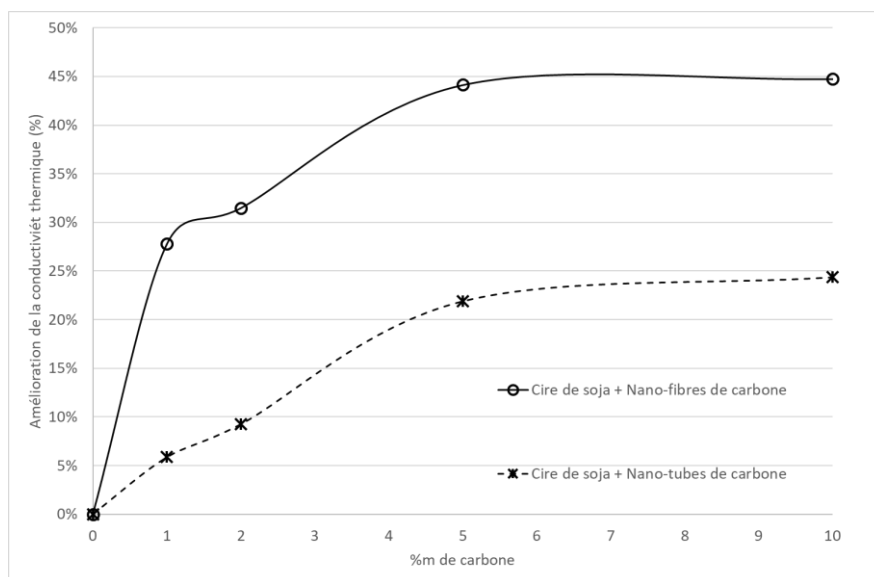


Figure 12 : Amélioration de la conductivité effective de cire de soja par ajout de nanofibres (CNF) et nanotubes (CNT) de carbone (d'après [50])

L'utilisation de particules de graphite expansé avec des tailles différentes a été aussi étudiée par Tavman et al. [58]. Deux tailles de particules de graphite 5 et  $50 \mu\text{m}$  notées respectivement GE5 et GE50 ont été étudiées (Figure 13).

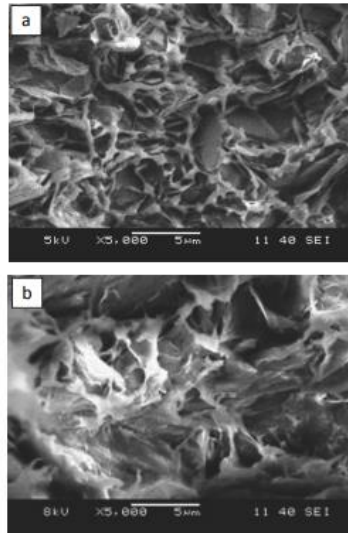


Figure 13 : Image de MEB pour graphites expansés de types (a) GE5, (b) GE50 [58].

Le MCP utilisé dans cette étude est du polyéthylène (HDPE), présentant une conductivité de  $0.442 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Les résultats obtenus ont montré que la taille des particules de graphite joue aussi un rôle important sur les performances du système. Pour une fraction massique de 7% de graphite expansé, la conductivité thermique du mélange HDPE-GE5, graphite expansé avec des particules de diamètre de  $5 \mu\text{m}$ , est de  $0,468 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , contre  $0,938 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le mélange HDPE-GE50 dont les diamètres de particules sont de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ . (Tableau 5) [58]. Ces travaux confirment les résultats obtenus par Pincemin et. al avec des sels et des eutectiques [59] et rejoint l'analyse précédente qui constate que la taille des particules joue sur la « continuité » des transferts thermiques et in fine sur la conductivité effective du composite. Ces résultats ont été aussi trouvés au cours de l'étude effectuée par Min Li et al. [60] qui a montré que pour une fraction massique de 10% de particules de graphite, la conductivité thermique effective du matériau composite à base de nano graphite mélangé avec de la paraffine est 7.4 fois plus importante que de la paraffine seule.

Tableau 5 : Conductivité thermique du MCP seul, et du matériau composite MCP/GE50 et MCP/GE5 [58].

Particle weight concentration (%)	Particle volumetric concentration (%)	HDPE-EG5 Sample	HDPE-EG50 Sample
		Thermal conductivity ( $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	
0	0	0.442	0.442
7.0	3.1	0.468	0.938

Dans le même contexte, Xu et al. [61] ont réalisé une étude expérimentale pour augmenter la conductivité thermique du D-Mannitol. Pour cela, des particules de graphite expansé ont été mélangées avec le MCP (Figure 14). Une fraction massique du graphite expansé de 15% contre 85% de MCP a été utilisée. Différentes densités des particules de graphite ont été testées.

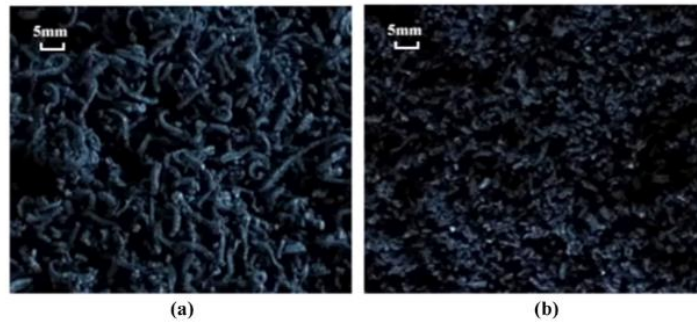


Figure 14 : (a) graphite expansé, (b) matériau composite à base de graphite expansé et du D-Mannitol [61].

Les résultats ont montré que, ici encore, la conductivité thermique augmente en fonction de la densité des particules. Ceci confirme les résultats de l'étude présentés précédemment [58]. Néanmoins, on remarque qu'à partir d'une densité de  $2 \text{ g.cm}^{-3}$ , la conductivité thermique a tendance à se stabiliser à une valeur de  $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure 15) [61].

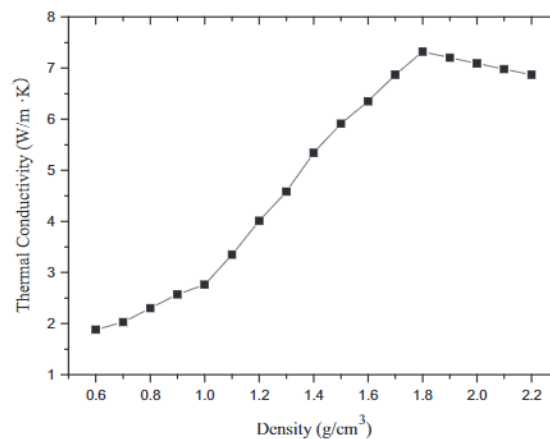


Figure 15 : Conductivité thermique en fonction de la densité des particules [61].

Sari et al. [62] ont également étudié la conductivité thermique d'un matériau composite à base de paraffine mélangée avec du graphite expansé (Figure 16). La paraffine est de type N-docosane, représentant une conductivité thermique de  $0.22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La densité du graphite expansé est de  $300 \text{ kg.m}^{-3}$ . Plusieurs fractions massiques du graphite expansé ont été étudiées. Elles varient de 2% à 10%.

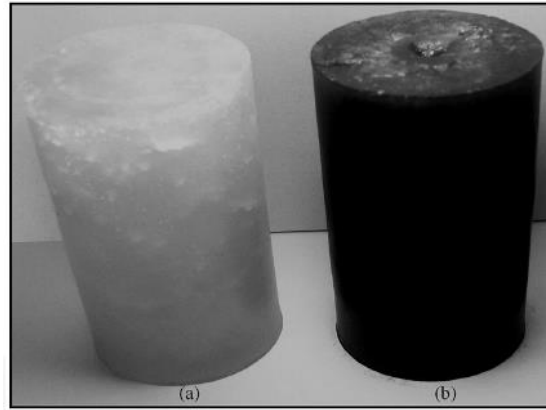


Figure 16 : (a) paraffine N-docosane, (b) paraffine imprégnée dans du graphite expansé [62].

Les résultats obtenus rejoignent également l'étude précédente [63] où la conductivité thermique du matériau composite augmente linéairement en fonction des fractions massiques étudiées. Pour 2%, 4%, 7% et 10% les valeurs de conductivité thermique sont respectivement 0.40, 0.52, 0.68 et 0.82  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . Ceci signifie que la conductivité thermique effective du matériau composite a augmenté d'un facteur de 3.73 pour une fraction massique de 10% (Figure 17) [62].

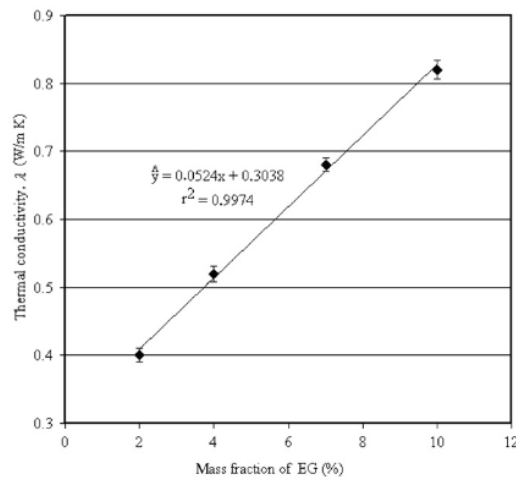


Figure 17 : Conductivité thermique du matériau composite en fonction de la fraction massique du graphite expansé [62].

Tian et al. [64] ont réalisé l'étude d'un matériau composite à base de sel de carbonate (Figure 18), représentant une conductivité de  $1.33 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ , mélangé avec des particules de magnésium ayant une conductivité de  $156 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  (Figure 19).

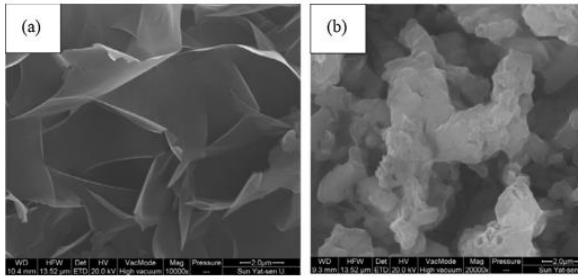


Figure 18 : (a) image MEB des particules de magnésium, (b) particule de sel carbonate [64].



Figure 19 : Image des échantillons représentant du MCP pur et du matériau composite à différentes fraction massique [64].

Les résultats ont montré que pour une fraction massique de 0,1 et 2% de Mg, les conductivités thermiques du matériau composite ont des valeurs de 1,59 et 1,93  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Figure 20). Ces valeurs représentent respectivement à une augmentation de 19,55 et 45,11% par rapport à la valeur de conductivité du sel de carbonate pur ( $1.328 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [64]. Ici, on peut noter que l'augmentation de conductivité avec la masse ajoutée est plus significative que dans les essais réalisés avec des nanoparticules qui pourtant ont des conductivités théoriques supérieures au magnésium. Ceci met à nouveau en évidence l'importance de la taille des éléments dopants.

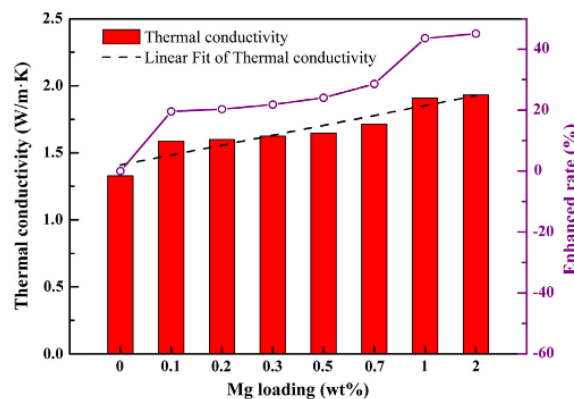


Figure 20 : Conductivité thermique de sel de carbonate pur et dopé avec du magnésium [64].

Une autre étude réalisée par Wang et al. [65] a consisté à étudier l'effet des nanotubes de carbone (NTC) sur la conductivité thermique de l'acide palmitique. Un traitement chimique a été effectué au niveau des nanotubes de carbone, en utilisant un mélange d'acide, à base d'hydroxyde de potassium et de l'acide vierge (Figure 21). Ceci a été réalisé dans le but de disperser les particules des nanotubes de carbone de manière homogène.

L'acide palmitique (PA) présente une conductivité thermique de  $0,22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à l'état solide et de  $0,16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à l'état liquide, et une température de fusion à  $63^\circ\text{C}$ .

Les nano tubes de carbones traités ont été immergés dans un MCP avec une fraction massique de 0,2%, 0,5% et 1%.

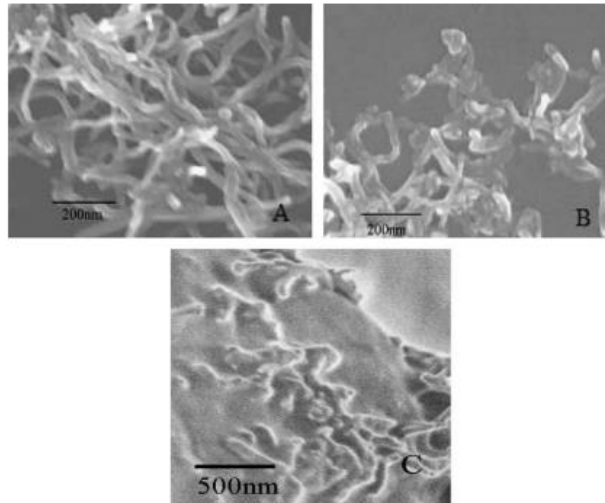


Figure 21: Images MEB de (a) nanotubes de carbone non traités. (b) nanotubes de carbone traité. (c) nanotubes de carbone traités avec de l'acide palmitique [65].

Les résultats ont montré que pour une fraction massique de 0.01%, une valeur de  $0,33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a été obtenue en phase solide, correspondant à une augmentation de 46%. Une valeur de  $0,21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  en phase liquide a été obtenue, correspondant à une augmentation de 38%. La valeur maximale de la conductivité thermique du matériau composite a été trouvée près de la température de fusion (Figure 22) [65]. Au-delà de l'amélioration de la conductivité effective, cette étude montre que cette augmentation s'opère, certes, en phase liquide et solide, mais avec un gain relatif différent. Ceci est peut-être dû à l'organisation des particules conductrices dans MCP qui est différente en phase liquide, peut-être à cause des mouvements de convection.

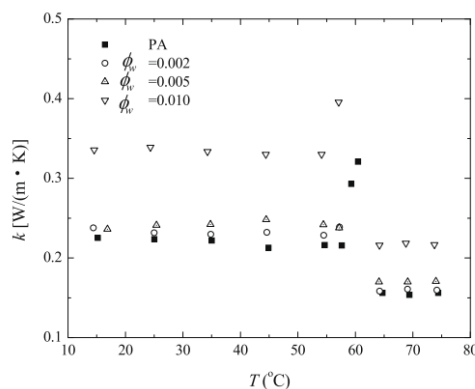


Figure 22 : Conductivité thermique du matériau composite en fonction de la température et de la fraction massique des nanotubes de carbone [65].

Harish et al. [66] ont réalisé une étude sur l'évolution de la conductivité thermique d'un MCP à base d'acide laurique (Figure 23), en ajoutant des nanoplaquettes de graphène (Figure 24).

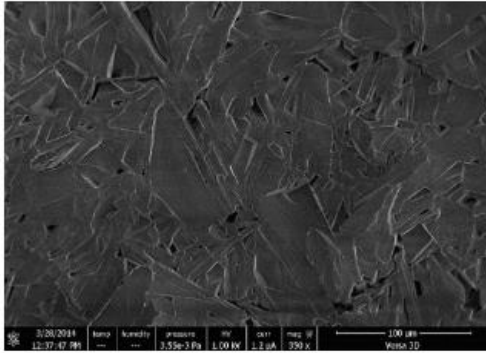


Figure 23 : Image par MEB de l'acide laurique [66].

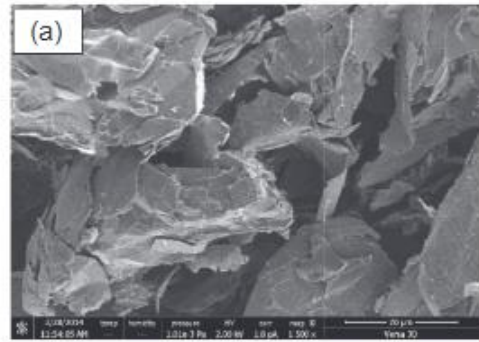


Figure 24 : (a) image par MEB des nanoplaquettes de graphène [66].

Les résultats ont montré que suite à l'ajout de 1% en fraction volumique de nanoplaquettes de graphène dans l'acide laurique, la conductivité thermique a augmenté d'une valeur de 0.2 à 0.5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Figure 25) [66]. On retrouve ici les mêmes ordres de grandeurs que ceux trouvés avec du sel de carbonate [64].

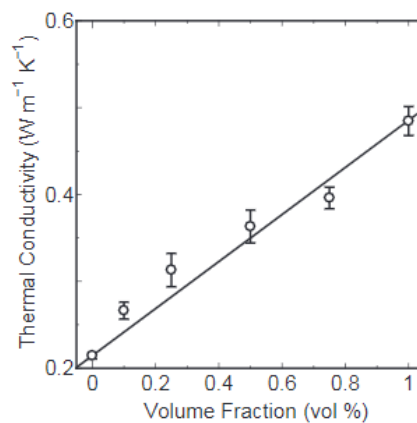


Figure 25 : Conductivité thermique du composé acide laurique-graphène en fonction de la fraction volumique de graphène [66].

Oya et al. [67] ont réalisé une étude sur trois types de matériaux composites à base de trois particules conductrices différentes, mélangés avec de l'érythritol. Ce dernier présente une conductivité thermique de 0.1  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Le premier type de particules ajoutées est du graphite sous forme de sphères, de taille moyenne de 8mm et ayant une conductivité thermique de 80  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le second est aussi sous forme de particules de graphite expansé, de taille 6mm, de conductivité thermique de 200  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le dernier est un mélange des particules de nickel avec une taille de 5mm, avec une conductivité thermique de 90.3  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Figure 26).

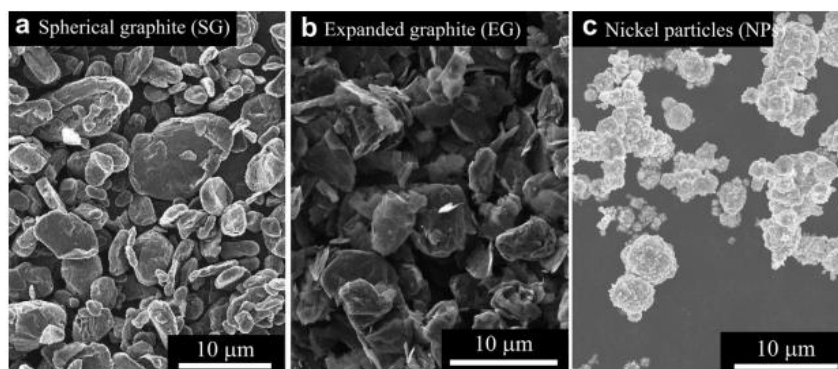


Figure 26 : Images MEB de (a) graphite sous forme de sphères, (b) des particules de graphite expansé, (c) des particules de nickel [67].

Les résultats ont, bien entendu, montré que la conductivité thermique effective augmente progressivement en fonction de la masse ajoutée des particules conductrices. La valeur de conductivité effective la plus importante a été obtenue en utilisant du graphite expansé sous forme de sphère (SG) à une fraction volumique de 40%. [67]. Cette étude semble mettre en évidence que la topologie de la particule a aussi une influence sur l'efficacité du dopage. Cette constatation peut aussi être réalisée sur des travaux similaires de Liu et Rao avec du graphène et du graphite expansé dans de la paraffine [68].

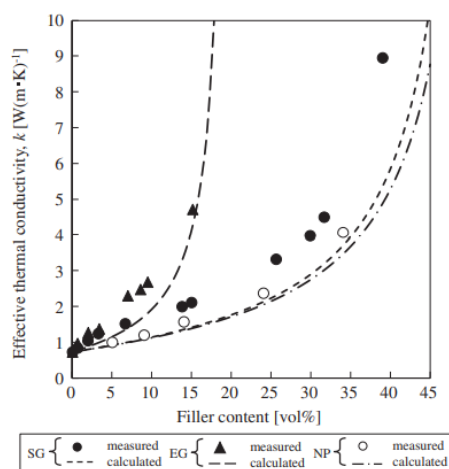


Figure 27 : Conductivité thermique de l'érythritol dopé en fonction de la fraction volumiques : (a) de graphite sous forme de sphères (SG), (b) à base de graphite expansé (EG) et à base des particules de nickel (NP) [67].

Une autre étude a été réalisée par R. Velraj et al. [69] qui consiste à étudier trois types d'échangeurs-stockeurs. Le premier est un échangeur tubulaire rempli d'un MCP représentant l'échangeur de référence. Le second est un échangeur à ailettes, rempli d'un MCP. Le troisième est un échangeur tubulaire où à l'intérieur des anneaux de Lessing en métal sont mélangés avec un MCP pour augmenter sa conductivité (Figure 28).





Figure 28 : Anneaux métalliques de Lessing [69].

Pour une fraction massique de paraffine de 80% et 20% d'anneaux métalliques, une augmentation de la conductivité effective de l'ensemble d'un facteur 10 a été mesurée [69], ceci permettant une réduction du temps de solidification significatif (Figure 29).

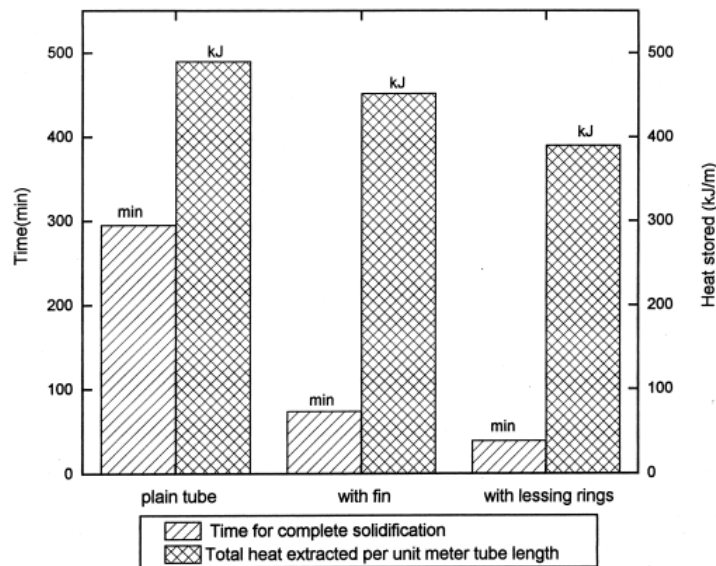


Figure 29 : Temps de solidification et de la quantité d'énergie stockée pour chaque type d'échangeur [69].

#### I.4.1.2 Mousses conductrices

Afin d'augmenter la conductivité thermique effective du MCP, une autre technique consiste à utiliser des structures conductrices, métalliques, à base de carbone ou de GNE [70]. Ces dernières présentent aussi des propriétés thermo physiques stables et une porosité élevée [70].

Xiao et al. [63] ont réalisé une étude sur la conductivité thermique d'un MCP immergé dans une mousse métallique. Le MCP utilisé est de la paraffine, ayant une température de fusion de 60°C, et une conductivité thermique de  $0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Deux matériaux composites ont été testés. Le premier est à base de mousse de nickel et de la paraffine (Figure 30).

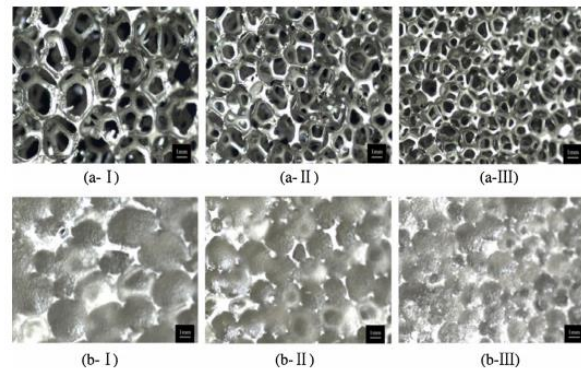


Figure 30 : Images de mousses métalliques avec différentes tailles pores. (a) : mousse de nickel, (b): Paraffine avec de la mousse de nickel [63].

Le second est à base de mousse de cuivre et de la paraffine. Les deux types de mousses sont utilisés avec différentes tailles de pores (Figure 31).

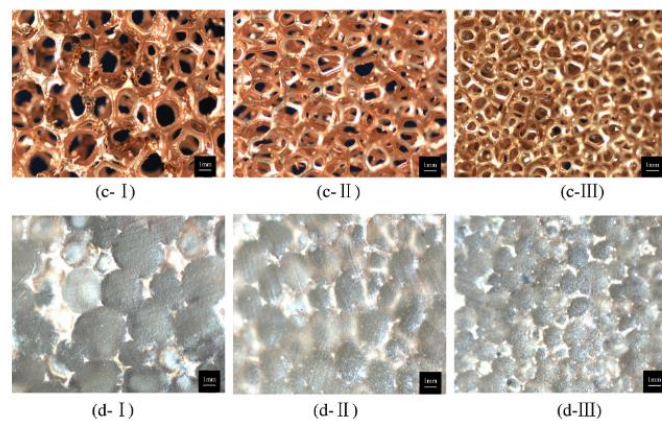


Figure 31 : Image de la mousse de cuivre avec différentes tailles pores. (c) : mousse de cuivre, (d): Paraffine avec de la mousse de cuivre [63].

Pour une porosité de 5%, les résultats ont montré que la conductivité thermique de la paraffine et mousse de cuivre est 15 fois supérieure à la conductivité de paraffine seule (Figure 33), et 3 fois pour le matériau composite à base de paraffine et nickel (Figure 32). Le rapport de gain est globalement relatif au rapport de conductivités du Nickel ( $90 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et du cuivre ( $401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Cette étude semble montrer également que la taille des pores affecte la conductivité effective.

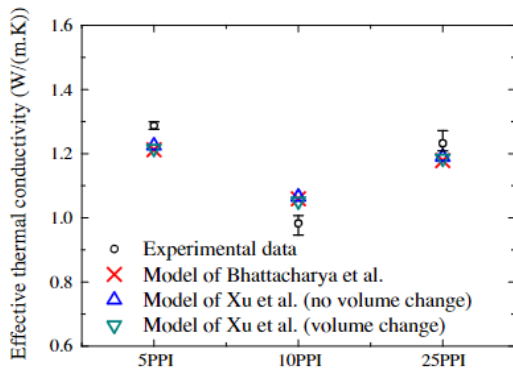


Figure 32 : Conductivité thermique d'une mousse de nickel/paraffine, en fonction de différentes tailles de pores de la mousse [63].

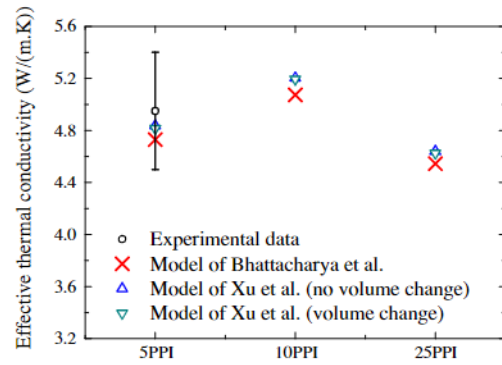


Figure 33 : Conductivité thermique d'une mousse de cuivre/paraffine, en fonction de différentes tailles de pores de la mousse [63].

L'influence de la porosité a été menée par Li et al. [71] en réalisant une étude sur la conductivité thermique d'une mousse en cuivre, remplie avec un MCP à base d'acétate de sodium trihydraté (Figure 33). Les résultats ont montré que la conductivité thermique effective diminue lorsque la taille de porosité de la structure augmente (Figure 34) [71].

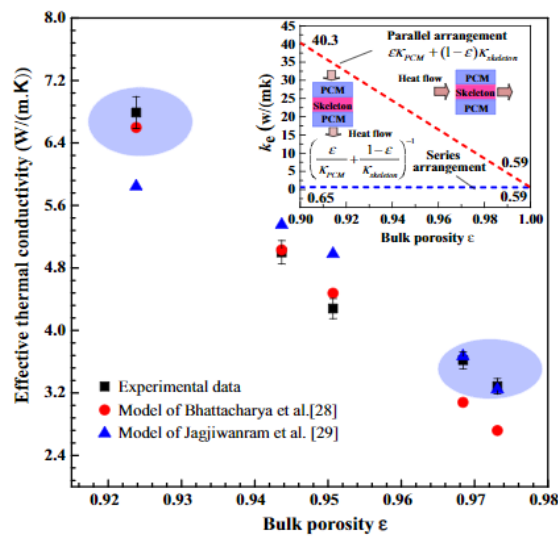


Figure 34 : Conductivité thermique effective en fonction de la porosité de la mousse de cuivre [71].

De Jong et Hoogendoorn [72] ont réalisé une étude comparative entre une structure en nid d'abeilles (Figure 35) et des feuilles d'aluminium déployées (Figure 36).

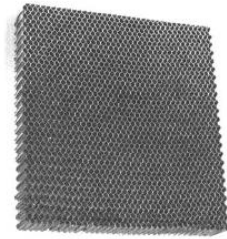


Figure 35 : Structure en nids d'abeille [72].

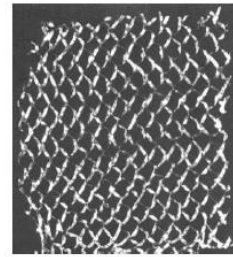


Figure 36 : Structure en feuilles d'aluminium déployées [72].

Pour une fraction volumique de 10% de nids d'abeille et 1.6% de feuilles d'aluminium, les résultats ont montré une réduction du temps nécessaire à cristalliser le MCP de sept fois plus rapide avec le nid d'abeilles, et quatre fois plus rapide avec les feuilles d'aluminium [72]. On peut noter que, comme attendu, le temps de solidification n'est pas proportionnel à la densité de matériau conducteur.

Wang et al. [73] ont étudié la conductivité thermique d'une mousse en cuivre remplie avec de la paraffine. La porosité de la mousse est approximativement de 97%. La conductivité thermique a été déterminée à trois températures (25°C, 38°C et 48°C) en utilisant la méthode Flash. Les valeurs de conductivité thermique de la paraffine pure à 25, 38 et 48°C sont respectivement 0.487, 0.169 et 0.065 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Le Tableau 6 montre les résultats de conductivité thermique du matériau composite. On remarque que les valeurs de conductivité thermique apparente augmentent en fonction de la température. Ces résultats sont à prendre avec précaution compte tenu de la probable prise en compte de l'enthalpie apparente de changement de phase dans le Cp.

Tableau 6 : Propriétés thermiques d'un matériau composite mousse de cuivre-paraffine [73].

T/(°C)	$\alpha$ (m <sup>2</sup> /s)	$\Lambda$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	C <sub>p</sub> (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
25 °C	0.856	2.879	3.351
38 °C	0.770	2.217	2.879
48 °C	0.249	3.112	10.547

Le Tableau 7 montre d'autres exemples d'études d'augmentation de conductivité par l'utilisation de mousses métalliques [70]. On note des différences qui sont vraisemblablement due à des topologies différentes.

Tableau 7 : Conductivité thermique du matériau composite pour plusieurs types de mousses métallique utilisées [70] [74] [75] [76] [71].

Références	MCP	La Conductivité thermique du MCP $W.m^{-1}.K^{-1}$	La structure métallique	Conductivité thermique de la structure métallique $W.m^{-1}.K^{-1}$	Porosité	Conductivité thermique apparente du matériau composite $W.m^{-1}.K^{-1}$
[74]	Paraffine	0.3	Mousse de nickel Mousse de cuivre	90.7 390	97% 97%	1.3 5
[75]	Alcool de Myristyl	0.17	Mousse de nickel Mousse de cuivre	90.7 390	97%	0.5 1.48
[76]	Paraffine	0.1	Mousse de nickel	90.7	97%	1.16
[71]	Acétate de sodium tri hydrate	0.6	Mousse de cuivre	390	92%	7

#### I.4.1.3 Graphite naturel expansé compressé

Le graphite expansé est également beaucoup utilisé pour améliorer la conductivité d'un MCP. Celui-ci a une conductivité thermique importante, une bonne stabilité chimique et une faible densité. Cette solution consiste à imprégner une structure conductrice à base de graphite expansé par le MCP [70].

La fabrication de la structure conductrice du graphite expansé a été expliquée par A. Sari [77]. La structure est préparée par oxydation du vermicules de graphite en utilisant l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Les vermicules sont ensuite placés dans un four à une température proche de 65°C, pendant une journée. Le mélange est détendu par chauffage dans un four à plus de 900°C pendant une minute. Finalement, la matrice de graphite naturel est obtenue par compression. L'intégration de MCP dans cette structure peut être réalisée avant compression ou après par imprégnation.

Une étude a été réalisée par Tamme et al. [78], basée sur l'identification de la conductivité thermique de trois matériaux composites. Le premier matériau est à base d'une poudre de graphite mélangée avec du sel et ensuite compressée jusqu'à obtenir une structure solide. Le second est basé sur une imprégnation de la paraffine dans une structure solide à base de graphite expansé compressé. Le troisième est composé d'un mélange de sel et des particules de graphite expansé.

Les résultats montrent que la conductivité thermique obtenue par une imprégnation dans une plaque de graphite expansé compressé est la meilleure. Celui-ci a représenté une augmentation d'un facteur de 100 (Figure 37). A noter, que, bien entendu, plus la fraction massique du graphite augmente, meilleure est la conductivité. Aussi, il semblerait que la solution d'imprégnation est à privilégier lorsque c'est possible.

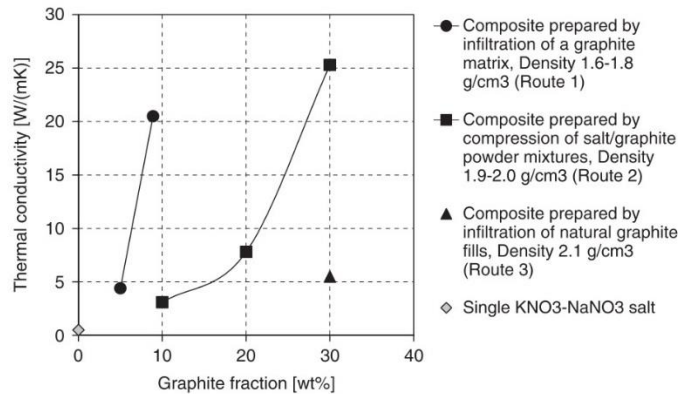


Figure 37 : Conductivités thermiques de matériau graphite/sel obtenus par compression ou imprégnation et sel pur [78].

Tao et al. [79] ont réalisé une étude de la conductivité thermique effective de deux matériaux constitués d'un mélange paraffine et graphite avec deux méthodes différentes. Le premier est à base d'une plaque de graphite expansé, préparée par une compression des vermicules de graphite jusqu'à obtenir une structure solide de densité 0,25. Le second matériau est à base du graphite broyé mélangé avec du MCP sous forme de sphères de diamètre variant de 1 à 3mm. Les sphères de graphite sont pulvérisées avec de la résine époxy, et compressées en imposant une pression de 1MPa jusqu'à obtenir une structure solide. Ceci a été réalisé dans l'objectif de garder une structure solide à haute température et pour éviter des fuites de MCP à l'état liquide (Figure 38). La fraction massique de la plaque de graphite expansé et du graphite pulvérisé avec de l'époxy, sont respectivement 9.1% et 5.7%.

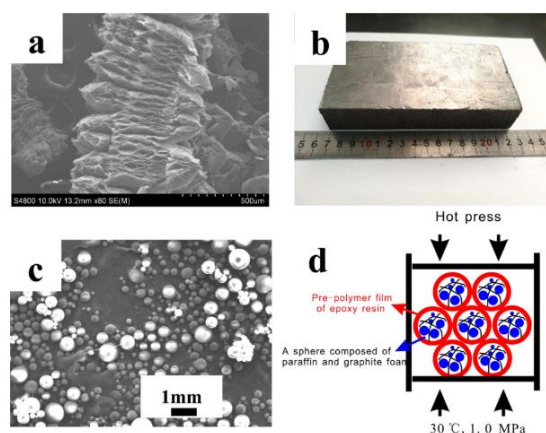


Figure 38 : (a) graphite expansé, (b) mousse de graphite expansé, (c) sphère de la mousse de graphite broyée et pulvérisée avec de la résine époxy, (d) pressage à chaud des sphères de graphite avec de la résine époxy [79].

Les résultats ont montré que la conductivité thermique effective a augmenté de 0,22 à 13,8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour la plaque de graphite expansé compressé. Or, en utilisant de petites sphères de graphite expansé, recouvertes d'une coque en polymère, la conductivité thermique effective du MCP est plus petite que celle du premier cas, en raison de l'utilisation de la résine époxy. Une valeur de 4,98  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est obtenue, correspondant à une valeur 23 fois plus élevée que celle de la paraffine pure (0,22  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (Tableau 8) [79]. Cependant, malgré la moindre performance de dopage, la solution de sphères présente certainement une meilleure stabilité thermomécanique.

Tableau 8 : Propriétés thermique de la paraffine pure, de la mousse de graphite imprégnée de paraffine et de la mousse de graphite-MCP encapsulée de résine époxy (PCM-DP) [79].

	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Thermal diffusivity ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Specific heat (J/g K)	Thermal conductivity ( $\text{W}/\text{m K}$ )
Pure paraffin	0.90	0.12	2.03	0.22
As-infiltrated graphite foam	1.01	7.92	1.73	13.80
PCM-DP	0.95	2.81	1.85	4.98

Ling et al. [80] ont effectué une étude sur l'amélioration de la conductivité thermique d'un MCP à base de paraffine RT44HC imprégné dans du graphite expansé puis compressé avec des masses volumiques différentes, variant de 300 à 900  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pour chaque plaque, deux fractions massiques de graphite expansé ont été testées : 25%, et 35% (Figure 39).

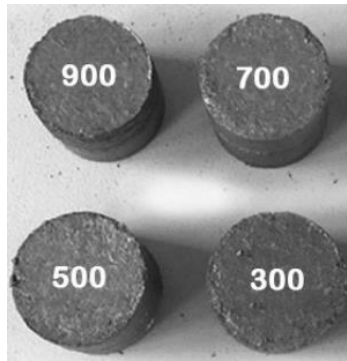


Figure 39 : Plaques de graphite expansé à densités différentes [80].

Les résultats ont montré que, la fraction massique du GNE et la densité jouent un rôle important sur les valeurs de conductivité thermique. En effet, pour une masse volumique de  $300 \text{ Kg.m}^{-3}$ , et une fraction massique de 25%, une valeur de  $4.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est obtenue. Et, pour une fraction massique de 35% de graphite expansé compressé, une valeur de  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est obtenue (Figure 40) [80].

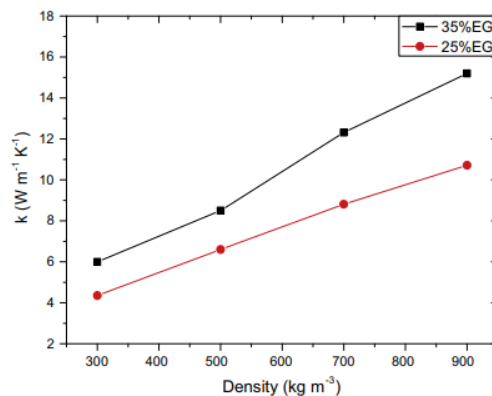


Figure 40 : Conductivité thermique en fonction de la densité des plaques et de la fraction massique du graphite expansé [80]

L'amélioration du transfert thermique en utilisant un mélange de MCP avec du graphite expansé, dépend donc, de la fraction massique de graphite mais également de la densité du composite, c'est à dire du taux de compression après imprégnation.

Une étude a été réalisée par K. Merlin [81] dans l'objectif de comparer entre plusieurs méthodes d'intensification du transfert. Cinq types d'échangeurs-stockeurs ont été comparés.

La première configuration est définie comme un échangeur de référence, composé d'un tube lisse en cuivre avec la paraffine dans sa partie annulaire. Le second et le troisième échangeur disposent respectivement d'un tube en acier inoxydable à ailettes radiales en aluminium et en cuivre. Le quatrième échangeur comprend un mélange de poudre de graphite dispersée dans la paraffine fondue, autour d'un tube. Le cinquième a été réalisé à partir de graphite naturel



expansé compressé de densité 0.2, sous forme de couronnes disposées autour d'un tube (Figure 41).

La paraffine utilisée pour ce type d'étude est de la paraffine RT60.

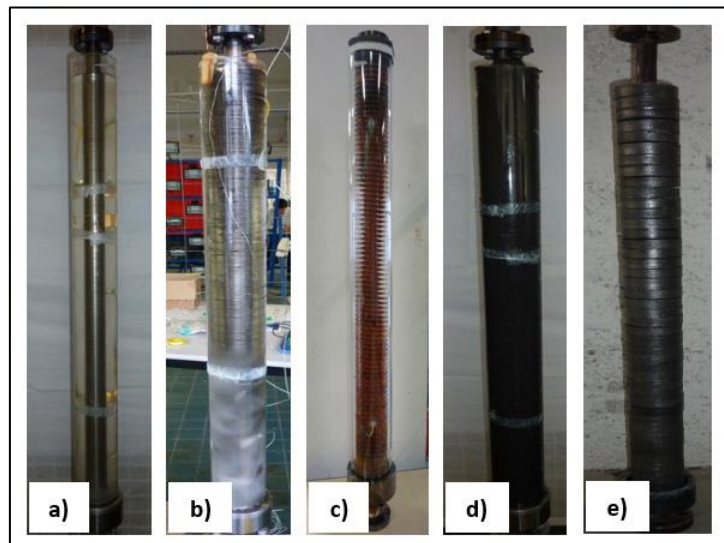


Figure 41 : Etude comparative des différents types échangeurs composés de RT60 [81]

En régime laminaire, un coefficient d'échange a été calculé pour chaque configuration. Les résultats obtenus montrent que le coefficient d'échange, en phase de fusion, est multiplié par deux en utilisant les ailettes en aluminium, et trois avec l'échangeur à ailettes en cuivre par rapport au tube nu, malgré une surface d'échange plus faible que les ailettes en aluminium. Ce résultat montre bien l'importance du choix de la nature et de l'épaisseur des ailettes pour l'augmentation de la surface d'échange. Un coefficient d'échange similaire aux ailettes en cuivre est obtenu dans le cas de l'utilisation de la poudre de graphite, tandis qu'une augmentation d'un facteur huit est mesurée pour l'échangeur avec la matrice de GNE. Des essais similaires ont été réalisés pour la solidification du matériau, et des coefficients d'échange du même ordre de grandeur ont été obtenus.

La Figure 42 montre les valeurs obtenues du coefficient d'échange entre le fluide et le MCP pour chaque configuration.

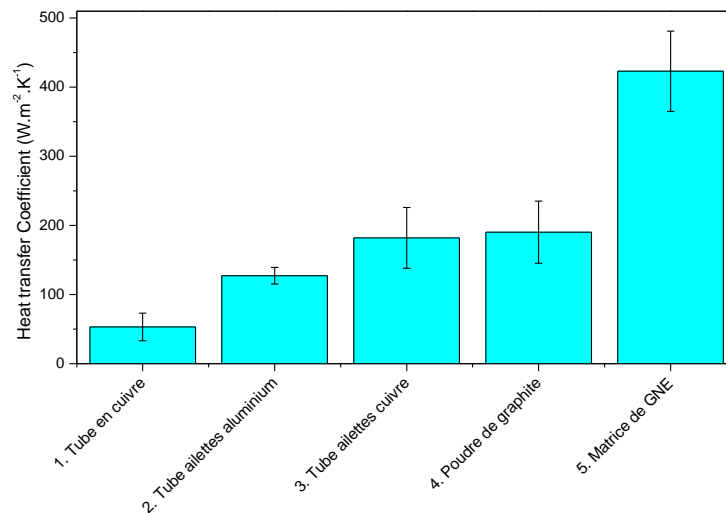


Figure 42 : Coefficients d'échange entre le fluide et le MCP pour chaque configuration [81].

Concernant le temps de fusion, l'échangeur composé d'une matrice de GNE donne des résultats bien supérieurs aux autres configurations, avec un temps de fusion complet de 20 minutes contre plus de 3 heures pour l'échangeur de référence [81].

Un second essai a été réalisé en utilisant la configuration de matrice de GNE, en régime turbulent. Les résultats ont montré que le temps de fusion complet est atteint en moins de 3 minutes, contre 20 min en régime laminaire. Un coefficient d'échange supérieur à  $3000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  a été mesuré [81].

Py et al. [82] ont réalisé une étude théorique et expérimentale très riche sur les performances d'un matériau composite composé de paraffine imprégnée dans une structure conductrice à base du graphite naturel expansé compressé de densités différentes. Les résultats ont montré que la conductivité thermique du matériau composite peut atteindre  $70 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en fonction de la forme et la densité du graphite. Aussi, il a été mesurée que la conductivité thermique radiale du graphite expansé est beaucoup plus importante que celle axiale (Figure 43). Il a été mentionné aussi que le graphite expansé permet de supprimer de manière très significative la convection à l'état liquide du MCP [82].

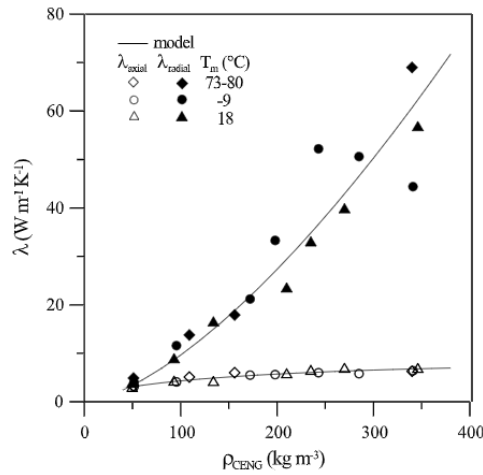


Figure 43 : Conductivité du graphite expansé en fonction de la densité [82].

## I.4.2 Surface d'échange

Dans la perspective d'augmenter la surface d'échange entre le MCP et le fluide caloporteur, des échangeurs thermiques (tubulaire ou à ailettes) sont utilisés. C'est une technique basée sur la diminution de l'épaisseur du MCP à fondre, et l'augmentation de la surface d'échange.

### I.4.2.1 Echangeurs à ailettes

Une technique assez étudiée est d'utiliser des échangeurs à ailettes qui peuvent prendre plusieurs formes (ailettes hélicoïdales, annulaires, longitudinales...).

Une étude expérimentale réalisée par F. Agyenim [83] a été menée dans le but d'identifier la géométrie d'échangeur avec des ailettes, rempli d'un MCP permettant d'obtenir les meilleures performances énergétiques. Le MCP utilisé dans cette étude est l'érythritol, présentant une température de fusion de 117.7°C.

Trois échangeurs ont été testés. La première configuration est un tube lisse en cuivre avec une surface d'échange de 0.17 m<sup>2</sup>, la deuxième est un tube avec huit ailettes transverses en cuivre, et une surface d'échange globale de 0.36m<sup>2</sup>. La troisième configuration est un tube avec ailettes longitudinales en cuivre, disposées tous les 45° autour du tube, avec une surface d'échange de 0.78m<sup>2</sup>. La Figure 44 montre les différents types d'échangeurs avec des ailettes.

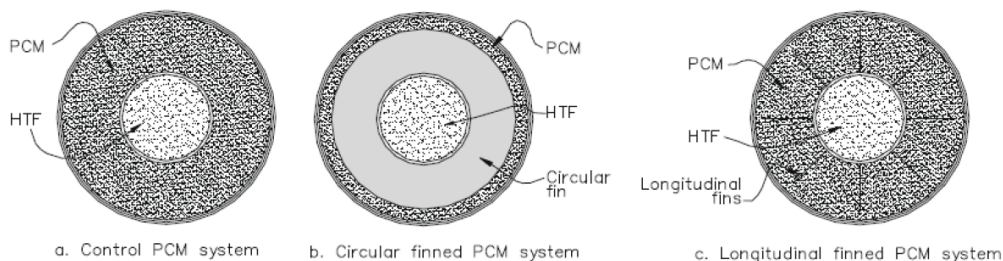


Figure 44 : Les différents types d'échangeurs avec ailettes [83].

La Figure 45 et Figure 46 montrent respectivement l'évolution de la température pour les trois échangeurs en fonction du temps de charge, en phase de fusion et de solidification du MCP.

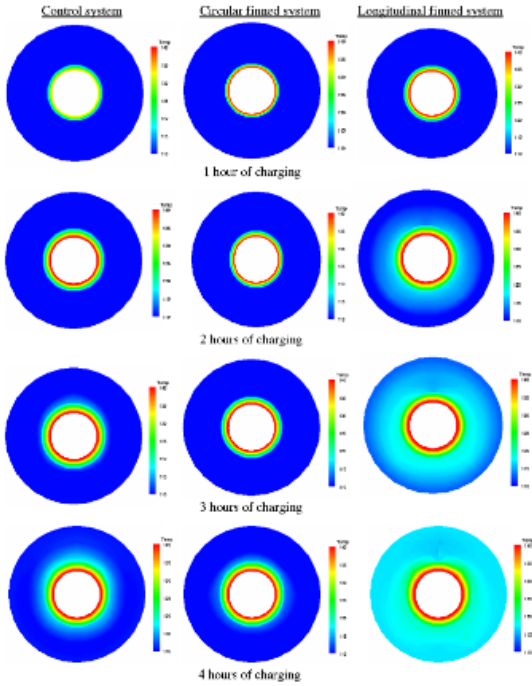


Figure 45 : L'évolution de la température des échangeurs en fonction du temps de charge [83].

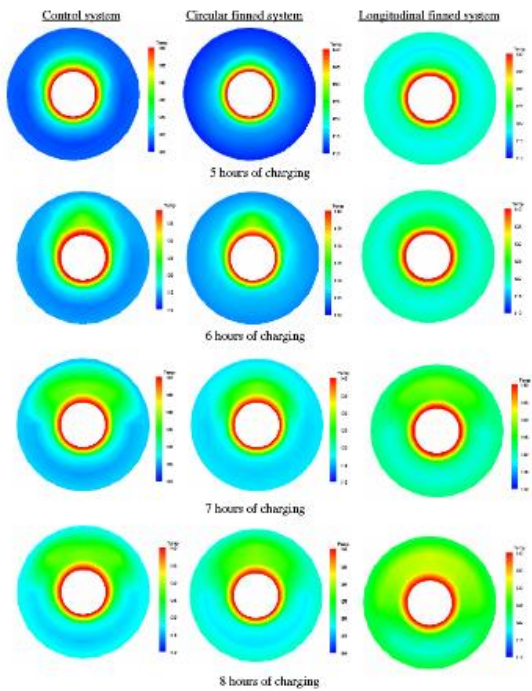


Figure 46 : L'évolution de la température des échangeurs en fonction du temps de décharge [83].

Les résultats montrent que l'échangeur utilisant des ailettes longitudinales atteint plus rapidement la température de fusion de 118°C en comparant aux échangeurs à tube lisse et à ailettes circulaires (Figure 47). Ce résultat était prévisible compte tenu de la surface d'échange plus grande dans cette dernière configuration.

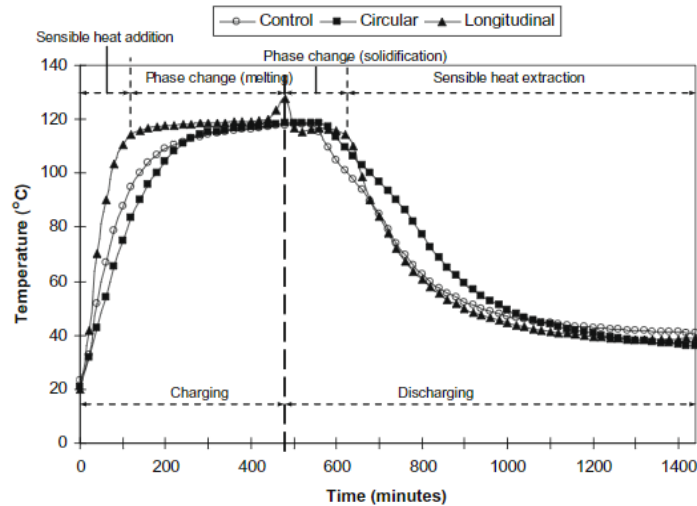


Figure 47 : Evolution de la température en fonction du temps des trois types d'échangeur utilisés [83].

Une autre étude, réalisée par Fleming et al. [84], a été menée en utilisant une mousse en aluminium imprégnée de paraffine (Figure 48). Elle est basée sur une comparaison entre un échangeur type faisceau de tubes traversant une mousse en aluminium et un échangeur simple à faisceau de tubes. Les performances du système ont été évaluées par le coefficient d'échange global. Les résultats sont montrés sur la Figure 49:

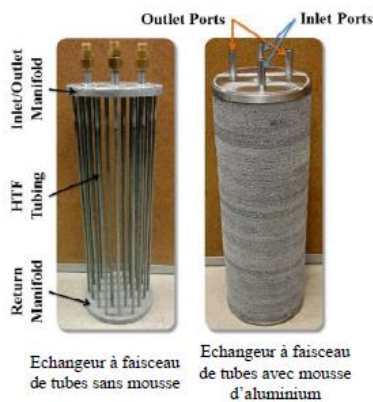


Figure 48 : Image d'un échangeur à faisceau de tubes sans mousse et un échangeur à faisceau de tubes avec mousse [84].

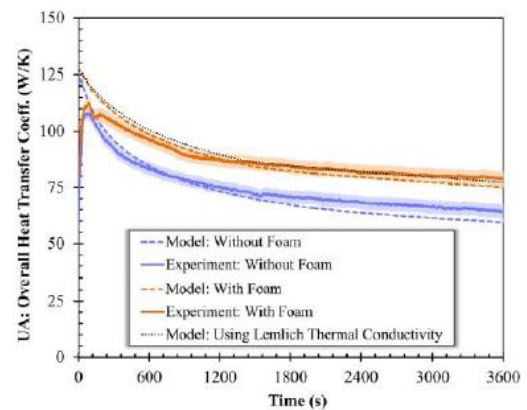


Figure 49 : Coefficient d'échange expérimental et numérique pour deux échangeurs à faisceau de tubes avec et sans mousse [84].

Les auteurs affirment qu'une augmentation des performances du transfert est observée en utilisant une mousse d'aluminium, de l'ordre de 20%. L'article affirme que le phénomène de convection naturelle est supprimé par la présence de la mousse. Une conductivité thermique effective a été mesurée de l'ordre de  $5.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase de solidification et  $1.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

en phase de fusion. Selon les auteurs, cette différence est due à l'effet de convection non négligeable en solidification, car la taille des pores est grande.

Une étude a été réalisée par Martinelli [46] pour améliorer la conductivité thermique du MCP. Pour cela, une campagne expérimentale a été réalisée en utilisant des tubes équipés, d'une mousse stochastique en cuivre (Figure 50), et d'une mousse régulière en aluminium (Figure 51).

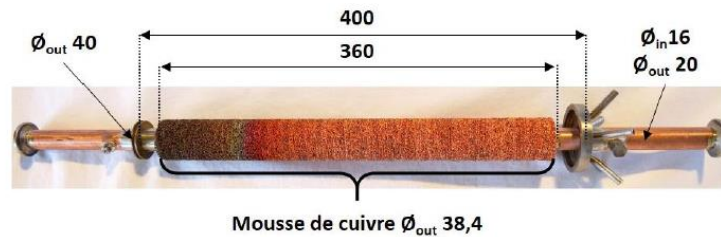


Figure 50 : Photographie de la section d'essai avec la mousse de cuivre autour du tube [46].

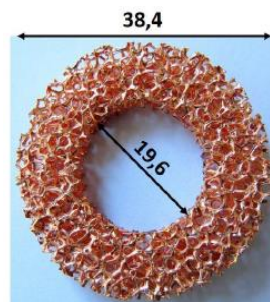


Figure 51 : Photographie d'un anneau de mousse en cuivre [46].

Les résultats ont montré que les conductivités thermiques effectives sont estimées de  $13,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour des tubes équipés d'une mousse stochastique en cuivre, et  $39,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  du tube équipé d'une mousse régulière en aluminium [46]. La différence des structures rend difficile l'interprétation.

Une étude expérimentale et numérique du changement de phase d'un MCP situé à l'intérieur d'un échangeur vertical à ailettes, a été réalisée par Velraj et al. [85]. Il a été montré, que le temps de solidification complet en utilisant un échangeur à  $n$  ailettes est entre  $n^{-1}$  par rapport à celui sans ailette (Figure 52).

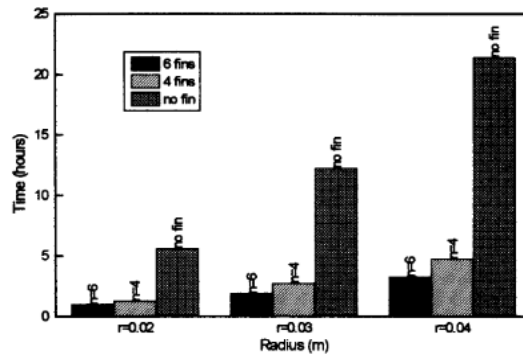


Figure 52 : Temps de solidification complet en fonction de types d'échangeur (avec ou sans ailettes) [85].

#### I.4.2.2 Echangeur à faisceau de tubes

Une installation utilisant un échangeur tubes-calandre a été réalisée à l'université de Lleida en Espagne par A. Gil et al. [86]. L'échangeur est rempli d'hydroquinone présentant une plage de température de fusion de 165°C à 172°C, et une chaleur latente de 235 kJ.kg<sup>-1</sup>. Deux configurations ont été testées. La première configuration est un échangeur tubes-calandre simple, et la deuxième configuration est un échangeur tube-calandre avec ailettes transverses. La Figure 53 présente des images des deux échangeurs testés.



Figure 53 : (a) échangeur tubulaire sans ailettes, (b) échangeur tubulaire avec ailettes [86].

La Figure 54 montre l'évolution de la puissance échangée au cours d'un cycle de stockage d'énergie en fonction du temps. La puissance transférée dans le cas de la géométrie de l'échangeur à ailettes est plus importante que celle de l'échangeur à faisceau de tubes.

Au début du processus de charge, l'utilisation des ailettes donne des taux de transfert de chaleur plus élevés. Cependant, comme la quantité du MCP est inférieure en raison du volume des ailettes, la quantité d'énergie stockée à la fin du processus est plus faible que celle de l'échangeur sans ailette.

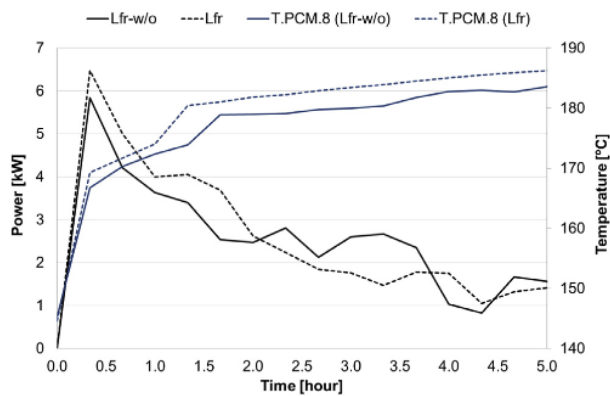


Figure 54 : Evolution de la puissance et de la température des deux types d'échangeurs en fonction du temps [86].

### I.4.3 Dimension caractéristique du module

Dans le but de diminuer l'épaisseur du MCP, on peut utiliser les techniques d'encapsulation. Cette technique permet aussi d'augmenter la surface d'échange entre le fluide caloporteur et le milieu du stockage.

Il existe deux types d'encapsulation, la macro-encapsulation et la micro-encapsulation.

#### I.4.3.1 Macro-encapsulation

La macro-encapsulation consiste à avoir des capsules de quelques millimètres, remplies avec du MCP. Les capsules sont déposées dans un échangeur à lit fixe. L'échange se produit à l'aide de la circulation du fluide caloporteur dans le lit. Le choix du matériau de la capsule dépend de l'application envisagée. Les capsules en plastique sont dédiées pour les applications à basses températures, et les capsule en métal (acier, aluminium et cuivre) sont dédiées pour les applications à hautes températures.

Les capsules à base d'acier, plus rigides, et impliquent de fortes pressions à l'intérieur de la capsule causées par l'expansion du MCP. C'est la raison pour laquelle un vide est recommandé dans la capsule, permettant la bonne dilatation thermique du MCP.

La Figure 55 montre un schéma de principe d'encapsulation.

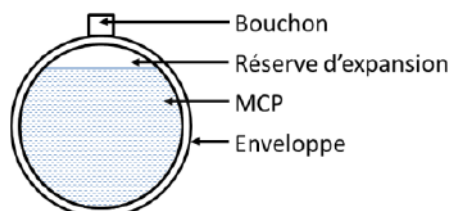


Figure 55 : Schéma de principe d'une capsule [46].

Tan et al. [87] ont réalisé une étude expérimentale et numérique à l'aide du logiciel Fluent, sur les phénomènes de convection lors de la fusion d'un MCP à l'intérieur d'une capsule



sphérique (Figure 56). Des travaux identiques ont été effectués dans les années 1980 par C. J. Ho et al [88].

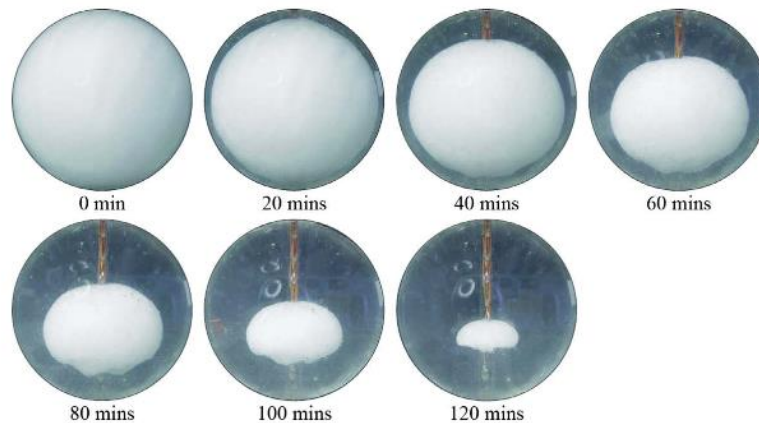


Figure 56 : Etapes de fusion du MCP à l'intérieur d'une capsule sphérique [87].

Les résultats ont montré qu'au début de l'essai de fusion, le transfert de chaleur par conduction domine. Ensuite le phénomène de convection prend le dessus. Ce dernier, engendre un temps de fusion plus rapide dans la région supérieure de la sphère par rapport à la région inférieure de la sphère [87].

Régin et al. [89] ont développé un modèle numérique pour analyser et optimiser les performances d'un système de stockage par chaleur latente, en utilisant un échangeur, sous forme d'un cylindre rempli de sphères contenant de la paraffine. La Figure 57 montre un schéma du container.

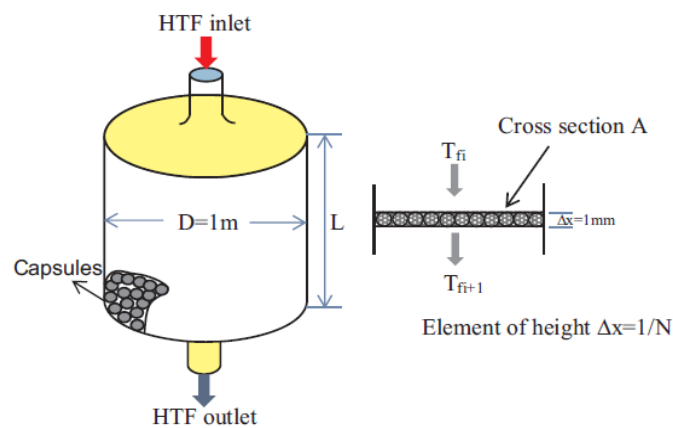


Figure 57 : Container à lit fixe avec capsules de MCP [89].

Les résultats ont montré que le temps de solidification du MCP est plus long par rapport au temps de fusion. Et ceci peut être expliqué par le phénomène de convection en phase de fusion qui augmente le coefficient d'échange global. En phase de solidification la convection à la paroi disparaît au profit d'une résistance thermique conductive élevée. De plus, à cause du phénomène de retrait lors de la solidification, une résistance thermique apparaît entre le MCP et la capsule [89].

Cette étude a également mis en évidence, comme on pouvait s’y attendre, qu’au plus la taille de la capsule est petite, plus le temps fusion de la capsule est faible [89]. Cette tendance peut inciter à aller vers des tailles de billes très petites.

Une autre étude a été réalisée par Nicolas Calvet et al. [90] sur les performances d’un système de macro-encapsulation sphérique rempli d’un MCP mélangé avec du graphite. Deux types de graphite ont été utilisés, du graphite sous forme de paillettes et du graphite naturel expansé compressé. Le MCP utilisé dans cette étude est de l’eau.

Les résultats ont montré que l'addition du graphite réduit considérablement la durée de changement de phase, et conduit par conséquent à une augmentation significative de la puissance échangée. La Figure 58 et la Figure 59 montrent que le plateau de changement de phase présente une réduction respective de 30% et 40% du temps de changement de phase avec les paillettes de graphites et le graphite naturel expansé compressé. La présence d’une matrice continue solide dans le MCP permet une amélioration du transfert thermique.

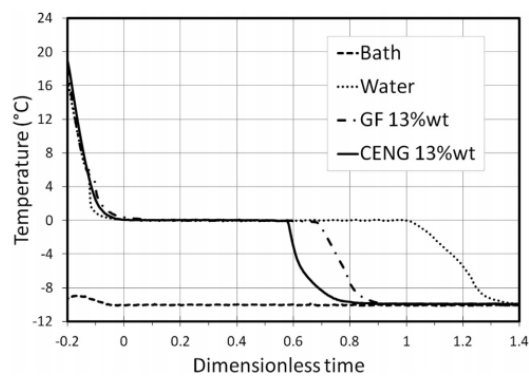


Figure 58 : Temps nécessaire à solidifier deux matériaux composites encapsulés à base des paillettes de graphite (GF) et du graphite naturel expansé compressé (CENG) pour une fraction massique de 13%.

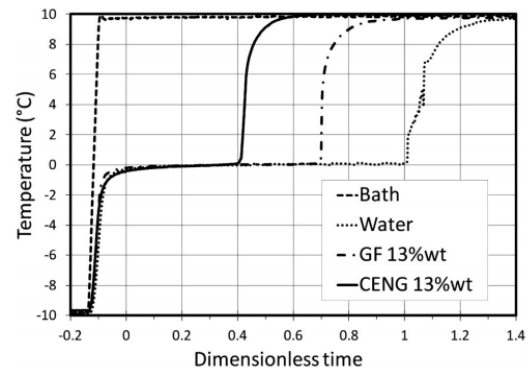


Figure 59 : Temps nécessaire à fondre deux matériaux composites encapsulés à base des paillettes de graphite (GF) et du graphite naturel expansé compressé (CENG) pour une fraction massique de 13%.

### 1.4.3.2 Micro-encapsulation

La micro encapsulation repose sur le même principe de la macro encapsulation mais en utilisant des capsules, bien entendu plus petites, à parois très fines et élastiques remplies de MCP. La capsule peut être fabriquée avec une large gamme de matériaux, tels que les polymères naturels ou synthétiques [91] [45].

La Figure 60 montre une image de la paraffine micro encapsulée.

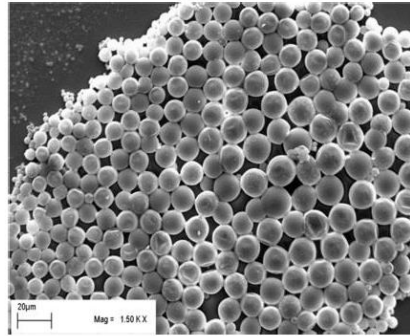


Figure 60 : Image MEB de la paraffine micro encapsulée [92]

Une installation a été réalisée par L. Vorbeck et al. [93] pour tester les performances de la paraffine micro-encapsulée, dispersée dans de l'eau et stockée dans un réservoir de 5m<sup>3</sup>. L'installation est illustrée sur la Figure 61.

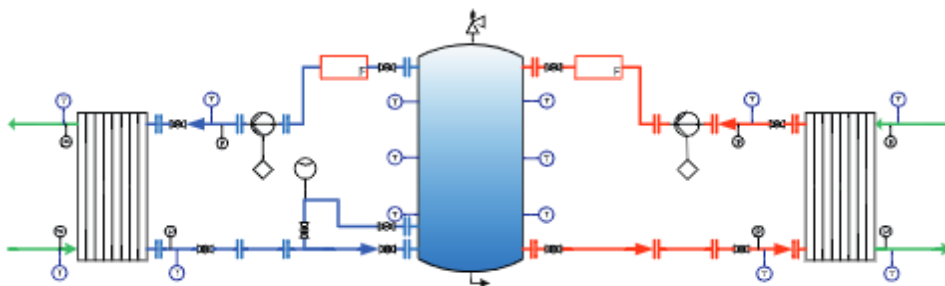


Figure 61 : Schéma de l'installation réalisée par L. Vorneck et al [93].

L'installation est composée d'un réservoir rempli de MCP micro-encapsulé. Les résultats ont montré que la capacité de stockage du réservoir rempli de paraffine micro encapsulée est deux fois supérieure à celle d'un réservoir sans paraffine [93].

#### 1.4.4 Utilisation de plusieurs MCP – MCP en cascade

Une technique pour améliorer les performances d'un stockage par chaleur latente consiste à associer plusieurs types de MCP ayant des températures de fusions différentes. Le paramètre le plus important pour augmenter le transfert thermique dans cette partie, est l'écart de température entre le milieu du stockage et le fluide caloporteur [94] [45].

En utilisant un seul MCP, cette différence de température va diminuer dans le sens d'écoulement du fluide caloporteur. Ceci est dû à la température du fluide caloporteur qui baisse en fonction de la chaleur transférée lors de la charge, provoquant une diminution du flux échangé. D'où vient l'idée d'utiliser plusieurs MCP dans l'ordre décroissant des températures de fusion permettant un écart de température quasi-constant au cours d'une fusion afin de maintenir constant le flux de chaleur entre le fluide caloporteur et le MCP.

Durant une décharge, le fluide caloporteur va circuler dans le sens inverse permettant une augmentation de température avec une différence de température quasi-constante.

H. Michels et al. [95] ont réalisé une étude expérimentale et numérique, dans le but de montrer les bénéfices de MCP en cascade dans un échangeur tube-calandre. Plusieurs types de MCP ont été testés (Figure 62). Ce système a été comparé avec un stockage en utilisant du sel hydraté.

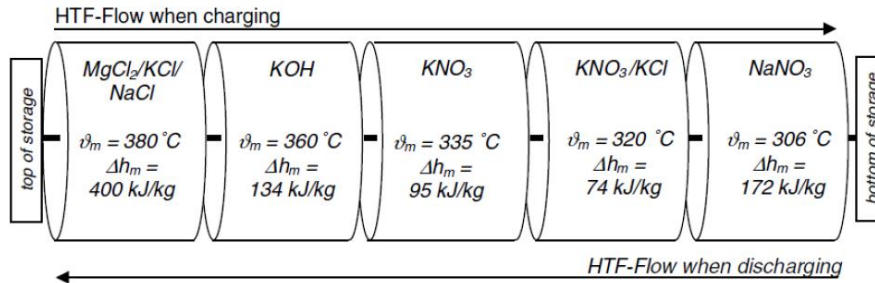


Figure 62 : Le stockage thermique avec plusieurs types MCP [95].

Les résultats ont montré que la capacité de stockage d'un échangeur en cascade est plus importante qu'une unité de stockage latent en utilisant un seul MCP. En effet, il a été trouvé numériquement que pour atteindre une capacité de stockage de 875 MWh, une masse totale des cinq types de MCP de 22 000 kg était nécessaire, au lieu de 26 000 kg de sel.

Une installation expérimentale a été réalisée en 2015 en Espagne [96] pour tester l'efficacité d'utilisation de multiples MCP dans un échangeur de type tube-calandre. Deux types de MCP ont été mis en œuvre. L'hydroquinone, ayant une plage de fusion de 165-172 °C et le mannitol dont la plage de fusion s'étend de 155 à 162 °C. Trois types de configurations ont été testés. La première configuration utilise un échangeur en inox remplie avec de l'hydroquinone. La deuxième configuration utilise du mannitol. Et la troisième configuration consiste à associer les deux échangeurs. La Figure 63 montre des schémas des différentes configurations étudiées.

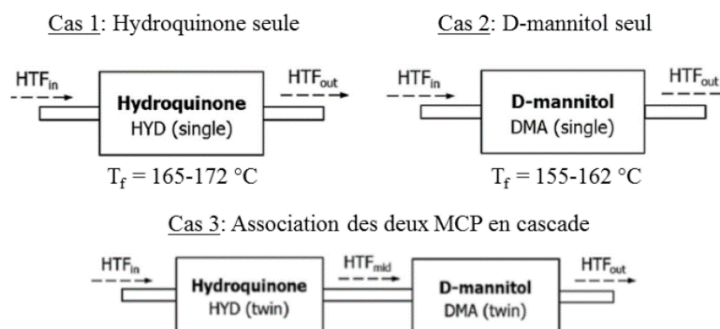


Figure 63 : Schéma des différentes configurations réalisées [96].

Pour étudier les performances de chaque configuration, l'efficacité énergétique a été calculée qui permet de quantifier l'énergie maximale stockée par le système et l'énergie réellement stockée :

$$\varepsilon = \frac{T_{injection} - T_{sortie}}{T_{injection} - T_{fusion}} \quad \text{Équation 7}$$

La Figure 64 montre une comparaison entre les efficacités calculées fonction du temps pour les trois configurations. Les résultats ont montré que la configuration 3 présente une efficacité plus importante, avec un facteur de 19.36% par rapport aux deux autres configurations.

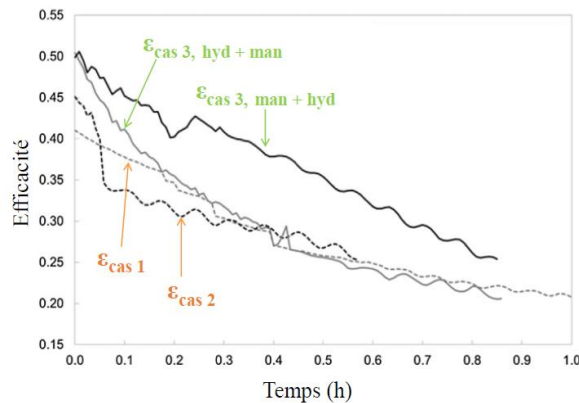


Figure 64 : Comparaison des efficacités pour les trois configurations [96].

Les résultats obtenus au cours de cette étude pouvaient être prédits de manière évidente en raison de l'addition des deux échangeurs et donc d'une surface d'échange plus importante.

#### 1.4.5 Synthèse des techniques d'intensifications de la conductivité thermique

En se basant sur l'étude bibliographique effectuée, il existe différentes méthodes pour intensifier le transfert : l'addition des particules conductrices, l'utilisation de mousses métalliques, de graphite expansé, par addition de plusieurs MCP à températures de fusion différentes, et encapsulation du MCP. Ces techniques sont largement utilisées pour l'amélioration de conductivité thermique effective.

Concernant l'ajout des particules conductrices, la forme, la taille, la fraction massique et la dispersion des particules ont un grand impact sur amélioration de la conductivité thermique du MCP. Le type des particules est aussi un élément à prendre en compte.

La porosité des mousses métalliques, joue un rôle important sur la conductivité thermique du matériau.

Concernant la structure de graphite expansé, la conductivité thermique du matériau composite est en fonction de la densité, et de la fraction massique.

L'imprégnation du MCP dans une structure de graphite expansé a montré les résultats les plus satisfaisants avec un pourcentage d'augmentation de la conductivité le plus important. C'est cette technique qui semble la plus efficace et fait notamment l'objet de l'étude menée au cours de la thèse, dans le but d'une intégration à un module de stockage thermique.

Dans notre cas d'étude, la plage de température de l'application visée doit être comprise entre 60°C et 100°C. Pour cela, la paraffine RT70 HC présentant une température de fusion à 70°C, une chaleur latente de 260 kJ.kg<sup>-1</sup> et une conductivité thermique de l'ordre de 0.2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> est utilisée. Cette dernière est assez faible, d'où l'utilisation de la structure conductrice de graphite naturel expansé est nécessaire, permettant de réaliser un cyclage rapide. Ce choix est fondé sur la disponibilité du matériau, mais aussi grâce au pourcentage d'augmentation de la conductivité thermique du MCP la plus élevée, par rapport aux autres techniques. Il est aussi important de noter que son degré de maturité scientifique et technologique est élevé.

## I.5 Cristallisation des matériaux à changement de phase

Cette partie est dédiée aux phénomènes qui apparaissent lors du refroidissement d'un MCP. Dans un premier temps, le degré de surfusion est expliqué. Ensuite, une description des étapes de cristallisation d'un matériau et les théories globales qui permettent de prédire la cinétique de cristallisation sont expliquées.

### I.5.1 Surfusion

Au cours du processus de cristallisation, le matériau peut présenter des retards à la nucléation, entraînant une surfusion du liquide.

La surfusion est l'état physique du MCP qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que la température de fusion. Le degré de surfusion est défini par la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation.

Le phénomène de surfusion a été décrit suivant un processus de cinq étapes [97] :

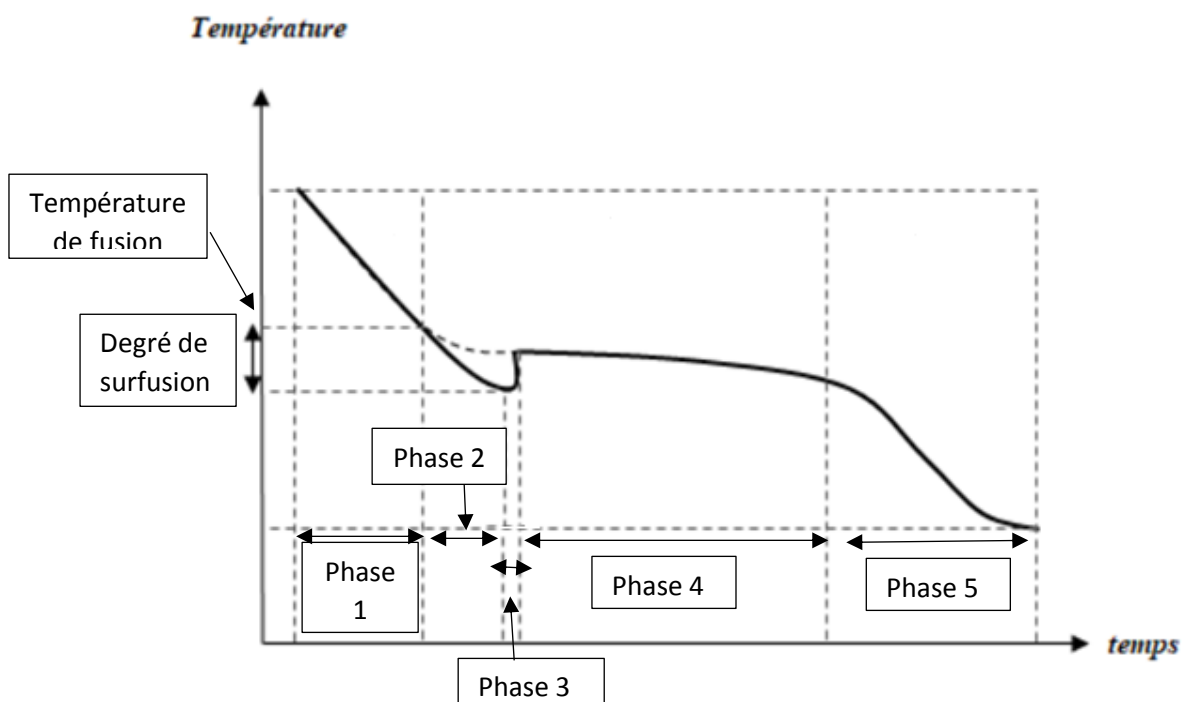


Figure 65 : Evolution de la température en fonction du temps, pour un matériau présentant une surfusion [98].

- Phase 1 : Refroidissement du MCP liquide jusqu'à la température de fusion.

Durant cette période, le MCP reste à l'état liquide.

- Phase 2 : Sous refroidissement

Un refroidissement constant de l'échantillon est mesuré jusqu'à une température inférieure à la température de fusion. Durant cette étape, les germes sont nombreux et très petits. Ils apparaissent dans le liquide et sont refondus. Le MCP reste dans un état liquide métastable sans dégagement de chaleur latente.

- Phase 3 : Augmentation de la température (appelée recalescence en métallurgie)

A ce stade, les germes atteignent la taille critique au-dessus de laquelle ils sont capables de croître. La libération de la chaleur latente provoque la remontée en température du MCP. Elle augmente au maximum jusqu'à la température de fusion.

- Phase 4 : Lorsque le système de refroidissement devient capable d'absorber le flux issu de la libération de la chaleur latente qui, après un maximum de vitesse de croissance, diminue au fur et à mesure que la cristallisation progresse, et la température baisse pour rejoindre la consigne.
- Phase 5 : Refroidissement du MCP solide qui suit la température de consigne.

Ces étapes seront à nouveau évoquées au chapitre suivant, au paragraphe II.3.2.4.3 consacré à la DSC. Notons que le phénomène de surfusion est un état métastable qui peut être rompu par une perturbation extérieure, tel qu'un choc ou une impureté. Dans certains cas, la surfusion peut empêcher la décharge du système de stockage [45].

La surfusion est caractérisée par la température de cristallisation  $T_c$  qui correspond à la température à laquelle la rupture de surfusion est réalisée. Le degré de surfusion est exprimé par l'écart entre la température de fusion  $T_{fusion}$  et la température de cristallisation  $T_{cristallisation}$  :

$$\Delta T_{surfusion} = T_{fusion} - T_{cristallisation} \quad \text{Équation 8}$$

Il est intéressant de choisir un MCP qui représente très peu de surfusion pour pouvoir bien maîtriser la température de restitution de la chaleur latente.

### **I.5.2 Théorie de germination-croissance**

La cristallisation primaire d'un MCP passe par deux étapes : la germination qui permet d'observer l'apparition des premiers germes cristallins dans le fondu, et la croissance qui correspond aux développements des entités cristallines. Ces deux étapes peuvent dans certains cas être suivies par une cristallisation secondaire qui permet de parfaire les cristaux précédemment formés pendant la cristallisation primaire.

Une théorie classique de la germination-croissance est celle présentée dans les travaux d'Hoffman-Lauritzen [98] [99] détaillée dans la suite.

### I.5.2.1 La germination

Un germe est un agencement de molécules (polymères) ou d'atomes (métaux) s'organisant en cristal pouvant se développer si celui-ci est stable. Ce processus dépend de la température, la présence d'impuretés, d'agents nucléants ou de contraintes mécaniques telle que la pression ou le cisaillement.

La formation d'un germe résulte d'une variation d'enthalpie. Celle-ci n'est réalisée que si le germe formé a atteint le rayon critique. En effet, le germe formé sera stable (c'est-à-dire continuer à croître) uniquement si une augmentation de sa taille conduit à une diminution de l'enthalpie libre du MCP ( $\Delta G$ ). Dans le cas contraire, le germe est instable, et va disparaître. Le matériau reste alors en surfusion.

L'enthalpie libre de cristallisation  $-\Delta g$  décroît avec l'augmentation du degré de surfusion  $\Delta T$ . La germination est donc favorisée lorsque le degré de surfusion augmente, car le rayon critique  $a^*$  est plus petit. La Figure 66 montre l'évolution de l'enthalpie libre en fonction du rayon critique.

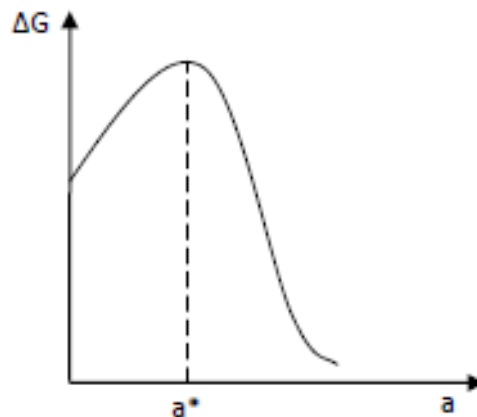


Figure 66 : Evolution de l'enthalpie libre en fonction du rayon des entités cristallines [99].

Il existe deux types de germination. Le premier type est une germination homogène, lorsque les germes apparaissent spontanément dans la phase fondue constituée par le MCP lui-même. Le second, est la germination hétérogène, lorsque les germes se forment à la surface de corps étrangers ou des cristaux déjà formés [100]. Ce mécanisme comprend trois phases (Figure 67) :

- Un germe primaire : issu de la germination homogène au sein de la phase fondue. Le germe est formé à partir du fondu de façon homogène.
- Un germe secondaire : issu de la germination hétérogène, où le segment est déposé sur la surface du substrat plan, comme une impureté, un agent nucléant ou du polymère déjà cristallisé, afin de commencer une nouvelle couche [101].
- Un germe tertiaire : issu de la germination hétérogène, où le segment est déposé au creux d'une « marche » formée par un substrat et un germe secondaire ou tertiaire (complétion d'une couche) [101].



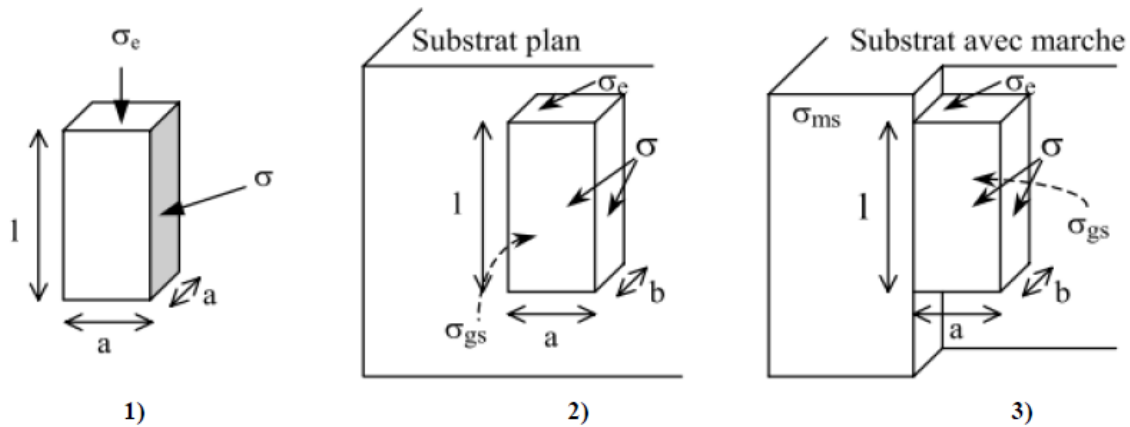


Figure 67 : Germination primaire (1) secondaire (2) et germination tertiaire (3) [101].

avec  $\sigma_{gs}$  l'enthalpie libre entre le germe et le substrat,  $\sigma_{ms}$  l'enthalpie libre entre le fondu et le substrat,  $\sigma_e$  l'enthalpie libre entre le cristal et liquide.

Pour chacune des configurations, les enthalpies libres de formation ne sont pas égales. Pour la germination hétérogène, il est nécessaire de prendre en compte deux énergies de surface :

- L'enthalpie libre germe-substrat  $\sigma_{gs}$  qui est égale à zéro lorsque le substrat est le cristal du même matériau.
- L'enthalpie libre fondu-substrat  $\sigma_{ms}$  qui est égale à  $\sigma$  si le substrat est le cristal du matériau.

A noter que l'apparition des germes peut être soit sporadique, c'est-à-dire que les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation, soit instantanée lorsque tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation [100].

### 1.5.2.2 La croissance

La croissance correspond au dépôt d'un germe secondaire sur substrat puis à la complétion de la couche de cristaux sur toute la largeur de la lamelle par germination tertiaire.

Hoffman-Lauritzen [102] [100] a montré que la croissance se réalise à partir des faces latérales du germe. La croissance dépend du degré de surfusion selon trois régimes (Figure 68).

- Régime I : Pour une faible surfusion, la vitesse de dépôt des germes secondaires  $i$  est très faible en comparaison de la vitesse de complétion des couches cristallines  $j$ . Donc, lorsqu'un germe secondaire est formé, des germes tertiaires vont se compléter avant le dépôt d'un nouveau germe, pour remplir entièrement la couche [103].
- Régime II : Pour une surfusion intermédiaire, la vitesse de dépôt des germes secondaires  $i$  et la vitesse de complétion des couches cristallines  $j$  sont équivalentes, la croissance des germes, se fait d'une manière simultanée dans la largeur et la longueur [103].

- Régime III : Pour une forte surfusion, la vitesse de dépôt des germes secondaires  $i$  est très élevée, la croissance des lamelles se fait par dépôt de nouveaux germes secondaire sur une même couche cristalline [103].

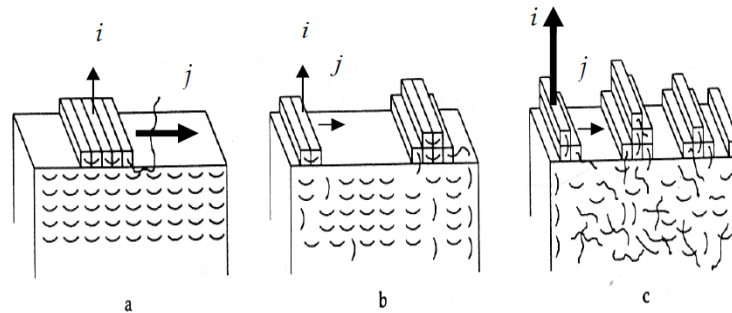


Figure 68 : Les différents types de régime de croissance [104] [105] [100].

La vitesse de croissance des lamelles cristallines, notée  $G$ , en fonction de la température s'exprime dans la théorie d'Hoffmann-Lauritzen par :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_f^0 - T)}\right) \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \quad \text{Équation 9}$$

Le premier facteur exponentiel est le terme de diffusion (ou transport) des chaînes macromoléculaires dans le fondu. Il décrit la croissance par rapport au degré de surfusion et à la température du matériau.

On note :

$$K_g = \frac{Y b_0 \sigma_e T_f^0}{K_b \Delta h_f} \quad \text{Équation 10}$$

Avec :  $Y$  est le régime de croissance ( $Y = 4$  pour les régimes I et III, et  $Y=2$  pour régime II),  $b_0$  est l'épaisseur d'une couche de germes,  $K_b$  est la constante de Boltzmann,  $\sigma_e$  correspond à l'enthalpie libre de surface cristal-liquide,  $\Delta h_f$  est l'enthalpie massique de fusion, et  $T_f^0$  est la température de fusion thermodynamique qui correspond à la température où il y a égalité des enthalpies libres du polymère fondu et d'un cristal parfait.

La température de fusion thermodynamique peut être déterminée en utilisant l'équation de Gibbs-Thomson qui permet de relier la température réelle de fusion  $T_f$  et la température de fusion thermodynamique  $T_f^0$ . [100]. Celle-ci décroît avec l'épaisseur des lamelles.

$$T_f \cong T_f^0 \frac{2 \sigma_e}{l \Delta h} \quad \text{Équation 11}$$

Avec :  $l$  est l'épaisseur des lamelles,  $\sigma_e$  est l'enthalpie libre de surface cristal-liquide, et  $\Delta h$  est l'enthalpie massique de fusion

Le second facteur exponentiel correspond à la mobilité des molécules ou des atomes dans le fondu.  $U^*$  est l'énergie d'activation du mouvement,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T_\infty$  est la température à laquelle le mouvement est devenu impossible, on pose généralement :

$$T_{\infty} = T_g - 30$$

Équation 12

Avec :  $T_g$  est la température de transition vitreuse du MCP.

L'expression de  $G$  réalisée par Hoffman-Lauritzen se traduit par une gaussienne (Figure 69) :

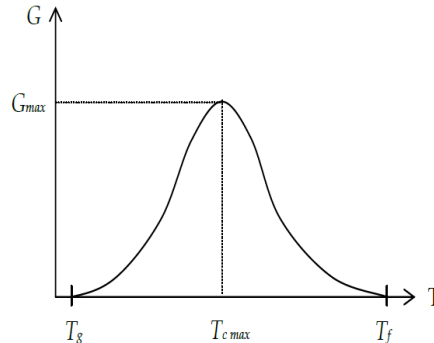


Figure 69 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température [100].

On voit que la cristallisation obéit à une loi en cloche, ayant un maximum à la vitesse de cristallisation maximum, partant d'une valeur nulle lorsque la mobilité des molécules pour les polymères est impossible ( $T_g-30K$ ), jusqu'à une valeur nulle lorsque la cristallisation est impossible, soit à la température de fusion  $T_f$ .

### 1.5.3 Théories globales de cinétique de cristallisation

Dans cette partie, nous allons étudier les théories de cinétiques de cristallisation dites « globales » qui permettent de décrire l'évolution de la fraction solidifiée d'un MCP en fonction du temps dans le cas des cristallisations isothermes [100], et anisothermes [106]. Ces expressions de cinétiques sont des approches empiriques permettant de décrire la variation de la vitesse de cristallisation en fonction de la température et de la fraction cristallisée. L'approche théorique présentée au paragraphe précédent donne une idée des formes à rechercher.

On définit le taux de transformation par le rapport de la fraction volumique cristallisée  $X_c$  sur la fraction volumique cristallisable  $X_{\infty}$  qui peut s'exprimer en volume ou en masse.

$$\alpha = \frac{X_c(t, T)}{X_{\infty}} \quad \text{Équation 13}$$

Cette valeur, varie entre les valeurs 0 (à l'état fondu) et 1 (en fin de cristallisation).

Les théories de cinétique reposent sur les hypothèses générales suivantes [99] [107] [108] [106]:

- Germes uniformément répartis
- Volume total de l'échantillon supposé constant
- La croissance démarre instantanément après l'activation d'un germe
- La géométrie des semi-cristallins est soit sous forme des sphères, disques ou bâtonnets
- La fréquence d'activation des germes et la vitesse de croissance sont constantes.

A noter que, ces hypothèses ne sont pas totalement vérifiées dans la réalité. En effet, la germination est souvent entre sporadique et instantanée et un temps d'induction pendant lequel aucun germe n'est activé peut s'observer. De plus, la vitesse de croissance des germes n'est pas toujours constante pendant la cristallisation. D'autres parts, la cristallisation s'accompagne toujours d'une variation de volume, où les densités des phases cristallines et amorphes sont différentes.

### I.5.3.1 Cas isotherme : Théorie d'Avrami

La théorie d'Avrami – Evans [109] [110] [111] permet de calculer le taux de transformation en faisant l'hypothèse que la cristallisation a lieu à température constante.

La formule de la fraction solidifiée en fonction du coefficient d'Avrami est :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{AV}t^n) \quad \text{Équation 14}$$

avec  $K_{AV}(T)$  le coefficient d'Avrami, caractérisant l'aptitude du polymère à cristalliser.  $n$  l'exposant d'Avrami qui caractérise la géométrie des structures cristallines et le type de germination (Tableau 9).

Tableau 9 : Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination [100].

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

### I.5.3.2 Cas de refroidissement à vitesse constante : Théorie d'Ozawa

La théorie d'Ozawa [112] permet de décrire la cinétique de cristallisation dans le cas où la vitesse de refroidissement est constante. La variation de la température entraîne une variation de la vitesse de croissance  $G$  et de la fréquence d'activation des germes  $q$ . La théorie fait l'hypothèse supplémentaire que  $G$  et  $q$  varient de la même façon avec la température (hypothèse isocinétique) [106]. Cette théorie est établie en considérant une rampe de refroidissement comme une succession de petits paliers.

La formule de la théorie d'Ozawa est décrite par la relation :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Ozawa}}{V^n}\right) \quad \text{Équation 15}$$

avec  $K_{Ozawa}$  le coefficient d'Ozawa,  $V$  la vitesse de refroidissement et  $n$  l'exposant d'Avrami.

### I.5.3.3 Cas d'un refroidissement quelconque. Théorie de Nakamura

Nakamura [113] [114] a généralisé la théorie d'Avrami dans le cas où la vitesse de refroidissement est quelconque. L'hypothèse isocinétique est toujours considérée. Cette loi peut s'établir en considérant l'évolution quelconque comme une succession de rampes, et en utilisant l'expression d'Ozawa.

L'équation suivante permet le calcul de la fraction solidifiée en fonction du  $K_{Nakamura}$  [113] [106]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{Nak}(T(t))dt\right]^n\right) \quad \text{Équation 16}$$

avec  $K_{Nakamura}$  la fonction de Nakamura.

Une forme différentielle de l'équation de Nakamura a été déduite par Patel et al. [115] [99], en supposant que  $K$  ne dépend que de la température :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \times K_{Avrami}(T)^{\frac{1}{n}} \times (1 - \alpha) \times \left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)\right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Équation 17}$$

L'avantage de cette formulation, bien adaptée à la résolution numérique, est que le temps n'apparaît pas comme variable indépendante.

### I.5.3.4 Relations entre les théories de cinétique

Les lois de cinétiques de cristallisation peuvent être reliées les unes aux autres par les relations suivantes.

Avrami- Ozawa [106]:

$$K_{Avrami} = \left[-\frac{d\left(k_{ozAWA}^{\frac{1}{n}}(T)\right)}{dT}\right]^n \quad \text{Équation 18}$$

Avrami-Nakamura [106]:

$$K_{Nakamura} = K_{Avrami}^{1/n} \quad \text{Équation 19}$$

## **I.6 Conclusion partielle**

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence que pour notre cas d'étude, le système de stockage par chaleur latente est le plus pertinent. En effet, ce dernier présente une densité énergétique supérieure à celle du stockage par chaleur sensible. Bien que le stockage thermochimie présente une plus grande densité énergétique, celui-ci n'a pas été choisi en raison de sa faible maturité technologique qui limite les cas d'application.

Plusieurs méthodes d'intensification thermique des MCP ont été mises en évidence dans la littérature, qui reposent soit sur l'amélioration de la conductivité thermique du MCP, l'augmentation de la surface d'échange, ou l'écart de température, ou encore la diminution de l'épaisseur du MCP.

Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés à la méthode d'amélioration de la conductivité thermique du MCP en l'imprégnant dans une structure conductrice à base de graphite expansé. Celui-ci a été choisi en raison de sa disponibilité et son degré de maturité scientifique et technologique élevé.

Les phénomènes liés à la cristallisation du MCP hors équilibre ont été évoqués. En effet, le MCP se solidifie en fonction du degré de surfusion. Les vitesses de refroidissement jouent aussi un rôle sur sa cristallisation. Pour cela, les théories globales qui permettent de prédire la cinétique de cristallisation ont été présentées.

Le chapitre suivant décrit une étude approfondie de la caractérisation thermique des propriétés thermo-physiques d'un matériau composite MCP-GNE (chapitre 2). Une étude des propriétés de cinétiques de cristallisation sera aussi abordée en explicitant plus précisément la méthodologie de calcul. Ce chapitre va nous permettre par la suite, d'étudier le comportement thermique de ce matériau composite dans une application industrielle (chapitre 3).

**II. Caractérisation thermique du matériau composite**  
**GNE-MCP**

## II.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes et les outils utilisés pour la fabrication et la caractérisation thermique d'un Matériau à Changement de Phase (MCP) de type paraffine RT70 HC imprégné dans une structure conductrice à base Graphite Naturel Expansé (GNE).

La caractérisation thermique du matériau composite est basée sur l'identification de plusieurs propriétés thermo-physiques. Celles-ci seront utilisées dans le chapitre 3, pour modéliser le comportement thermique du matériau-stockeur. Ces propriétés sont les températures de changement de phase, la capacité thermique massique, la chaleur latente, la conductivité thermique et la masse volumique.

La cinétique de cristallisation du MCP, ainsi que la dilatation thermique du MCP en fonction de la température ont été aussi étudiées et analysées. Ce chapitre décrit la méthode de détermination de ces paramètres.

## II.2 Fabrication du matériau composite MCP-GNE

Dans cette partie, nous allons présenter la méthodologie de fabrication du matériau composite.

La matrice de GNE se présente sous forme de plaques, d'épaisseur 22mm fournies par la société Mersen. Ces plaques ont été réalisées en plusieurs étapes.

Tout d'abord, une exfoliation des vermicules de graphite a été réalisée (Figure 70), en utilisant un acide et un traitement à haute température.

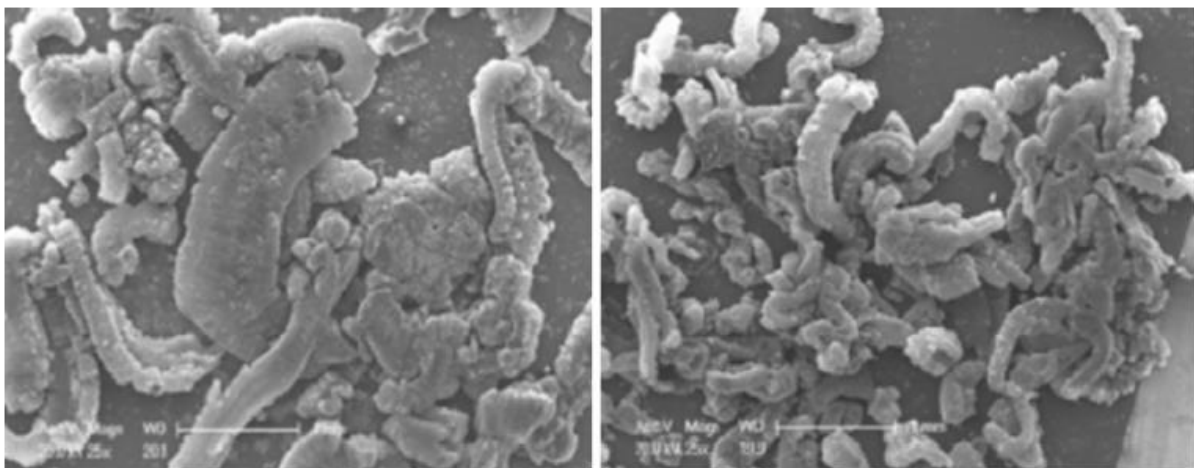


Figure 70 : Images en microscopie électronique à balayage des vermicules de graphite expansé [62].

Les vermicules de graphite exfolié sont obtenus avec une densité très faible, de l'ordre de 3 à 15 kg.m<sup>-3</sup> et une porosité d'environ 99 %. Ensuite, ils sont placés dans une presse, afin d'appliquer une compression uni-axiale, jusqu'à obtenir une structure à la densité désirée. Les vermicules de GNE forment une matrice consolidée dont la porosité peut être remplie par un



MCP. Dans notre cas, le GNE utilisé présente une masse volumique d'environ  $200 \text{ kg.m}^{-3}$  et une porosité d'environ 90 % (Figure 71).

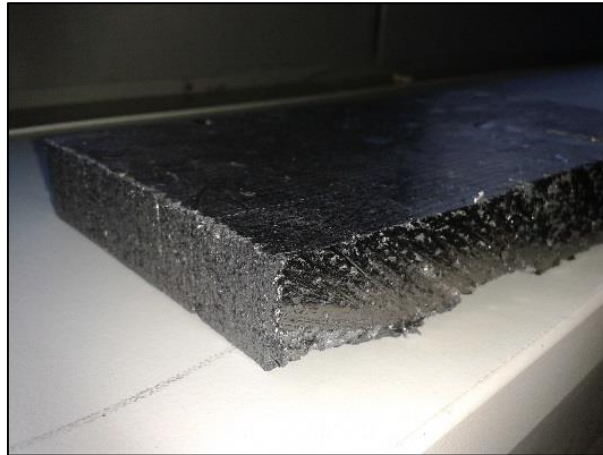


Figure 71 : Photo d'une plaque de graphite naturel expansé.

Les plaques de GNE ont été imprégnées par de la paraffine RT70 HC fournie par Rubitherm (Figure 72). Le changement de phase de cette paraffine est observé aux environs de  $70^{\circ}\text{C}$ . Le choix de ce type de paraffine repose sur la température de changement de phase, présentant une compatibilité avec la gamme de température de changement de phase de l'application présentée dans le chapitre 4.



Figure 72 : Photo de paraffine fournie par Rubitherm®.

L'imprégnation de la paraffine a été réalisée en utilisant des bacs en acier, remplis avec de la paraffine RT70 HC fondue. Les plaques de GNE sont immergées à l'intérieur des bacs (Figure 73). Les bacs sont ensuite placés dans un four pendant 72h permettant une imprégnation de la paraffine par capillarité à pression atmosphérique. Dans le but d'empêcher que les plaques ne flottent à la surface des bacs, une masse est déposée comme le montre la Figure 73.



Figure 73 : Image des bacs remplis de paraffine et des plaques de GNE.

Après 72h à température constante de 90°C dans le four, les plaques de matériaux composites sont obtenues, avec une fraction massique de paraffine RT70 HC de 80%, contre 20% de GNE (Figure 74).

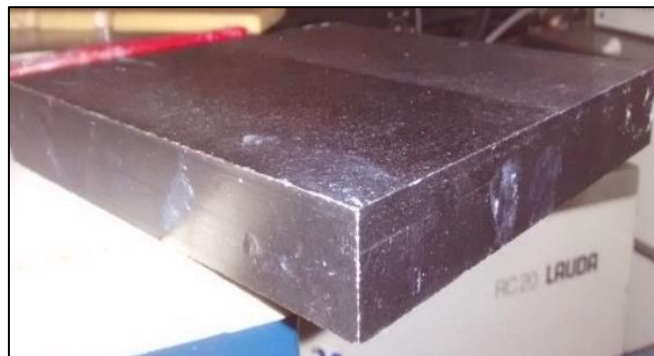


Figure 74 : Image d'une plaque de graphite naturel expansé imprégnée avec de la paraffine RT70 HC.

Le paragraphe suivant évoque la méthodologie et les outils de caractérisation des propriétés thermo-physiques et cinétiques du matériau composite.

### **II.3 Caractérisation thermique du matériau composite**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents dispositifs expérimentaux disponibles au Laboratoire Thermique et énergie de Nantes (LTeN) qui permettent de déterminer les propriétés que l'on souhaite identifier.

Le dispositif de plaque chaude gardée est utilisé pour déterminer la conductivité thermique du matériau composite. La valeur trouvée sera par la suite comparée avec un dispositif expérimental, développé au laboratoire, qui permet à partir d'une méthode inverse de déterminer cette grandeur. Ce dispositif est présenté dans le chapitre 3.

Ensuite, une analyse thermique différentielle est réalisée, permettant de mesurer les températures et les flux de chaleurs associées aux transitions dans le MCP en fonction du

temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physico-chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques (fusion) ou exothermiques (cristallisation). Cette technique va permettre également de déterminer la température de changement de phase, la capacité calorifique, l'enthalpie en fonction de la température et la surfusion. Une étude de cinétique de cristallisation est aussi réalisée à partir des données fournies par la DSC.

Enfin, une étude de dilatation thermique du MCP et du matériau composite est réalisée dans l'objectif de quantifier l'effet de la pression sur les propriétés thermiques du matériau. Cette étude est réalisée à partir du dispositif PVT-alpha et d'un dilatomètre.

Le Tableau 10 montre les différentes propriétés thermiques à identifier en fonction des dispositifs expérimentaux utilisés.

Tableau 10 : Propriétés thermiques et dispositifs expérimentaux associés.

Propriétés à identifier	Dispositifs expérimentaux
. Conductivité thermique	. Plaque chaude gardée . Méthode inverse (chapitre 3)
. Température de changement de phase . Plage de températures de changement de phase . Capacité thermique . Chaleur latente . Surfusion	. DSC (Differential Scanning Calorimetry) . Flash DSC
. Dilatation thermique	. Dilatomètre . PVT

## II.3.1 La conductivité thermique

### II.3.1.1 Principe

Le matériau-stockeur possède un caractère orthotrope, de par le procédé de mise en forme du GNE. En effet, les plaques de GNE utilisées sont réalisées par une compression uni-axiale des vermicules de graphite. Cette compression permet la formation d'une matrice de graphite et induit une orientation des plans de graphite suivant le plan de compression (direction orthogonale à la compression), générant un caractère orthotrope à l'échantillon.

La détermination de la conductivité thermique du matériau composite hétérogène nécessite la mesure dans plusieurs directions. Pour cela, la conductivité thermique a été mesurée suivant la direction plane et suivant la direction transverse (Figure 75).

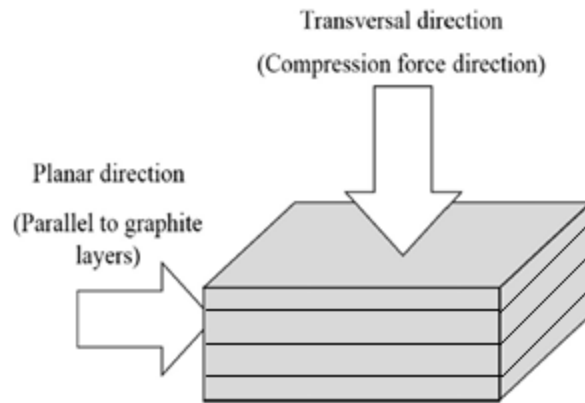


Figure 75 : Schéma des différentes directions de calcul de la conductivité thermique

Le flux de chaleur conductif dans le cas d'un milieu homogène et orthotrope s'exprime :

$$\vec{\varphi} = -[\lambda] \times \vec{\nabla T} \quad \text{Équation 20}$$

Avec :

$$[\lambda] = \begin{bmatrix} \lambda_{\text{transverse}} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\text{transverse}} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\text{plane}} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 21}$$

$\lambda$  étant la conductivité thermique du matériau [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ].

### II.3.1.2 Dispositif expérimental

#### II.3.1.2.1 Description du dispositif

La conductivité thermique du matériau composite est mesurée à l'aide du dispositif inspiré de la plaque chaude gardée. Le principe de ce dispositif est basé sur une analyse unidirectionnelle de la loi de Fourier en régime stationnaire. Les transferts thermiques dans l'échantillon doivent être 1D. Pour cela, son épaisseur est faible devant ses dimensions dans le plan. La Figure 76 montre un schéma de principe de la plaque chaude gardée.

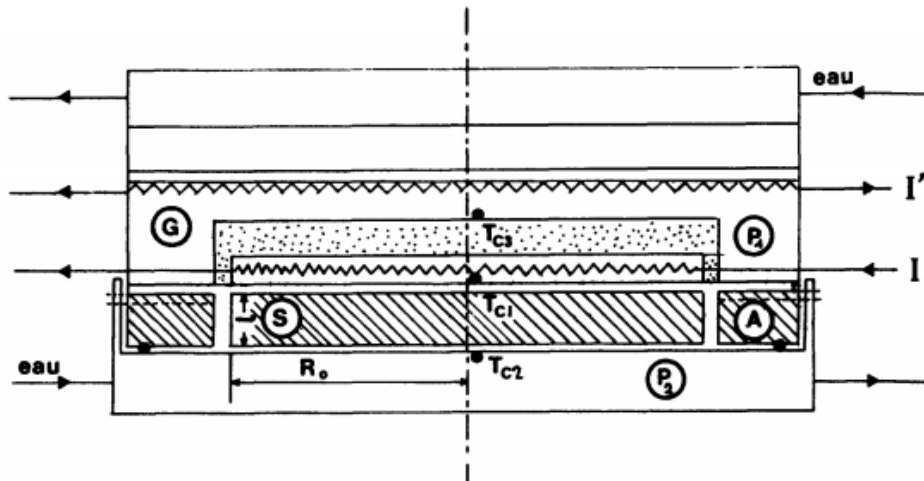


Figure 76 : Cellule de mesure de conductivité thermique [116]

Le dispositif expérimental est composé d'une cellule carrée contenant le matériau composite (S) de dimensions 143x143x20mm. La partie inférieure de la cellule constitue la source froide qui est régulée en température par une circulation d'eau.

Une paroi (A) située sur la partie latérale de la cellule, entoure le matériau composite. Celle-ci, joue un rôle de garde latérale. En général, sa conductivité est la même (ou doit être voisine) de celle du matériau [116].

Une plaque en laiton ( $P_1$ ) est positionnée directement au-dessus de l'échantillon. Elle est munie d'une résistance chauffante soudée au sein du bloc en laiton et disposée de manière à obtenir une dissipation la plus uniforme possible. Cette plaque est entourée par un système de garde (G), de type « barrière thermique » et se trouve séparée de celle-ci par une couche de mousse PU.

L'ensemble du montage est placé dans un système de presse qui assure un bon contact thermique entre la garde et les sources de chaleur. L'étanchéité est assurée par un joint torique [116].

La garde G est en bon contact avec la garde A de la cellule, de sorte qu'il s'établit un transfert de chaleur entre la garde A et la plaque  $P_2$ . Afin de contrôler les fuites thermiques entre la garde G et l'extérieur, une seconde plaque froide est disposée sur la garde G et séparée de celle-ci par une plaque isolante, permettant d'ajuster l'intensité du courant aux bornes de la chaufferette afin d'obtenir la même température sur la face externe de la chaufferette et l'échangeur chaud ( $T_{c1}=T_{c3}$ ).

Des thermocouples  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{c3}$  permettent de déterminer les températures des éléments  $P_1$ ,  $P_2$  et G.

A noter que les surfaces supérieures et inférieures de l'échantillon doivent être bien lisses pour assurer un bon contact avec les sources de chaleur et la garde.

### II.3.1.2.2 Protocole d'essai

La température  $T_2$  étant fixée, on dissipe dans  $P_1$  une puissance thermique constante ( $\phi = U.I$ ). On règle alors la puissance de chauffage de la garde G de façon à ce que, à chaque instant,  $T_1 = T_3$ .

La garde constitue alors une véritable barrière thermique et tout le flux dissipé dans  $P_1$  pénètre dans l'échantillon.

En connaissant la température  $T_2$ , la conductivité thermique  $\lambda$  est alors calculée à partir de la loi de Fourier unidimensionnelle :

$$\phi = \lambda \cdot S \cdot \frac{T_{c1} - T_{c2}}{ep} \quad \text{Équation 22}$$

avec  $\phi$  le flux de chaleur traversant l'échantillon,  $S$  la surface de l'échantillon et  $\frac{T_{c1} - T_{c2}}{ep}$  le gradient de température suivant l'épaisseur du matériau.

### II.3.1.3 Mesure de la conductivité thermique transverse

Une plaque de matériau composite de 143mm de côté avec 20mm d'épaisseur a été usinée. Une garde a été réalisée avec le même matériau composite GNE-MCP permettant de limiter les pertes thermiques. Des essais ont été réalisés pendant la phase solide à 30°C, et pendant la phase liquide à 90°C. A noter qu'une deuxième série de mesures a été réalisée pour le même matériau, afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Tableau 11 : Conductivité thermique transverse du matériau composite

Phase	Conductivité thermique transverse [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]
Solide à 30°C	6.2
Liquide à 90 °C	6.4

On remarque que la conductivité thermique suivant la direction transverse ne varie quasiment pas en fonction de l'état physique du matériau (Tableau 11).

### II.3.1.4 Mesure de la conductivité thermique plane

Afin de mesurer la conductivité plane avec la technique de plaque chaude gardée, le matériau a été coupé en petits barreaux. Puis la plaque a été reconstituée, avec un changement d'orientation et un assemblage avec de la colle, de manière à ce que le flux de chaleur du dispositif traverse le matériau suivant sa direction plane (Figure 77 et Figure 78).

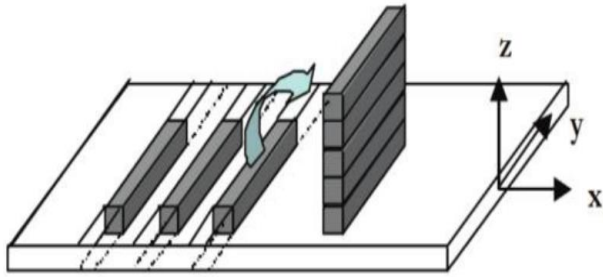


Figure 77 : Découpe des échantillons pour la mesure de la conductivité thermique dans la direction plane [101].



Figure 78 : Image d'une plaque de matériau composite GNE-MCP découpée en plusieurs morceaux et collée.

Deux mesures ont été réalisées : une mesure pendant la phase solide, et une seconde pendant la phase liquide.

Tableau 12 : Conductivité thermique plane du matériau composite.

Phase	Conductivité thermique plane [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
Solide à 30°C	19.9
Liquide à 90 °C	20.2

Les résultats de conductivité thermique suivant la direction plane du matériau (Tableau 12), pendant la phase solide sont quasi-similaires à ceux obtenus pendant la phase liquide.

Les mesures réalisées (Figure 79) permettent de confirmer le caractère orthotrope du matériau, puisque les valeurs de conductivités thermiques suivant la direction plane diffèrent de celles obtenues suivant la direction transverse.

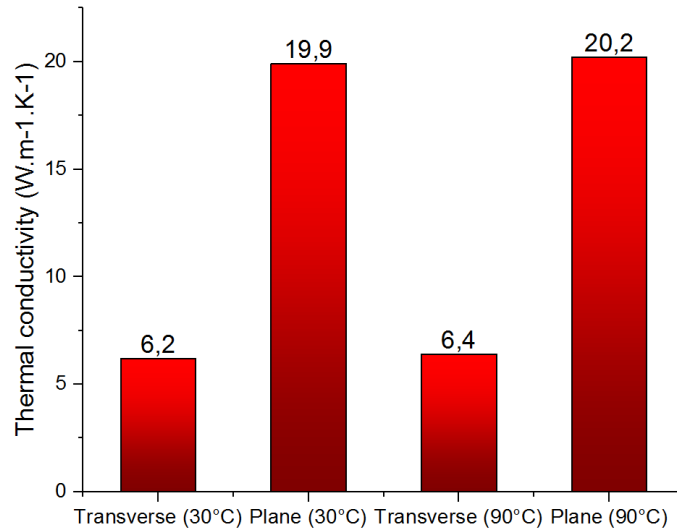


Figure 79 : Valeurs de conductivité thermique obtenues en fonction de la direction et de changement d'état du MCP

La conductivité thermique obtenue suivant la direction plane est d'environ quatre fois plus importante que la conductivité transverse (direction de compression). Il est donc important de privilégier le transfert suivant la direction plane des plaques pendant la conception du stock.

La conductivité thermique de la paraffine RT70HC pure indiquée sur la fiche fournie par le fournisseur, est de  $0.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Donc une augmentation de la conductivité thermique de ce dernier, d'un facteur de 100 en utilisant des plaques de GNE a été obtenue.

Kevin Merlin [1] a aussi montré que la conductivité thermique d'une plaque de graphite naturel expansé obtenue suivant la direction plane est de l'ordre de  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et suivant la direction transverse est de l'ordre de  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Il est intéressant de noter que ces conductivités mesurées pour le GNE seul [1] et la conductivité thermique du matériau composite GNE-MCP sont quasi-identiques. Ceci peut s'expliquer par le fait que la conductivité du MCP est négligeable devant celle du graphite. En effet, les pores d'une plaque de GNE sans paraffine sont remplies avec de l'air. Ainsi, la conductivité effective d'une plaque de GNE/air est inférieure à celle d'une plaque de GNE/MCP; car la conductivité thermique de l'air étant inférieure à celle du MCP qui est amplement inférieure à celle du GNE ( $\lambda_{air} < \lambda_{MCP} \ll \lambda_{GNE}$ ). Donc, on peut dire que les transferts thermiques se font principalement par le réseau continu de graphite.



## II.3.2 Détermination des propriétés par calorimétrie différentielle à balayage

La DSC est une technique d'analyse thermique très utilisée. Son principe repose sur l'analyse des flux de chaleur lorsque l'échantillon et une référence sont soumis à une rampe de température.

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur les réactions endothermiques et exothermiques, sur la variation de capacité thermique massique apparente, sur la chaleur latente en fonction de la température, et sur la surfusion.

Il existe deux catégories de DSC : les DSC à compensation de puissance et les DSC à flux de chaleur.

### II.3.2.1 Principe de la mesure par DSC

#### II.3.2.1.1 DSC à compensation de puissance

Le premier instrument de compensation de puissance, commercialisé en 1963, est la DSC1 de Perkin-Elmer. Cet instrument se compose de deux supports identiques et distincts (porte-échantillons et supports de référence). Chaque support est composé d'un système de chauffage électrique et d'un capteur de température. Ces deux supports calorimétriques sont placés dans un bloc commun. Le refroidissement est réalisé par un agent de refroidissement, tel que l'azote.

Le porte-échantillon contient l'échantillon dans un récipient, et le bloc de référence contient un récipient d'échantillon vide (Figure 80).

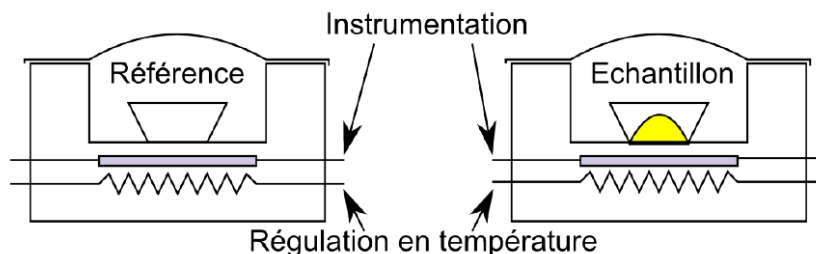


Figure 80 : Schéma d'une DSC à compensation de puissance [100].

La DSC à compensation de puissance permet de mesurer la puissance différentielle entre les deux blocs, pour y maintenir une température égale lors d'un cycle thermique.

On remarque sur la Figure 80 deux résistances chauffantes additionnelles. L'ajout de ces résistances fait la distinction par rapport à la DSC à flux de chaleur classique. Ce sont ces deux résistances qui assurent la compensation de puissance. Quand l'un des fours est plus chaud que l'autre, la puissance de chauffe de celui-ci sera réduite afin de diminuer l'écart de température entre les deux fours ( $T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} = 0$ ).

Lors de cycles thermiques, l'ajustement des températures entre les deux fours se fait avec un décalage (un retard) qui dépend de l'inertie différentielle entre les deux fours. Ce décalage est

directement lié à la vitesse de changement de température, à la chaleur spécifique de l'échantillon, à sa chaleur latente et à sa masse.

En phase de fusion de l'échantillon, la température de l'échantillon est, en règle générale, quasi-constante. Il apparaît alors une différence de température par rapport à la référence. Cette différence est, évidemment, associée à l'énergie latente du matériau, mais aussi à l'inertie de la DSC. La différence température est détectée par les thermomètres à résistance de platine disposés dans chaque bloc. L'appareil déclenche alors la résistance chauffante placée sous l'échantillon pour compenser le retard. L'énergie nécessaire à compenser le retard est égale à l'énergie de la transition (ici la fusion).

En phase de solidification (phénomène exothermique) c'est la résistance chauffante placée sous le bloc de référence qui se mettra en action pour compenser la différence de température que connaît l'échantillon à la suite de l'effet exothermique.

Cet ajustement de la puissance de chauffage se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon  $\Phi_e$  et à la référence  $\Phi_r$  est enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence. On enregistre la puissance de compensation  $\Phi$  en fonction de la température (ou du temps t).

Les puissances mesurées donnent la réponse du matériau par la différence du flux de chaleur  $\phi = \phi_e - \phi_r$  en fonction du temps et de la température. En effet, la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence permet de calculer le flux de chaleur absorbé ou restitué par l'échantillon [100].

Le flux de chaleur mesuré par la DSC à compensation de puissance est défini comme suit :

En dehors de changement de phase :

$$\Phi = \Phi_e - \Phi_r \quad \text{Équation 23}$$

Avec :

$$\begin{cases} \Phi_e = m_e C p_e \cdot \frac{dT_e}{dt} + \varphi = \frac{T_b - T_e}{R_e} & \text{Équation 24 a} \\ \Phi_r = m_r C p_r \cdot \frac{dT_r}{dt} + \varphi = \frac{T_b - T_r}{R_r} & \text{Équation 25 b} \end{cases}$$

avec :  $T_e$ ,  $T_r$ ,  $T_b$  respectivement les températures de l'échantillon, de la référence et du bloc.  $\varphi$ , les pertes thermiques.  $R_e$  et  $R_r$  la résistance thermique entre l'échantillon et le bloc, et la résistance thermique entre la référence et le bloc.

Par différence entre l'Équation 24 a et l'Équation 25 b, et en supposant que les pertes sont égales dans les deux blocs, on trouve :

$$\Phi = m_e C p_e \cdot \frac{dT_e}{dt} - m_r C p_r \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad \text{Équation 26}$$

Si on considère que la compensation est correctement effectuée, alors :

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \frac{dT}{dt} \quad \text{Équation 27}$$

Et ;

$$\Phi = (m_e C_{p_e} - m_r C_{p_r}) \frac{dT}{dt} \quad \text{Équation 28}$$

Pendant le changement de phase, les flux de chaleur respectifs des capsules de l'échantillon et de la référence sont définis par :

$$\begin{cases} \Phi_e = m_e \cdot C_{p_e} \cdot \frac{dT_e}{dt} + m_e \cdot \frac{dh}{dt} + \varphi \\ \Phi_r = m_r \cdot C_{p_r} \cdot \frac{dT_r}{dt} + \varphi \end{cases} \quad \text{Équation 29}$$

avec  $\Phi_e$  et  $\Phi_r$  sont respectivement les flux de chaleur dans la capsule contenant l'échantillon et la capsule vide de référence,  $m$  la masse,  $C_p$  la capacité thermique massique de l'échantillon,  $\frac{dT}{dt}$  correspond à la vitesse de chauffage ou refroidissement imposée par le cycle thermique,  $\varphi$  représente les pertes thermiques, et  $\frac{dh}{dt}$  la variation d'enthalpie associée à la transformation.

En supposant que les vitesses de chauffage ou de refroidissement des capsules échantillon et référence considérées comme égales, on peut alors écrire que :

$$v = \frac{dT_e}{dt} = \frac{dT_r}{dt} \quad [K/s] \quad \text{Équation 30}$$

Le flux différentiel peut s'exprimer en retranchant le flux mesuré pour la capsule de référence au flux mesuré pour la capsule contenant l'échantillon :

$$\Phi = (m_e C_{p_e} - m_r C_{p_r}) \cdot v + m_e \frac{dh}{dt}$$

Ce type d'appareil peut induire des biais importants. Ceci a été montré par Le Bot et Delaunay [97] qui ont étudié la solidification de l'indium. L'échantillon était pourvu d'un thermocouple de taille microscopique permettant de faire un bilan thermique précis sur l'échantillon. Ils ont montré que le flux enregistré par l'appareil différait notablement de celui issu du bilan thermique (Figure 85).

### II.3.2.1.2 DSC à flux de chaleur

Une DSC à flux de chaleur se compose d'un seul four utilisant le même bloc de chauffage/refroidissement et de deux porte-échantillons. Ces deux derniers sont des plates-formes permettant de déposer une capsule comprenant l'échantillon et une capsule vide de référence. Comme dans la DCS à compensation, le comportement différentiel de l'échantillon et de la référence est utilisé pour déterminer les propriétés thermiques de l'échantillon.

La différence ici, par rapport à la DSC à compensation, est que la différence de température entre les deux capsules n'est pas compensée par un chauffage différentiel. C'est le flux entre

ces deux capsules, engendré par leur différence de température qui est mesuré. Ainsi, un capteur de température est situé à la base de chaque plate-forme pour enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la référence pour un même flux de chaleur reçu par les capsules [100].

Le four est conçu pour fournir du chauffage et un refroidissement d'une manière linéaire. Le chauffage est assuré par une résistance électrique tandis qu'un liquide de refroidissement est utilisé pour le refroidissement (Figure 81) [117] [118].

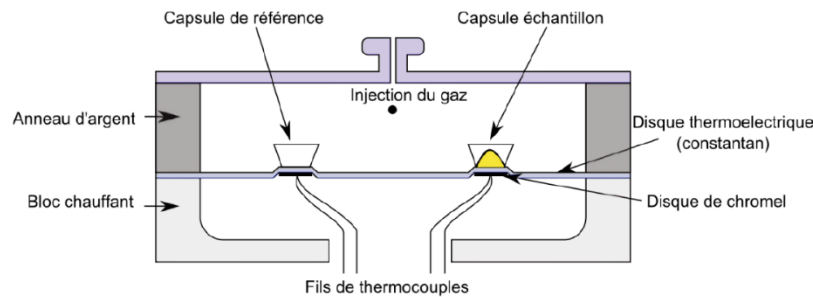


Figure 81 : Schéma du four des DSC à flux de chaleur [100].

Pour ce type de DSC, une première mesure est effectuée avec deux capsules vides, afin d'obtenir une « ligne de base », correspondant à la réponse en flux de l'appareil sans échantillon. Une seconde mesure est ensuite réalisée en plaçant l'échantillon dans l'une des deux capsules. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la capsule vide, à laquelle est soustraite la ligne de base permet d'obtenir le flux de chaleur absorbé ou dégagé par l'échantillon. Cette méthode permet ainsi de prendre en compte toute erreur liée à la capsule ou à l'appareillage [1].

Il existe plusieurs types de DSC à flux de chaleur, comme la DSC TA (TA instrument) Mettler, Netzsch. Celle utilisée au LTeN est la DSC TA.

### II.3.2.1.3 DSC TA

Le type de DSC utilisé dans notre laboratoire, est une DSC à flux de chaleur (Thermal Analysis Q200). Elle bénéficie de la technologie dite « DSC Tzero™ » qui permet de prendre en compte les différences de résistances thermiques et capacités thermiques entre les plateformes échantillon et référence (Figure 82).

Afin de mesurer le flux différentiel entre les deux plateformes, la TA utilise aussi trois thermocouples (Figure 82). Un premier thermocouple pour mesurer l'évolution de la température de l'échantillon  $T_e$ , un second de la référence  $T_r$ , et le dernier  $T_0$  situé au milieu, entre la sonde de température de référence, et celle de l'échantillon.



Figure 82 : Image de la DSC TA

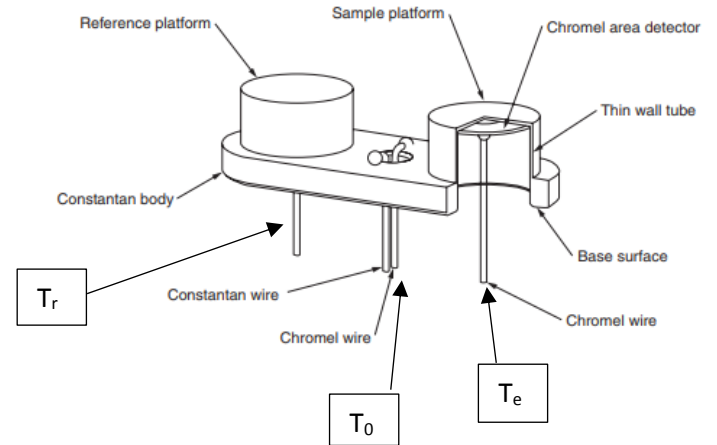


Figure 83 : Schéma descriptif d'une DSC TA

Le bilan thermique sur chaque plateforme peut s'écrire comme suit :

$$\Phi_e = \frac{T_0 - T_e}{R_e} - \frac{m_e \cdot C_p \cdot dT_e}{dt} \quad \Phi_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} - \frac{m_r \cdot C_r \cdot dT_r}{dt} \quad \text{Équation 31}$$

avec  $\Phi$  le flux de chaleur, R la résistance thermique, avec l'indice e indiquant l'échantillon, et r indiquant la référence,  $C_p$  la capacité thermique massique apparente (qui inclue la chaleur latente),  $T_s$  la température de l'échantillon, et  $T_r$  la température de la référence, et  $T_0$  la température du capteur central.

L'expression du flux de chaleur absorbé par l'échantillon est :

$$\Phi = \Phi_e - \Phi_r \quad \text{Équation 32}$$

Donc :

$$\Phi = \frac{T_0 - T_e}{R_e} - \frac{m_e \cdot C_p \cdot dT_e}{dt} - \frac{T_0 - T_r}{R_r} + \frac{m_r \cdot C_r \cdot dT_r}{dt} \quad \text{Équation 33}$$

Qui s'écrit avec :

$$\Delta T_0 = T_0 - T_e \quad \text{et} \quad \Delta T = T_e - T_r \quad \text{Équation 34}$$

$$\Phi = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left[ \frac{1}{R_e} - \frac{1}{R_r} \right] + [C_r - C_e] \frac{dT_e}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt} \quad \text{Équation 35}$$

$R_r$  et  $R_e$  sont respectivement la résistance thermique de contact entre la référence et la plateforme, et celle entre l'échantillon et la plateforme.

### II.3.2.1.4 Comparaison des deux types de DSC

Une étude comparative entre la DSC à compensation de puissance et à flux de chaleur a été réalisée afin de mesurer les écarts.

C. Lebot et D. DELAUNAY [97] ont réalisé une étude sur la cinétique de cristallisation de l'indium, utilisant la DSC. Au cours de cette étude, un thermocouple a été fixé à l'intérieur de la capsule permettant de connaître simultanément la température et le flux de chaleur fourni par la DSC à compensation en fonction du temps. Les Figure 84 et Figure 85 montrent respectivement l'évolution de la température de l'échantillon et le flux de chaleur fourni par la DSC à compensation et une DSC TA pour le même matériau.

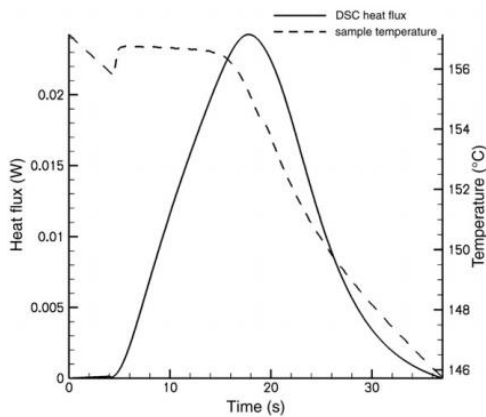


Figure 84 : Température et flux de chaleur de l'indium en fonction du temps donnés par la DSC à compensation [97].

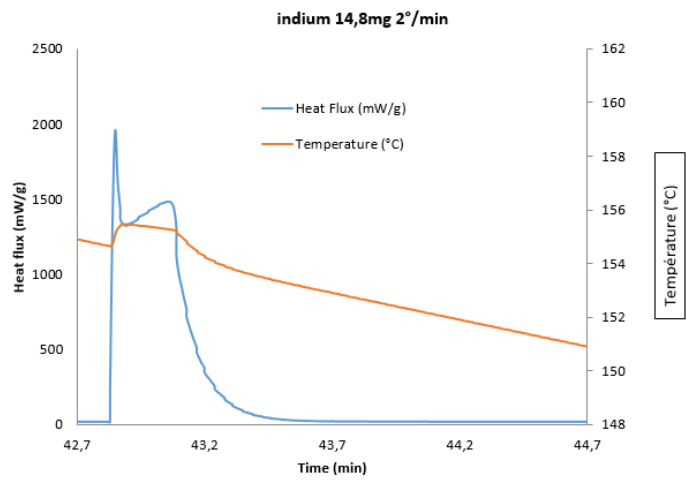


Figure 85 : Flux de chaleur et température de l'échantillon en fonction du temps pour un essai de DSC de type à flux de chaleur sur de l'Indium [Didier DELAUNAY, communication personnelle 2020].

A partir des figures ci-dessous, on remarque la différence des flux de chaleur. La température enregistrée dans l'échantillon est conforme à celle mesurée par la DSC TA. Par contre, il est clair que la DSC à compensation de puissance est affectée d'un biais, puisque le pic de flux au moment de la rupture de la surfusion n'est pas détecté, alors que la DSC TA le donne bien. Il est à noter, que dans la référence [97], Le Bot et al avaient par le calcul du bilan thermique à partir de la température mesurée à cœur de l'échantillon prévu très précisément le flux obtenu sur la Figure 85. Il faut donc être très prudent dans l'analyse des résultats en DSC.

Au cours de nos travaux, la DSC TA sera utilisée pour déterminer les propriétés thermo-physiques du matériau composite ainsi que pour réaliser une étude de cinétique de cristallisation du MCP.

### II.3.2.2 Protocole d'utilisation

Un échantillon de quelques milligrammes de paraffine RT70 HC est préparé et scellé dans une capsule en aluminium (Figure 86). Une capsule vide est ajoutée pour servir de référence.



Figure 86 : Image des capsules utilisées en DSC

Un cycle de température est ensuite établi auquel va être soumis l'échantillon. Dans un premier temps, trois cycles de fusion et solidification successifs sont réalisés. L'objectif du premier cycle est de faire fondre le MCP afin de le répartir au fond de la capsule. Cela permet d'améliorer le contact thermique avec les parois de la capsule. Le second est ensuite réalisé, appelé cycle de référence, permettant de relever les propriétés thermiques du MCP. Et, enfin, le dernier est réalisé afin de pouvoir confirmer les propriétés obtenues au cours du deuxième cycle.

Pour tous les essais, une ligne de base est effectuée à partir de deux capsules vides soumises à un cycle thermique identique à celui avec l'échantillon. L'appareil est calibré avec de l'indium ( $T_f = 156,60\text{ °C}$  ;  $h = 28,51\text{ J.g}^{-1}$ ) à même vitesse de balayage.

Le cycle thermique appliqué à chaque fois à l'échantillon au cours de notre étude est de la forme suivante (Figure 87) :

- L'échantillon est chauffé d'une température de  $30\text{ °C}$  à une température  $90\text{ °C}$  supérieure à la température de fusion (environ  $70\text{ °C}$  pour la RT70 HC), avec une vitesse de chauffage constante. Ensuite, cette température est maintenue pendant 5 minutes de façon à effacer l'histoire thermique du MCP.
- L'échantillon est ensuite refroidi à vitesse de refroidissement constante jusqu'à la température de cristallisation. Les constantes de calibration de la DSC déterminées pour chaque vitesse de refroidissement sont utilisées.

Pour un cycle thermique, la vitesse de chauffage et de refroidissement est la même.

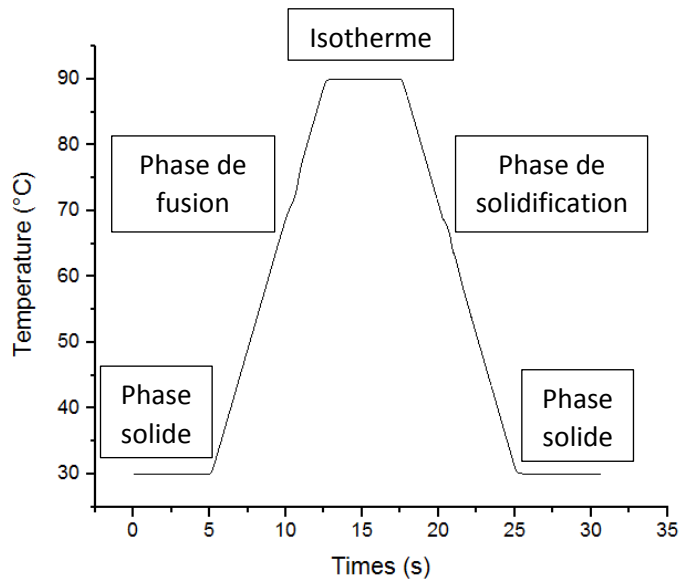


Figure 87 : Evolution de la température en fonction du temps du cycle thermique appliqué à l'échantillon de RT70 HC.

### II.3.2.3 Analyse de l'allure des courbes de DSC

Le flux de chaleur absorbé et restitué par le MCP présente respectivement le phénomène endothermique et exothermique du matériau. A partir de ces propriétés fournies par la DSC TA, nous allons identifier plusieurs grandeurs thermiques essentielles à connaître, telles les capacités thermiques massiques, la chaleur latente...

Le cycle thermique vu précédemment a été imposé à l'échantillon. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été fixée à  $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

L'évolution du flux de chaleur et de la température en fonction du temps est montrée sur la Figure 88, et l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température est montrée sur la Figure 89.

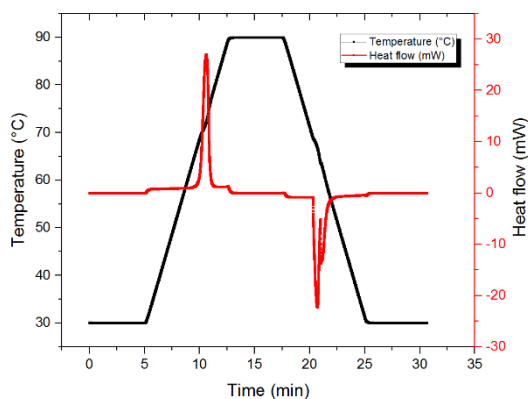


Figure 88 : Flux de chaleur et de température de la RT70 HC en fonction du temps

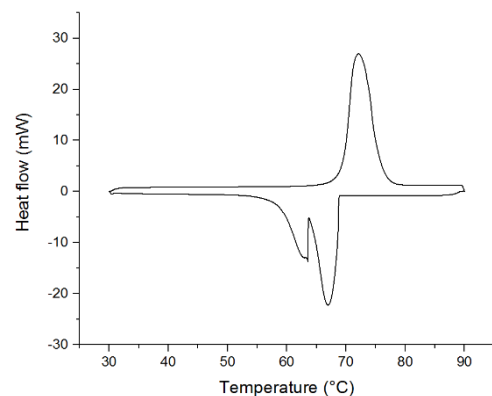


Figure 89 : Flux de chaleur de la RT70 HC en fonction de la température



Le pic positif est dû à l'absorption de la chaleur pendant la phase de fusion du MCP, représentant une transformation endothermique. Le pic négatif est dû à une restitution de la chaleur, représentant une transformation exothermique.

Pendant la phase de solidification, deux pics exothermiques sont apparus. Ces deux pics sont toujours observés pour ce type de paraffine. Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène :

- La solidification de deux populations différentes.
- La présence de deux transitions. Le premier pic de cristallisation peut représenter une transition liquide/solide, et le deuxième pic (appelé pic secondaire) peut représenter la transition solide/solide comme l'affirme C. Velez [119] dans son étude avec les n-alcanes.

Une étude approfondie des deux pics exothermiques va permettre de trancher entre les deux hypothèses. Cette étude est présentée dans le paragraphe II.3.3.4.1 .

### II.3.2.4 Identification des températures de changement de phase

#### II.3.2.4.1 Températures

A partir d'une courbe DSC, la température de fusion peut être déterminée par la température relevée à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion du pic, ou au début de celui-ci en absence du point d'inflexion (Figure 90). Cette dernière détermine la température dite d'onset.

La température de solidification est déterminée de la même manière que la température de fusion mais dans la phase décroissante du pic.

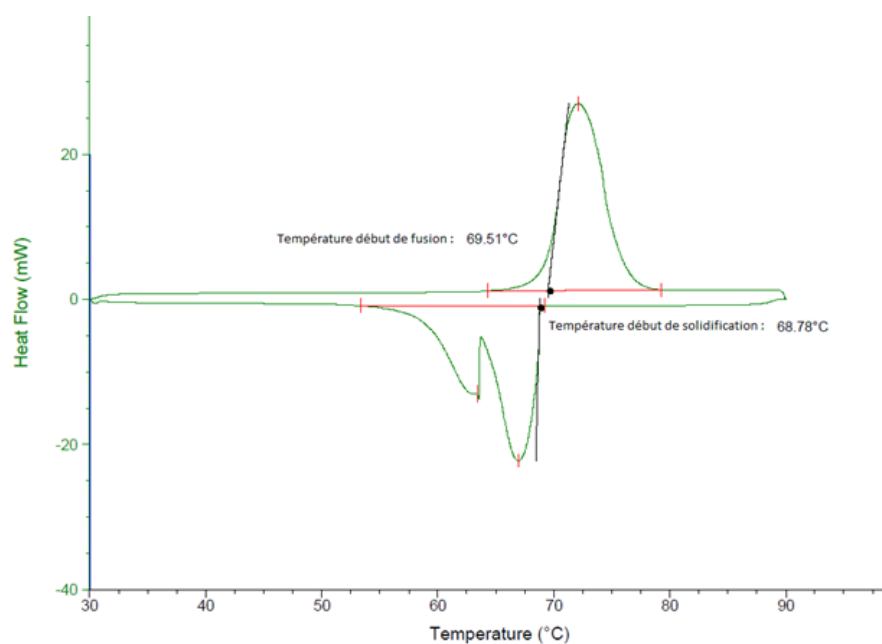


Figure 90 : Identification des températures de changement d'état pour RT70 HC

Avec cette méthode, on trouve pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de 8 K.min<sup>-1</sup>, une température de début de fusion et de début de cristallisation pour la RT70HC de respectivement 69.5°C et 68.8°C. On remarque une différence entre les températures de changement d'état, indiquant une faible surfusion.

#### **II.3.2.4.2 Plage de température de changement de phase**

La plage de température de changement de phase est définie par le début et la fin de la phase de fusion et de la phase de solidification. La fin du processus de changement de phase est donnée lorsque le flux est constant dans le cas d'un C<sub>p</sub> constant et que la température de l'échantillon rejoint celle de la référence.

Pour la RT70HC, à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 8 K.min<sup>-1</sup>, la plage de changement de phase pendant la phase de fusion est comprise entre 69.5°C et 72.1°C. Celle en phase de solidification, est comprise entre 68.8°C et 63.6°C. On peut noter que, la plage de température de changement de phase de cette paraffine est deux fois plus étalée en solidification, ΔT = 5.2K, qu'en fusion, ΔT = 2.6K. Au total, la plage de phases s'opère sur 8.5K entre 63.6°C et 72.1°C.

#### **II.3.2.4.3 Surfusion**

Comme vu dans la partie bibliographique (chapitre1), pendant la surfusion, lorsque les germes dépassent une taille critique, la croissance et donc la cristallisation est déclenchée. Leurs tailles pourront croître en fonction du degré de surfusion [99].

Lorsque la surfusion cesse, la solidification libère de l'énergie (chaleur latente) et cela fait augmenter la température (Figure 91). A noter, qu'en réalité, dans les essais de DSC, la température peut ne pas atteindre la température de fusion.

Rappelons que le degré de surfusion est donné par la différence entre la température de début de fusion et la température à laquelle le MCP va commencer à cristalliser.

$$\Delta T = T_{fusion} - T_{cristallisation} \quad \text{Équation 36}$$

Dans notre cas d'étude, pour une rampe de température de 8 K.min<sup>-1</sup>, le MCP RT70 HC présente un degré de surfusion de 0.7K (Figure 91). Ce degré de surfusion est faible mais non négligeable.

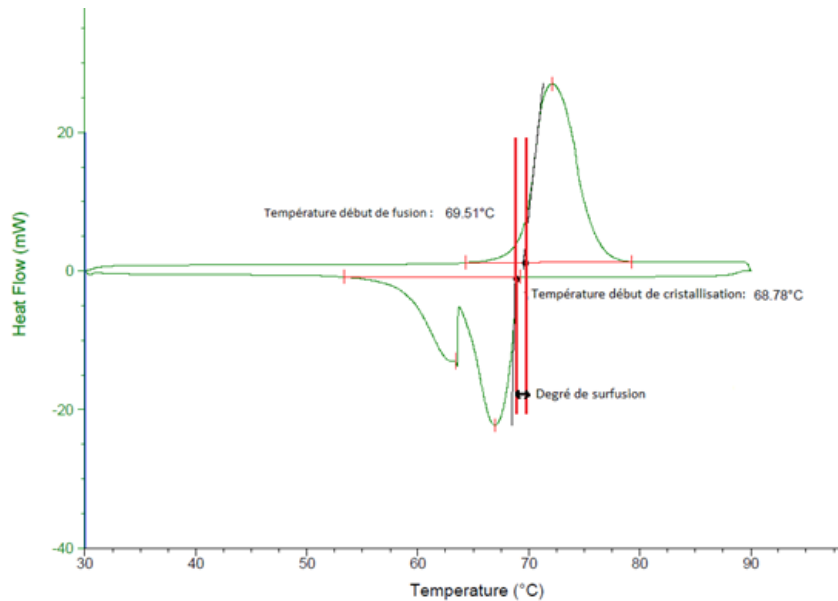


Figure 91 : Identification du degré de surfusion

### II.3.2.5 Détermination de la capacité thermique massique

Pour les paraffines, la capacité thermique massique appelée également la chaleur spécifique, est généralement comprise entre 2 000 à 3 000 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Cette valeur est issue de l'analyse calorimétrique différentielle. L'amplitude de la courbe DSC en flux est proportionnelle à la capacité thermique apparente de l'échantillon à pression constante  $C_p$ .

La calorimétrie à balayage différentiel, DSC, détermine toujours le  $C_p$ , car il est impossible de conserver les échantillons à volume constant lorsque la température change. Si nécessaire, la capacité thermique à volume constant  $C_v$  peut être calculée à partir de  $C_p$  en utilisant l'une des relations suivantes :

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{Équation 37}$$

Cette équation peut être modifiée comme suit :

$$C_v = C_p - V \gamma^2 T \beta_T \quad \text{Équation 38}$$

avec  $V$  le volume,  $\gamma$  le coefficient de dilatation thermique, et  $\beta_T$  le coefficient de compressibilité isothermique.

Donc, à partir de l'évolution du flux de chaleur reçu (chauffage) ou fourni (refroidissement) par l'échantillon en fonction du temps, l'évolution de la capacité thermique massique en fonction de la température est mesurée. Dans nos essais, nous avons choisi d'imposer la vitesse de chauffage et de refroidissement du MCP à 8 K.min<sup>-1</sup>.

En connaissant la vitesse de chauffage et de refroidissement, ainsi que la masse, la capacité thermique massique est calculée comme suit :

$$C_p(T) = \frac{\Phi}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad \text{Équation 39}$$

avec  $\Phi$  la différence entre le flux de chaleur entre l'échantillon et la référence,  $m$  la masse de l'échantillon, et  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de chauffage ou de refroidissement imposée au cours du cycle.

Cette grandeur intervient pendant le changement de phase du matériau sous forme d'une capacité thermique apparente. En effet, celle-ci prend en compte la variation d'énergie liée au changement de phase et ne correspond donc pas uniquement à la chaleur sensible.

La Figure 92 montre l'évolution de la capacité thermique apparente en fonction de la température, en phase de fusion et de solidification pour 3.6 mg de RT70HC avec une vitesse de 8 K.min<sup>-1</sup>.

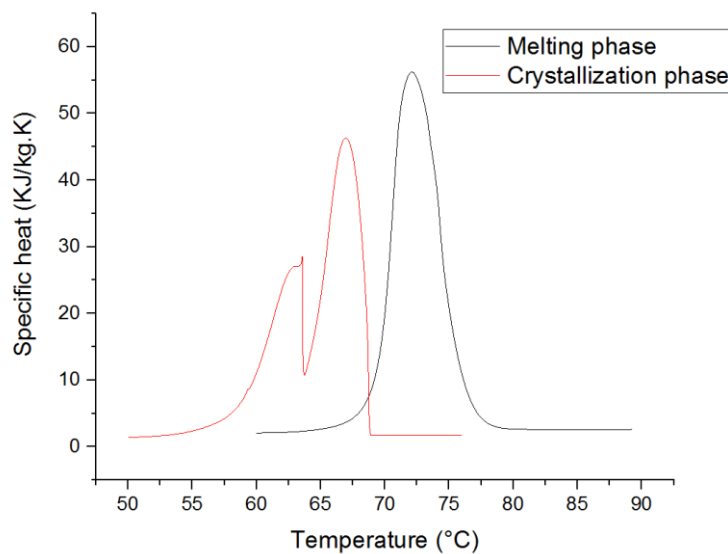


Figure 92 : Capacité thermique massique apparente en fonction de la température pour un essai en DSC sur RT70HC.

Sur cet essai, une valeur moyenne de la capacité thermique massique de la paraffine RT70 HC de 2000 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> a été obtenue pendant la phase solide, et de 2200 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pendant la phase liquide.

La capacité thermique massique du GNE a été aussi mesurée à l'aide de la DSC. Pour cela une masse de 5.4 mg a été utilisée et le même cycle thermique a été imposé. La Figure 93 montre l'évolution de la capacité thermique massique du GNE en fonction de la température.

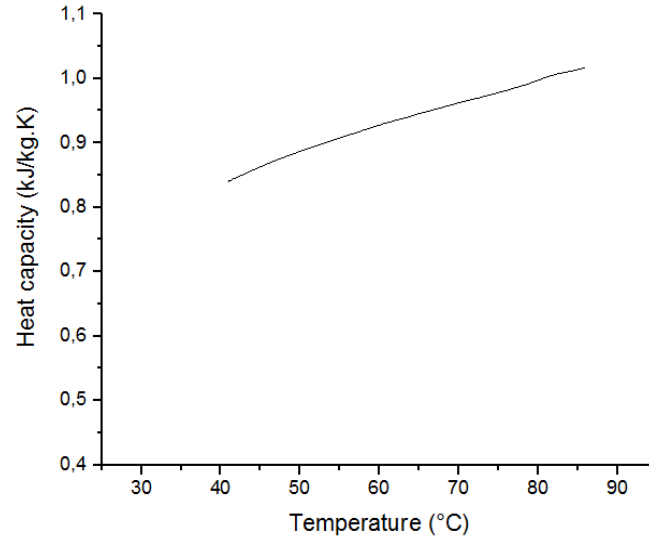


Figure 93 : Capacité thermique massique en fonction de la température du GNE.

Dans la plage de température de 30 à 90°C, une valeur moyenne de la capacité thermique massique du GNE de  $0.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a été calculée. Les résultats trouvés confirment ainsi les résultats trouvés au cours d'une étude récente [120].

Afin de déterminer la capacité thermique massique du matériau composite GNE-MCP, composé d'une fraction massique de GNE,  $X_{\text{GNE}}$ , de 20% et 80% de fraction massique de MCP  $X_{\text{MCP}}$ , une loi de mélange a été appliquée.

$$C_{p \text{ GNE-MCP}} = (C_{p \text{ RT70 HC}} \cdot X_{\text{RT70 HC}}) + (C_{p \text{ GNE}} \cdot X_{\text{GNE}}) \quad \text{Équation 40}$$

avec  $X_{\text{RT70HC}}$  et  $X_{\text{GNE}}$ , respectivement la fraction massique de la RT70 HC et du GNE.

### II.3.2.6 Détermination de la fonction enthalpie apparente

La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou libérée) par le MCP.

La variation d'enthalpie du système est positive dans les réactions endothermiques (qui absorbent de la chaleur) et négative dans les réactions exothermiques (qui libèrent de la chaleur).

L'intégration du flux de chaleur obtenu à l'aide de la DSC, permet d'obtenir la variation d'enthalpie totale du MCP. L'enthalpie de fusion et de solidification est calculée par l'équation suivante :

$$h = \int_{T_0}^T C_p(u) \cdot dU + h_0 \quad \text{Équation 41}$$

La Figure 94 montre l'évolution de l'enthalpie apparente en fonction de la température en phase de fusion et de solidification du MCP.

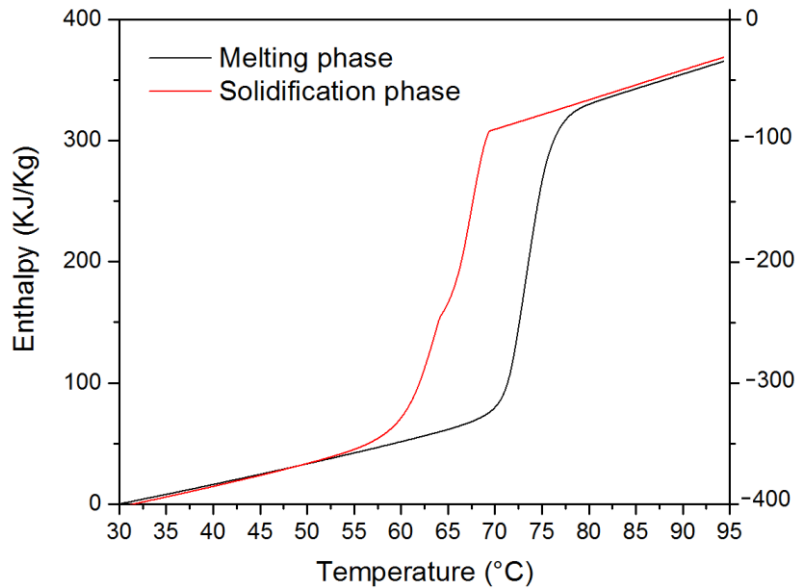


Figure 94 : Enthalpie apparente de la RT70 HC en fonction de la température, obtenue à  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Par différence d'enthalpie entre le début et la fin du changement de phase, on détermine la valeur de chaleur latente, égale à  $260\text{KJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  en phase de fusion, et  $258\text{KJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  en phase de solidification.

On observe une légère différence de 1% entre la variation d'enthalpie en chauffage et en refroidissement. Il est probable que l'écart soit lié à l'appareillage, calibré uniquement en chauffage. Néanmoins, l'écart est très faible confirmant une bonne stabilité thermique du MCP. Nous admettons que la chaleur latente de fusion est identique à la chaleur latente de solidification. A noter que la chaleur latente de fusion et de solidification calculée en fonction de la vitesse de refroidissement est constante.

Afin de mesurer l'enthalpie totale du matériau composite, une loi de mélange a été aussi appliquée. Pour cela, l'enthalpie totale de la matrice de GNE a été calculée à partir de l'évolution du  $C_p$  en fonction de température présentée en Figure 93.

$$H_{GNE-MCP} = (H_{RT70HC} \cdot X_{RT70HC}) + (H_{GNE} \cdot X_{GNE}) \quad \text{Équation 42}$$

### II.3.2.7 Masse volumique du matériau composite

La masse volumique a été déterminée en mesurant la masse  $m$  du matériau et son volume  $V$ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Équation 43}$$

Une valeur de  $878\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a été trouvée pour le matériau composite GNE-MCP.

### **II.3.2.8 Températures de changement de phase du matériau composite**

Le matériau composite GNE-MCP a été aussi testé en DSC TA afin de voir l'effet de la structure conductrice de GNE, sur les températures de changement de phase.

L'échantillon de MCP-GNE utilisé possédait une masse de 3.6mg. Il a été prélevé dans une plaque préalablement imprégnée. La proportion de MCP par rapport au GNE est connue sur la plaque (80/20). Cependant, elle n'est pas mesurée sur l'échantillon. En conséquence, on suppose que la proportion de GNE dans l'échantillon composite est identique à celle dans la plaque. Mais, ceci reste très approximatif. Nous avons, donc, choisi de ne pas comparer les chaleurs latentes entre GNE et CMP-GNE. Seule la plage de température sera analysée. Le cycle thermique imposé sur le matériau composite est décrit ci-dessous;

- L'échantillon est chauffé à une température de 30°C pendant trois minutes.
- Puis, une rampe de température de 8 K.min<sup>-1</sup> est imposée, pour élever sa température de 30°C à 90°C.
- Une isotherme de trois minutes à 90°C est imposée pour s'assurer que le MCP est à l'état liquide.
- Une rampe de température de 8 K.min<sup>-1</sup> est imposée, pour baisser sa température de 90°C à 30°C.

Comme vu précédemment, une ligne de base a été soustraite, trois cycles ont été réalisés et les constantes de calibration de la DSC à 8 K.min<sup>-1</sup> ont été utilisées.

Ce cycle thermique a été aussi imposé sur un échantillon de 3.6mg de paraffine RT70HC seule. Une comparaison entre les températures de changement de phase entre paraffine seule et composite a été réalisée (Figure 95).

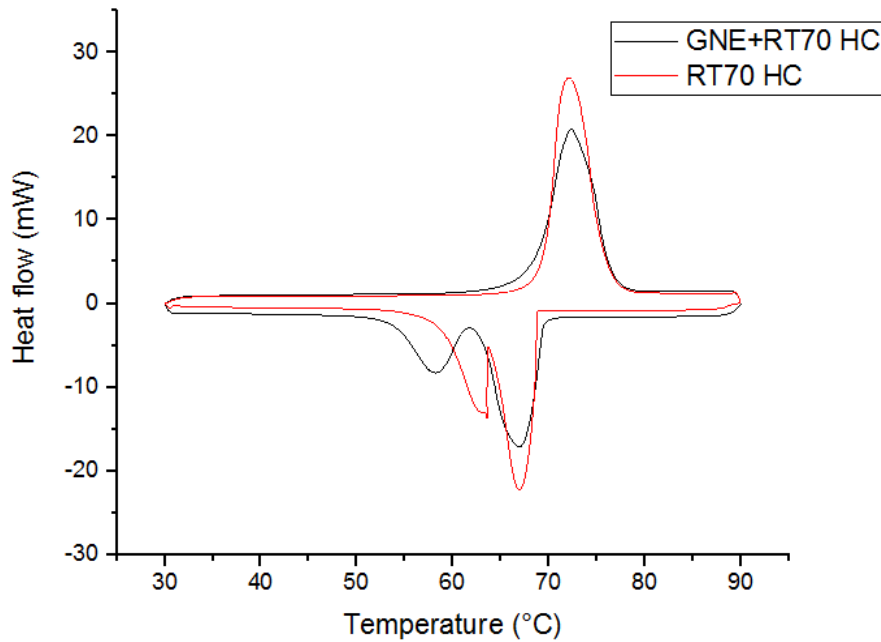


Figure 95 : Flux de chaleur en fonction de la température pour paraffine seule et matériau composite GNE-MCP pour un essai de DSC.

On remarque que les températures de transition sont très proches. En effet, la température de début de fusion de la paraffine RT70HC est de 69.5°C, et celle du matériau composite est de 69.4°C. La température de début de cristallisation pour la première transformation de la paraffine RT70 HC est de 69.8°C, et celle du matériau composite est de 69.74°C. Pour la deuxième transformation, la paraffine RT70HC seule change de phase à 63.8°C, et pour le matériau composite est de 63.5°C. Ceci semble indiquer que le GNE n'affecte que très faiblement la plage de changement de phase.

En comparant entre les deux courbes, on remarque que les pentes sont différentes. En effet, les pentes du pic sont plus faibles en fusion et en solidification pour le matériau composite. Ceci est probablement dû un contact moins bon entre l'échantillon et la coupelle et donc une résistance échantillon/coupelle plus grande.

On observe une pente quasi-identique au niveau de la relaxation du MCP dans la première transformation exothermique. Ceci est normal car le contact reste identique. Cependant, au niveau de la deuxième transformation les pentes sont également plus faibles mais les températures d'onset sont quasiment les mêmes. Ceci peut être dû également aux résistances qui sont plus grandes et aussi, à un éventuel gradient de température dans l'échantillon composite.



### II.3.2.9 Etude de sensibilité de la masse de l'échantillon sur les résultats

Le choix de la masse d'échantillon est important dans une expérience DSC. Une masse d'échantillon trop grande peut entraîner un gradient de température dans l'échantillon lors de la rampe de température. D'un autre côté, une masse trop petite entraîne une perte de sensibilité de la mesure.

Pour la plupart des DSC, la masse de l'échantillon (polymères) doit être comprise entre 2 et 10 mg [121].

Une étude de sensibilité des résultats à la masse de l'échantillon a été réalisée (Paraffine RT70HC). Trois quantités de masse différentes ont été comparées (2.5 mg, 2.8 mg et 4 mg). La masse de l'échantillon a été pesée avec une précision d'au moins  $\pm 0,2\%$ .

La Figure 96 montre une comparaison entre le flux de chaleur absorbé et restitué au cours d'un cycle thermique imposé, en fonction de la température pour les trois quantités de masse, à une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

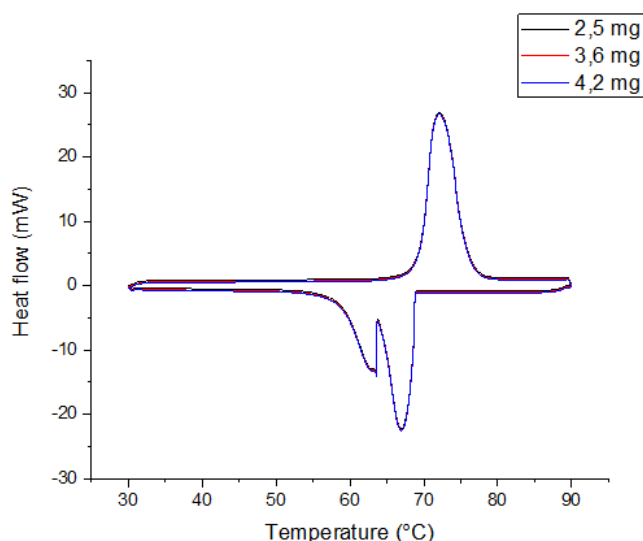


Figure 96 : Flux de chaleur en fonction de la température pour différente masse de MCP.

Les résultats obtenus pour cette gamme de quantité de masse, sont quasi-identiques, avec une chaleur latente identique, confirmant ainsi la fiabilité de la DSC TA et l'insensibilité des résultats à la masse dans cette gamme.

### II.3.2.10 Etude de sensibilité de la vitesse sur les résultats

Cette partie consiste à étudier l'effet de la vitesse de chauffage et refroidissement sur les résultats obtenus à l'aide de la DSC. Cette étude est réalisée dans l'optique de fixer une vitesse optimale de chauffage et de refroidissement.

Trois vitesses sont choisies :  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le même échantillon d'une masse de 3.6 mg a été utilisé successivement.

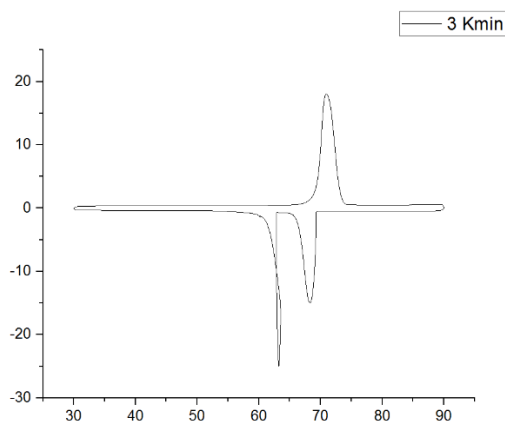


Figure 97 : Flux de chaleur en fonction de la température pour une vitesse de chauffage/refroidissement de  $3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

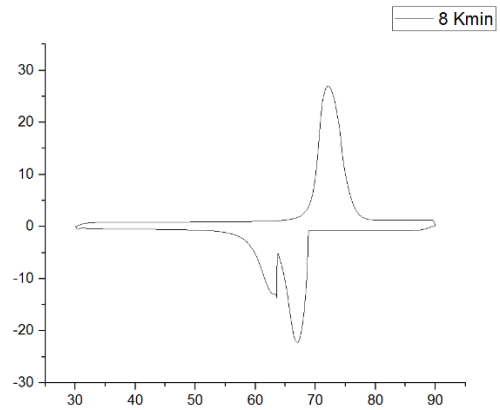


Figure 98 : Flux de chaleur en fonction de la température pour une vitesse de chauffage/refroidissement de  $8\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

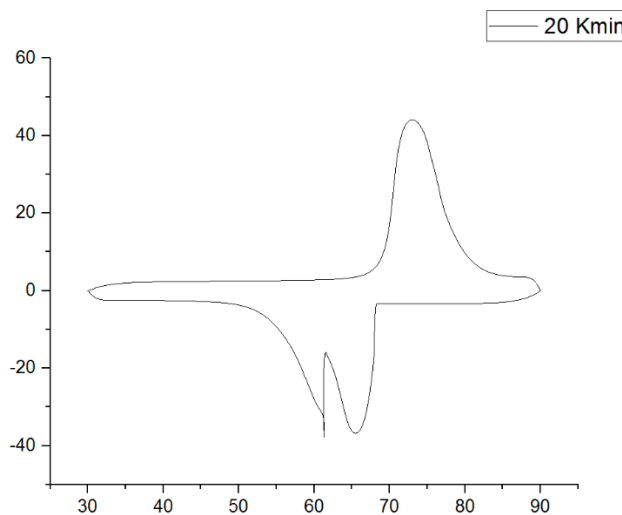


Figure 99 : Flux de chaleur en fonction de la température pour une vitesse de chauffage/refroidissement de  $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La Figure 97 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $3\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . On remarque un comportement particulier où la courbe s'entrecroise au cours du deuxième pic exothermique. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette vitesse assez lente, l'appareil n'est pas capable d'évacuer l'enthalpie de cristallisation provoquant le réchauffement de l'échantillon. Ceci n'est observé qu'au niveau du deuxième pic, car la cinétique de cristallisation est plus rapide que dans le premier pic (voir chapitre II.3.3.2). Cette tendance se confirme avec la Figure 98 et Figure 99, où on remarque qu'au plus on augmente la vitesse de refroidissement plus ce croisement disparaît. Il est donc préférable de choisir une vitesse de refroidissement suffisamment grande pour éviter un réchauffement de l'échantillon lors du refroidissement. En effet, ce réchauffement complique le calcul de l'enthalpie de changement de phase.

La Figure 100 montre une comparaison entre ces trois vitesses de chauffage soumis à l'échantillon. La partie cristallisation sera par la suite étudiée au paragraphe suivant.

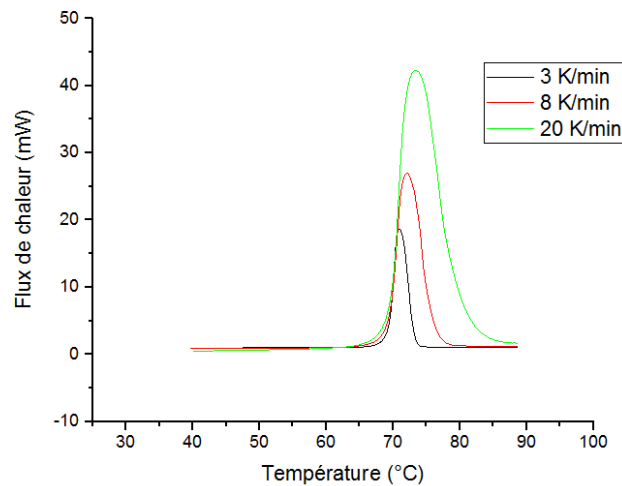


Figure 100 : Flux de chaleur en fonction de la température pour trois vitesses de chauffage différentes

La Figure 100 montre que la température de début de fusion du matériau à changement de phase ne varie pas en fonction de la vitesse de chauffage. Donc on n'observe pas de cinétique en phase de fusion.

On remarque aussi, qu'au plus on augmente la vitesse de chauffage, plus le pic est étalé. Ainsi, que l'amplitude du pic augmente progressivement avec l'augmentation des vitesses de chauffage. Ce phénomène est également observé en phase de cristallisation. En effet, le flux de chaleur est en fonction de la vitesse de chauffage  $\frac{dT}{dt}$ , et plus on augmente la vitesse, plus l'amplitude du pic augmente. Par contre, à rappeler que l'enthalpie (fusion et solidification) reste constante quel que soit la vitesse de chauffage et de refroidissement.

### II.3.3 Cinétique de cristallisation par DSC

Une étude de cinétique de cristallisation a été réalisée pour analyser l'influence de la vitesse de refroidissement sur le comportement du MCP lors de sa solidification.

En se basant sur notre étude bibliographique, il existe deux types d'approches pour le traitement des théories globales de cinétique de cristallisation. L'approche géométrique, qui exprime le volume occupé par les entités semi-cristallines, et l'approche probabiliste, qui calcule la probabilité qu'un élément de volume soit transformé. La principale différence entre ces deux approches réside dans le traitement mathématique, mais les hypothèses de base et surtout les résultats sont identiques.

Bédécarrats et al. [29] ont réalisé une étude qui permet de prendre en compte la surfusion en utilisant un concept issu de la théorie de la nucléation. Ce concept est basé sur la probabilité de cristallisation en fonction du temps.

Dans notre cas d'études, nous allons travailler avec l'approche géométrique. Pour cela une expression du taux de transformation qui prend en compte la vitesse de cristallisation (germination et la croissance) est déterminée.

Il existe deux méthodes d'identification de ce paramètre. Une méthode en imposant plusieurs vitesses de refroidissement sur l'échantillon, appelée anisotherme, et une méthode dite isotherme avec l'observation de la cinétique à une température donnée. Pour réaliser la méthode isotherme, l'échantillon doit être placé très rapidement dans les conditions isothermes pour limiter la transformation aux températures intermédiaires.

Dans la méthode anisotherme, la présence du pic de refroidissement apparaît au cours du changement de la température du MCP. Dans le cas isotherme, le pic de refroidissement doit apparaître au cours de l'isotherme (à température constante). Ces deux cas seront traités par la suite.

Pour confirmer que le MCP présente bien une cinétique, une étude a été réalisée en imposant plusieurs vitesses de refroidissement sur l'échantillon. La paraffine RT70 HC a été fondue jusqu'à une température de 90°C, et ensuite maintenue pendant cinq minutes pour effacer son histoire thermique avant le processus de refroidissement à vitesse constante. Le refroidissement a été effectué jusqu'à 30°C.

Plusieurs vitesses de refroidissement ont été choisies : 1 K.min<sup>-1</sup>, 3 K.min<sup>-1</sup>, 5 K.min<sup>-1</sup>, 8 K.min<sup>-1</sup>, 10 K.min<sup>-1</sup>, 12 K.min<sup>-1</sup>, 15 K.min<sup>-1</sup>, 20 K.min<sup>-1</sup>, et 30 K.min<sup>-1</sup>. Nous avons fait le choix de nous arrêter à 30 K.min<sup>-1</sup> pour être sûr que la mesure de température indiquée par la DSC ne soit pas trop biaisée par rapport à la température de l'échantillon. En effet, pour une vitesse de refroidissement plus importante, la température mesurée peut être différente de la température réelle de l'échantillon, en raison de la faible conductivité thermique de la paraffine, et de la résistance thermique de contact entre le four et la capsule.

La Figure 101 montre un exemple du cycle thermique imposé à l'échantillon à quatre vitesses de refroidissement.

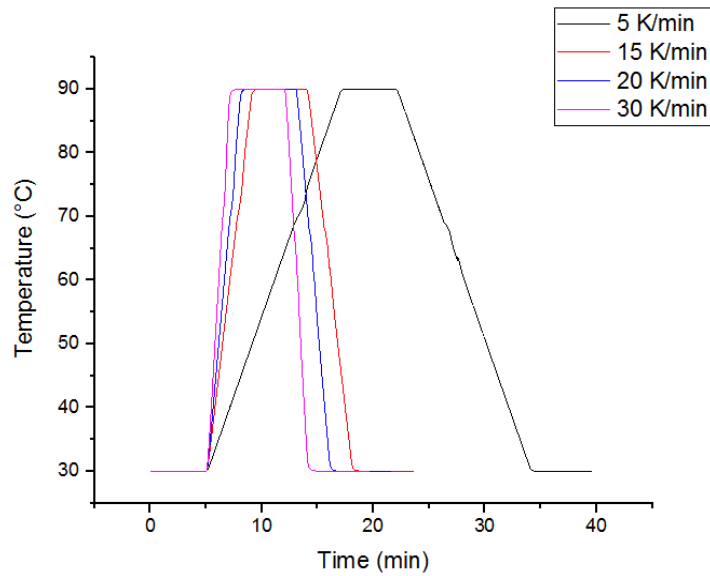


Figure 101: Cycles thermiques imposés à l'échantillon.

La Figure 102, montre l'évolution du flux de chaleur pour plusieurs vitesses de refroidissement en fonction de la température. Nous avons observé que plus la vitesse de refroidissement augmente, plus la température de début de cristallisation diminue, augmentant le degré de surfusion. La cristallisation du MCP dépend non seulement de la température, mais aussi de la vitesse de refroidissement. Donc ce type de MCP présente bien une cinétique de cristallisation.

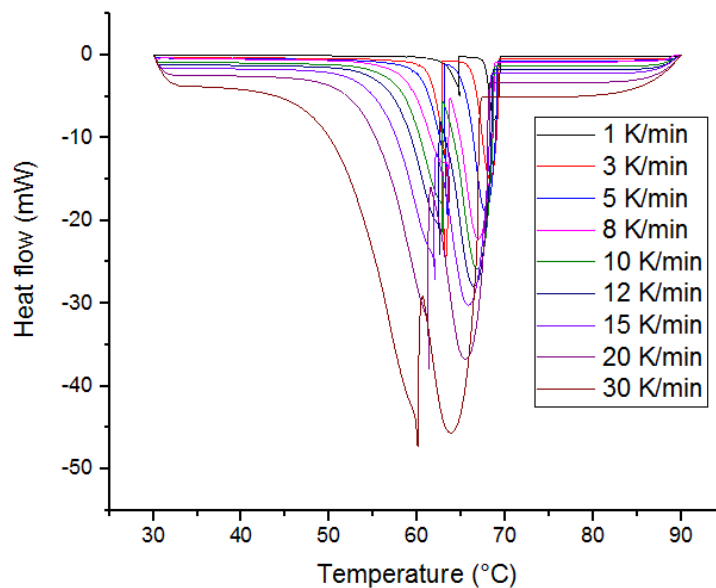


Figure 102 : Flux de chaleur pour différentes vitesses de refroidissement imposées en fonction de la température.

A partir des courbes de flux de chaleur en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement, la fraction solidifiée a été calculée. Cette dernière, appelée cristallinité relative, est définie par l'aire partielle rapportée à l'aire totale sous le pic de

transformation. Autrement dit, elle correspond au rapport de la fraction volumique cristallisée (ou simplement cristallinité) sur la fraction volumique cristallisable. Cette variable est calculée à chaque instant. A noter, que l'aire sous le pic représente la variation d'enthalpie totale.

$$\alpha(t) = \frac{h(t)}{\Delta H} \quad \text{Équation 44}$$

avec  $h$  l'enthalpie partielle, et  $\Delta H$  l'enthalpie totale du MCP.

La Figure 103 montre la méthodologie de calcul de la fraction transformée. C'est une variable sans unité variant entre les valeurs 0 (à l'état fondu) et 1 (en fin de cristallisation).

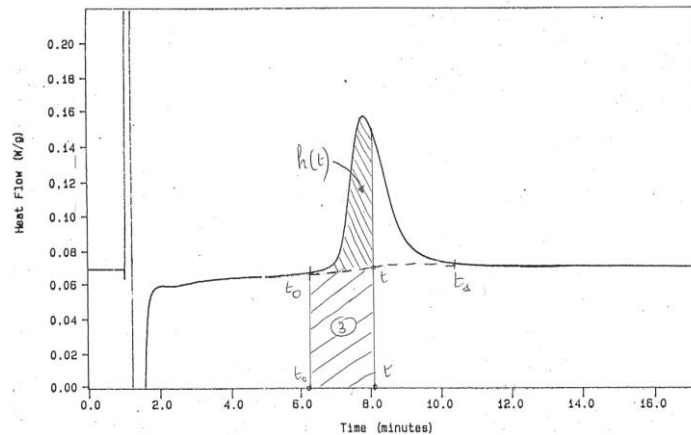


Figure 103 : Schéma expliquant la méthodologie de calcul de la fraction solidifiée [1].

La fraction solidifiée permet donc de déduire l'enthalpie de cristallisation, l'évolution de l'avancement de la cristallisation, et aussi de caractériser la germination et la croissance de l'échantillon.

La Figure 104 montre l'évolution de la fraction de transformation en fonction de la température.

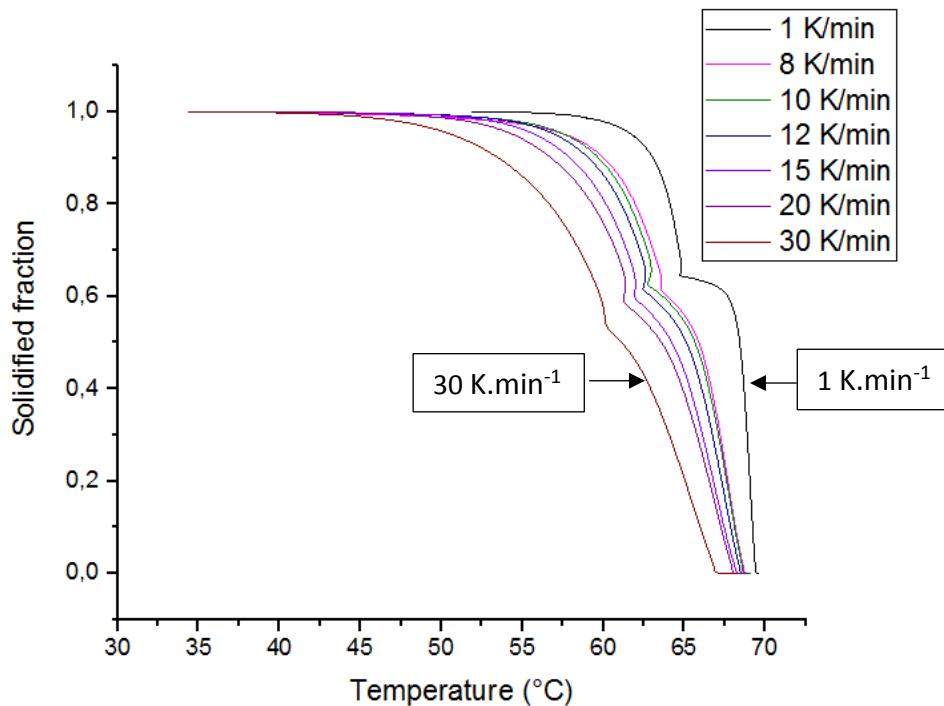


Figure 104 : Fraction solidifiée en fonction de la température pour plusieurs vitesses de refroidissement

Dans la littérature scientifique, il existe plusieurs modèles qui permettent de traiter la cinétique de cristallisation. Le choix du modèle est basé sur le type d'analyse thermique du MCP. En effet, les modèles de cinétique de cristallisation pour un MCP soumis à un refroidissement anisotherme sont différents de ceux soumis à un refroidissement isotherme. Néanmoins, le modèle de Nakamura permet de prédire la cinétique de cristallisation dans le cas d'un refroidissement quelconque (voir chapitre 1).

Dans notre cas d'étude, la présence des deux pics exothermiques rend l'étude de cristallisation plus compliquée, particulièrement pour un refroidissement anisotherme. Aussi, le second pic de cristallisation commence au cours du premier pic. Ceci rend l'estimation de la chaleur latente, ainsi que la plage de température pour chaque transformation exothermique compliquée.

Nous avons décidé de réaliser deux études sur le comportement thermique des deux transformations. La première est basée sur le comportement thermique d'un seul pic (première transformation), qui représente le pic majoritaire par rapport au second pic. La seconde est basée sur le comportement thermique des deux pics successifs (les deux transformations). Ce sont deux méthodes d'analyse thermique différentes.

La première approche est traitée avec une méthode anisotherme. L'avantage de cette méthode est qu'elle est simple, et nous permet dans un premier temps d'avoir un premier modèle simplifié de la cinétique de cristallisation. La seconde approche permet le traitement des deux pics avec une méthode isotherme plus complexe. Celle-ci est établie dans le but de

pouvoir séparer les deux pics exothermiques et d'étudier le comportement thermique de chaque transformation.

Pour chaque cas d'étude, des théories de cinétique de cristallisation seront utilisées en fonction du type de cristallisation (anisotherme ou isotherme). Dans les deux cas, la théorie de Nakamura sera utilisée.

### II.3.3.1 Etude de cristallisation de la première transformation

Pour des raisons de simplicité, et dans une première approche, le comportement thermique du premier pic a été étudié. Ce dernier présente une enthalpie plus importante que celle du deuxième pic. Le premier pic présente 70% de l'enthalpie totale. Pour isoler les pics, une déconvolution des deux pics a été réalisée (Figure 105).

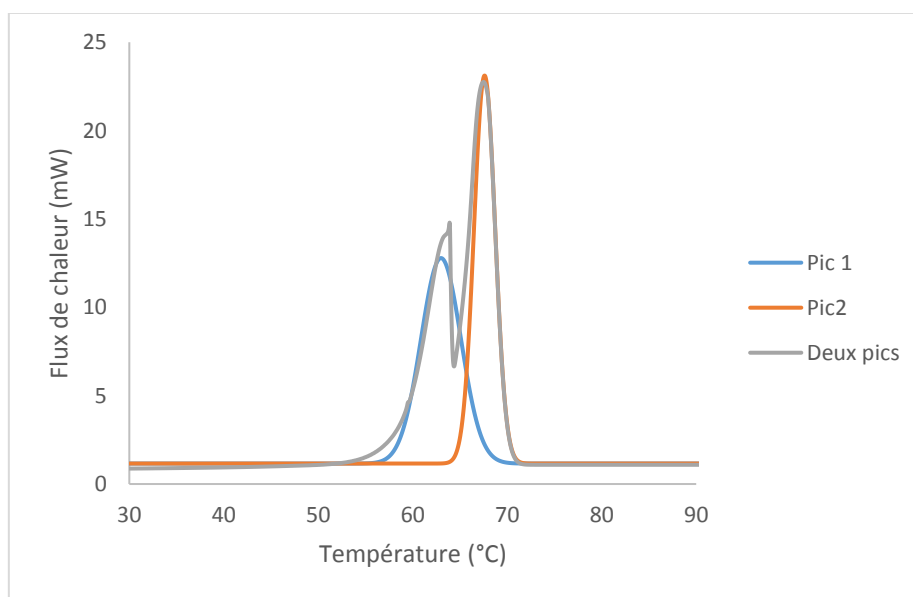


Figure 105 : Déconvolution des deux pics exothermiques.

La déconvolution n'est pas parfaite. Néanmoins, nous avons veillé à ce que l'enthalpie totale des deux transformations soit identique à la somme de l'enthalpie des deux pics déconvolués.

A noter que la plage de température de la première transformation n'est pas clairement identifiable. En effet, la fin de cristallisation de la première transformation est inconnue, car la deuxième transformation débute au cours de la première transformation.

Trois vitesses de refroidissement ont été étudiées (5, 10 et 30 K.min<sup>-1</sup>). La fraction transformée du premier pic déconvolué a été calculée (Figure 106).



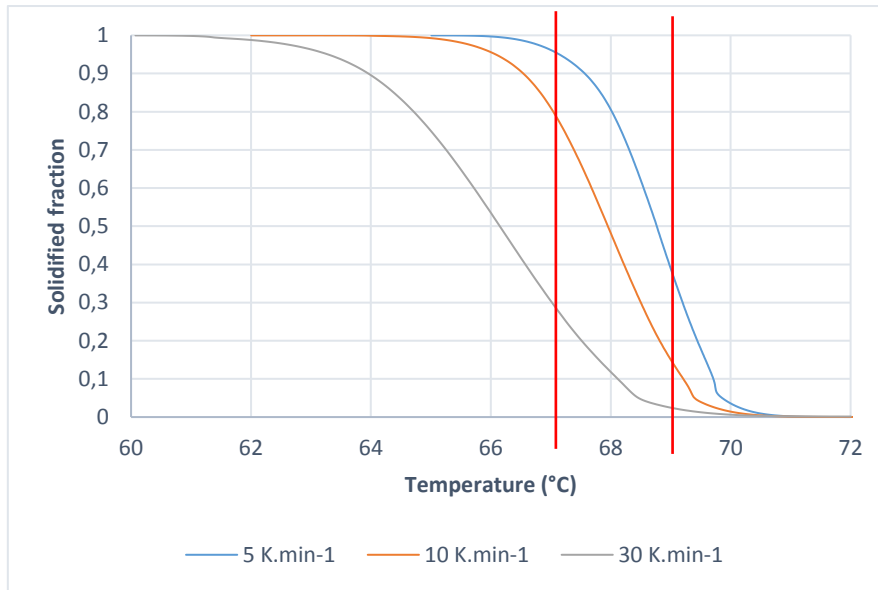


Figure 106 : Fraction solidifiée du premier pic en fonction de la température.

A partir des résultats de la fraction solidifiée du premier pic, et en imposant les trois vitesses de refroidissement, on remarque que la variation de la fraction solidifiée commune pour les trois vitesses est située entre 66 et 70°C (Figure 106). Dans cette plage de température, on peut obtenir trois points bien distincts de fraction solidifiée pour chaque température (entre 67 et 69°C). C'est une plage de température très étroite et assez peu représentative de la totalité de la plage de changement de phase, mais, on s'en contentera dans une première approche.

Il existe plusieurs modèles de cinétique de cristallisation qui permettent de prédire l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps, adapté aux cas anisothermes. Le plus fréquemment utilisé est le modèle d'Ozawa [100].

### II.3.3.1.1 Modèle Ozawa

Pour un refroidissement à vitesse constante, le modèle d'Avrami est étendu par Ozawa [122][123][112] en s'appuyant sur l'hypothèse isocinétique (voir chapitre 1).

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Ozawa}}{V^n}\right) \quad \text{Équation 45}$$

La méthode d'Ozawa, consiste à identifier la constante d'Ozawa, appelée  $K_{Ozawa}$  et le coefficient d'Avrami  $n$ . La détermination des coefficients est réalisée selon la méthode suivante. Elle consiste à tracer  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(V)$  avec  $V$  la vitesse de refroidissement et  $\alpha$  la fraction solidifiée.

La Figure 107 montre un exemple de l'évolution de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(V)$  pour 67.5, 68 et 69°C.

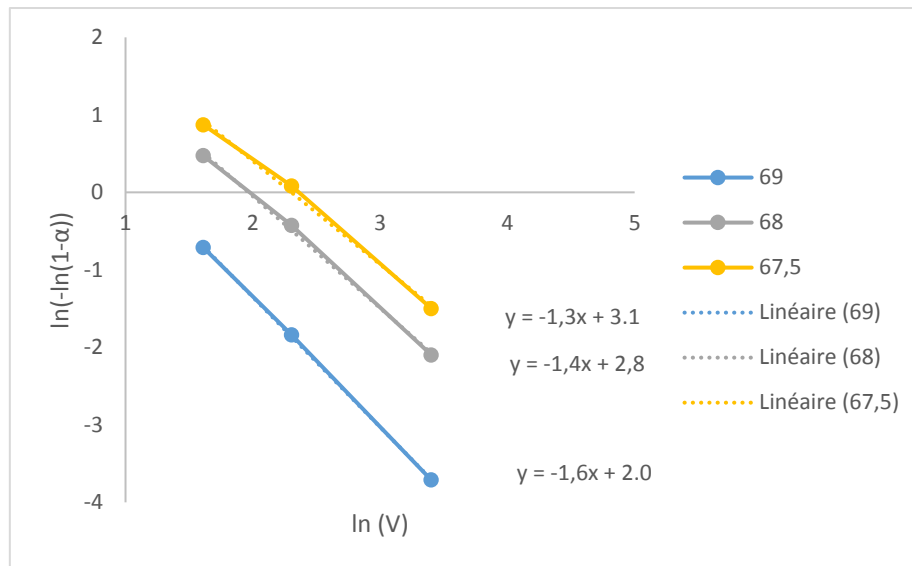


Figure 107 : Evolution de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(V)$  pour 69°C, 68°C et 67.5 °C.

Pour chaque température étudiée, les portions de droite ont pour coefficient directeur  $-n$  et comme ordonnée à l'origine  $\ln(K_{Oz})$ . Cette méthode nécessite un grand nombre d'expériences pour que ces droites comportent un nombre suffisant de points, ce qui rend cette estimation un peu fastidieuse [100].

Pour les différentes températures étudiées (de 67°C à 69°C), une moyenne de  $n$  (la pente des droites) de 1.5 a été obtenue. Ce coefficient renseigne sur le type de germination de la structure des cristallites.

En se basant sur les données de la littérature scientifique, on rappelle qu'il existe deux types de germination, une germination est dite sporadique lorsque les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation. Au contraire, une germination est dite instantanée, quand tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation (chapitre 1) [100].

Tableau 13: Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes géométries et types de germination [100].

Forme des entités	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

Dans notre cas d'étude, on considère que la valeur obtenue est proche de 2. Ceci peut signifier soit une germination sporadique avec des entités sous forme de bâtonnets, soit une germination instantanée avec des entités sous forme de disques. Afin de pouvoir identifier la géométrie et le type de germination, une étude sous microscope est présentée au paragraphe II.3.3.4.1.1.

La Figure 108 montre l'évolution du coefficient de  $K_{Ozawa}$  en fonction de la température.

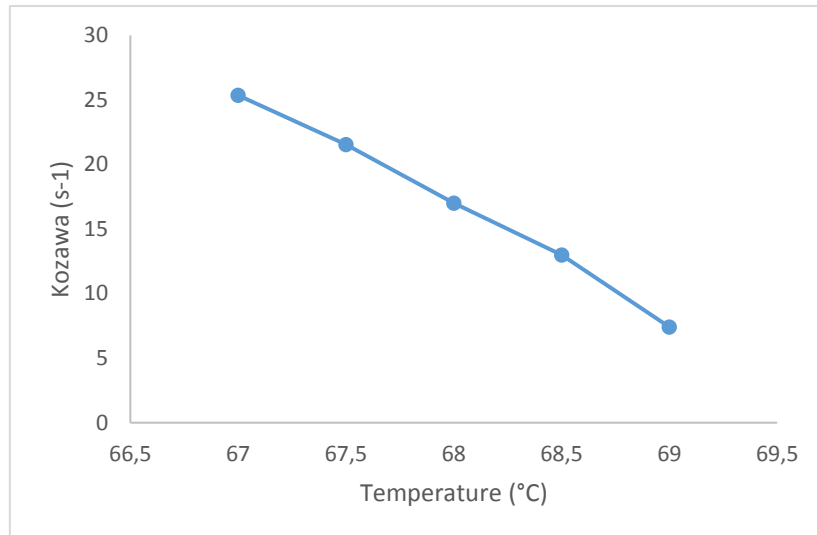


Figure 108 : Coefficient de  $K_{Ozawa}$  en fonction de la température.

Dans l'optique de valider les valeurs de  $K_{Ozawa}$ , une comparaison entre la fraction solidifiée mesurée à l'aide de la DSC en utilisant l'Équation 46, et la fraction solidifiée calculée à partir des coefficients de  $K_{Ozawa}$  en utilisant l'Équation 47, a été réalisée (Figure 109). On remarque que les courbes montrent un très bon accord, confirmant ainsi la validité des paramètres du modèle obtenus.

$$\alpha(T) = \frac{A_{partielle\ sous\ le\ pic}}{A_{totale\ sous\ le\ pic}} \quad \text{Équation 46}$$

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{oz}(T)}{V^n}\right) \quad \text{Équation 47}$$

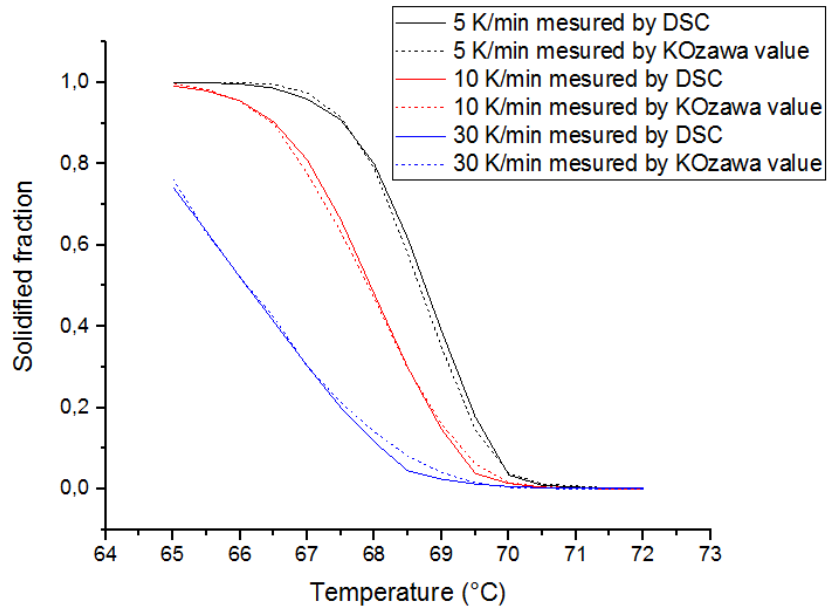


Figure 109 : Fraction solidifiée obtenue à l'aide de la DSC et calculée théoriquement à partir des coefficients de  $K_{Ozawa}$ .

Le modèle de Nakamura a été aussi utilisé dans le cadre de notre étude. Rappelons que l'avantage d'utiliser ce modèle est de permettre de modéliser le refroidissement à une vitesse quelconque [114][113][124]. Ce modèle sera utilisé dans le chapitre 4 sur la modélisation du changement de phase.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{Nak}(T(t))dt\right]^n\right) \quad \text{Équation 48}$$

L'évolution du coefficient de Nakamura en fonction de la température, a été identifiée à l'aide de l'évolution des coefficients d'Ozawa en fonction de la température.

$$K_{Nak} = \left(-\frac{d(K_{oz}^{-\frac{1}{n}}(T))}{dT}\right) \quad \text{Équation 49}$$

La Figure 110 montre l'évolution du coefficient de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température.

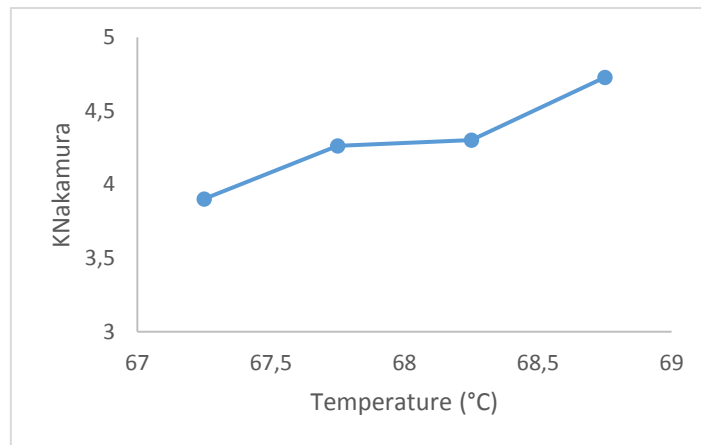


Figure 110 : Coefficient de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température.

Cette première approche nous a permis d'illustrer comment on prend en compte une cinétique de cristallisation. Cependant, cette méthode est réduite à une étroite plage de températures de cristallisation du pic majoritaire. Cette approche donne des résultats corrects du premier pic. Cependant, on peut gagner en rigueur en tenant compte de l'ensemble des deux transformations.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement thermique des deux pics exothermiques. L'idée est de pouvoir séparer les deux pics en utilisant une cristallisation isotherme à deux niveaux de température. Ceci va permettre de prendre en compte les valeurs exactes de chaleur latente et la plage de température de cristallisation des deux transformations et devrait rendre le modèle plus pertinent.

### II.3.3.2 Etude des deux transformations exothermiques

L'objectif de cette partie est de pouvoir séparer les deux pics exothermiques, pour prédire la cinétique de cristallisation pour chaque transformation avec une étude en isotherme.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, pour des essais de cristallisation isotherme, le modèle de cinétique de cristallisation le plus adapté est le modèle d'Avrami. Pour cela, un cycle thermique isotherme en deux temps, a été imposé au MCP.

La paraffine RT70 HC a été chauffée d'une température initiale de 30°C à 90°C. Cette température a été maintenue pendant cinq minutes. Ensuite, le MCP à l'état liquide, a été refroidi jusqu'à la température de début de cristallisation du premier pic (68°C), et est maintenu pendant 30 minutes à cette température. L'apparition du premier pic de cristallisation doit être observée au cours de l'isotherme. Ensuite un deuxième refroidissement a été imposé jusqu'à la température de début de cristallisation du deuxième pic (63.5°C). Encore une fois, la température est maintenue pendant 30 minutes pour pouvoir observer l'apparition du deuxième pic au cours de l'isotherme. Le refroidissement se fait à une vitesse la plus rapide possible, de l'ordre de 200 K.min<sup>-1</sup> pour le type de DSC TA disponible au LTeN de manière à atteindre l'isotherme avant le début de la cristallisation.

A noter, que les températures de début de cristallisation de chaque transformation varient en fonction du degré de surfusion. La Figure 111 montre un exemple du cycle thermique imposé à l'échantillon.

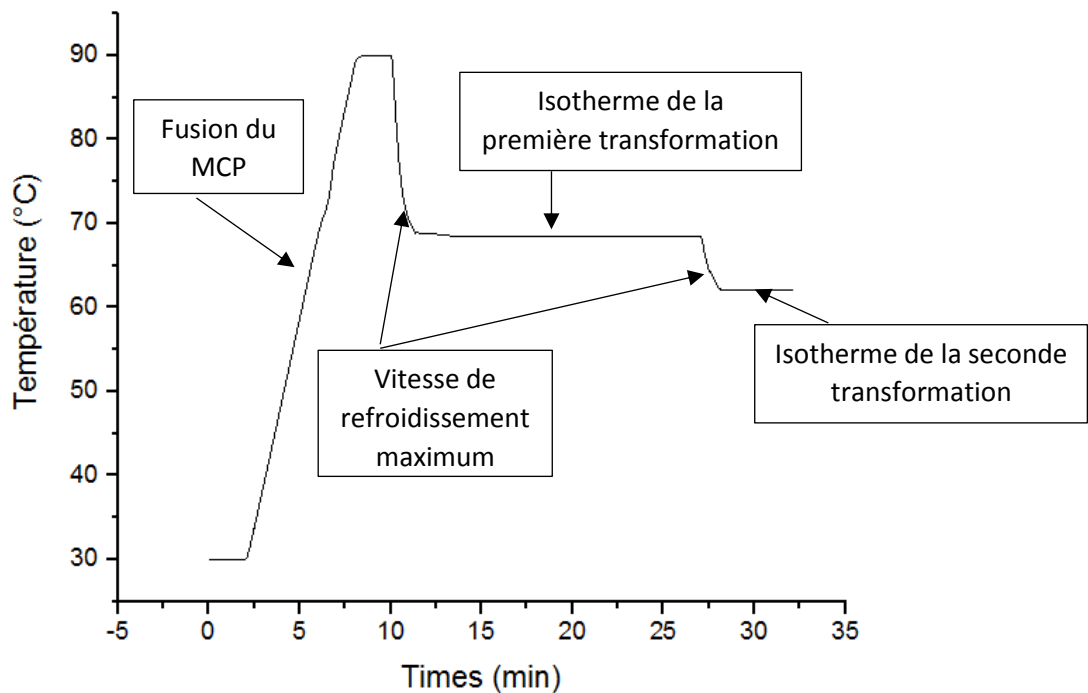


Figure 111 : Cycle thermique imposé à l'échantillon en isotherme.

De nombreux essais ont été réalisés en imposant un refroidissement le plus rapide possible, jusqu'à différentes températures de début de cristallisation du premier pic et du deuxième pic.

Les Figure 112, Figure 113 et la Figure 114 montrent des exemples de cristallisation du premier pic en refroidissant le MCP, le plus rapidement possible jusqu'à 67.5°C, 68°C et 69°C qui n'ont pas été traités. En effet, à partir des figures ci-dessus, on constate que le premier pic de cristallisation est observé dans la rampe de température (température non constante), au cours du refroidissement. Ces pics ne sont pas exploitables pour une étude de cinétique de cristallisation utilisant le modèle d'Avrami, où le pic de cristallisation doit apparaître au cours de l'isotherme.

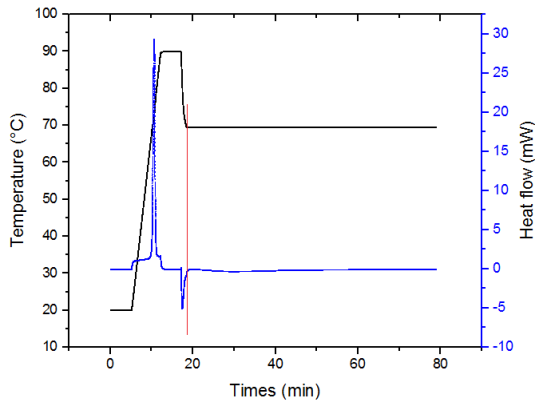


Figure 112 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour une cristallisation jusqu'à 67.5°C.

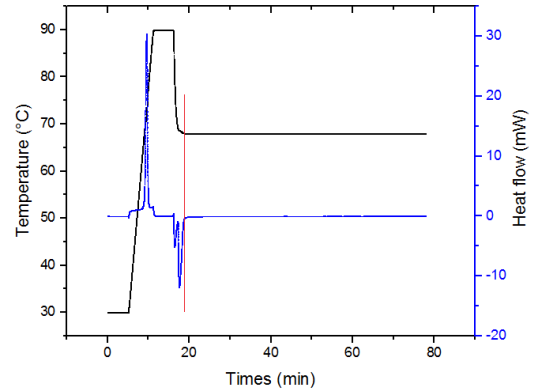


Figure 113 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour une cristallisation jusqu'à 68°C.

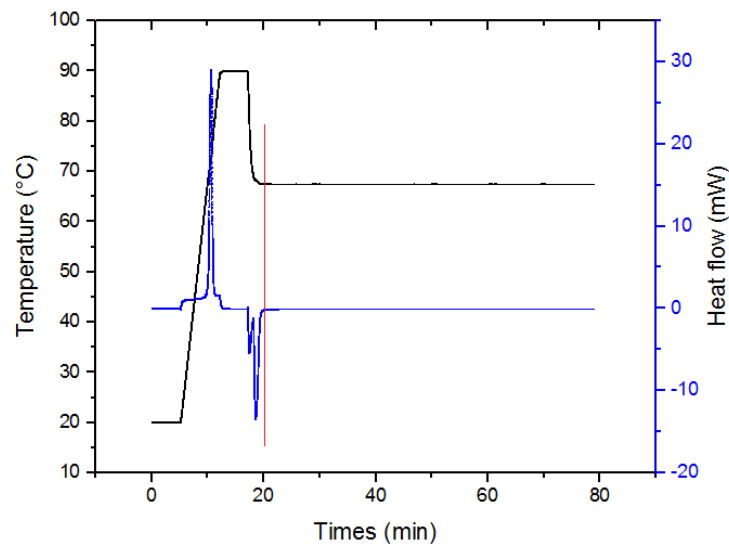


Figure 114 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour une cristallisation jusqu'à 69°C.

Les Figure 113 et Figure 114 montrent deux pics exothermiques au cours de la rampe de refroidissement. Le premier pic est dû au refroidissement brusque de l'appareil. C'est un pic d'accommodation dû à l'inertie de l'appareil au changement de température. Le second pic représente bien la première transformation.

Afin de remédier à ces difficultés, une vitesse de refroidissement de l'ordre de 1 à 3K.min<sup>-1</sup> a été imposée, afin de limiter l'apparition du premier pic dû à la DSC. Ces vitesses sont suffisantes pour limiter la transformation dans le transitoire.

La Figure 115 et la Figure 116 montrent que dans cette gamme de vitesse de refroidissement, le pic dû à l'accommodation de l'appareil DSC n'apparaît pas. Donc, grâce à la diminution de la vitesse de refroidissement, nous avons réussi à séparer ainsi le pic de transformation avec le pic d'accommodation.

On remarque aussi une séparation des deux transformations (premier et deuxième pic) et leurs apparitions pendant les isothermes. Le premier pic représente une enthalpie de  $180 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , et le deuxième pic montre une enthalpie de  $74 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . La somme d'enthalpie des deux pics,  $254 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , correspond à la valeur trouvée avec un essai en DSC sans paliers isothermes. Cette valeur est proche de celle obtenue précédemment, dans le cas anisotherme, avec une enthalpie globale de cristallisation incluant les deux pics de  $258 \text{ kJ.kg}^{-1}$  soit une différence de 2%. On estime que cet écart est faible, et que les deux transformations sont bien prises en comptes.

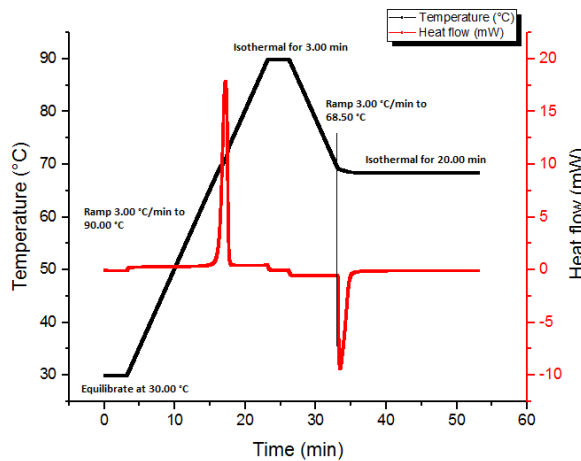


Figure 115 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps (premier pic).

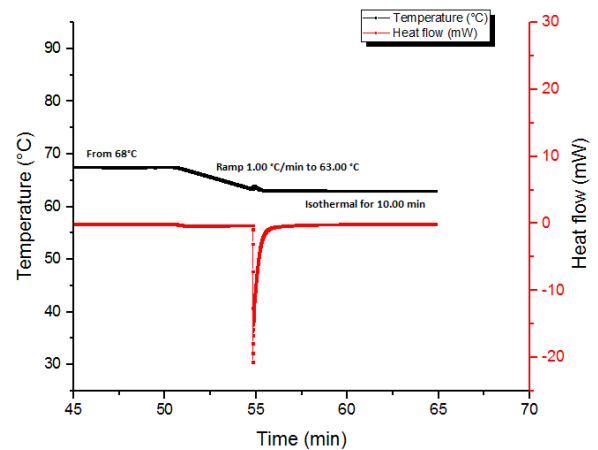


Figure 116 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps (deuxième pic).

Pour une vitesse de refroidissement de  $1 \text{ K.min}^{-1}$ , plusieurs températures de début de cristallisation du premier pic et du deuxième pic ont été étudiées. Pour cela, différents paliers isothermes sont réalisés. Le premier pic est apparu lors des paliers de température sur une plage variant entre  $68^\circ\text{C}$  et  $69.3^\circ\text{C}$ . Les températures étudiées sont :  $68^\circ\text{C}$ ,  $68,3$ ,  $68,5^\circ\text{C}$ ,  $68,8$ ,  $69$  et  $69,3^\circ\text{C}$ .

Le deuxième pic est apparu sur une plage de paliers de température variant entre  $62.5^\circ\text{C}$  et  $63.5^\circ\text{C}$ . Les températures étudiées sont :  $62,5^\circ\text{C}$ ,  $63^\circ\text{C}$ ,  $63,3$  et  $63,5^\circ\text{C}$ .

Au-delà de cette plage de température, les pics de cristallisation apparaissent au cours du refroidissement (pendant la rampe de température), comme le montre la Figure 117 et Figure 118. Ces mesures n'ont pas été exploitées car la cristallisation commence avant le palier isotherme, contrairement aux Figure 115 et Figure 116, où les transformations apparaissent au cours de l'isotherme.

La Figure 117 et Figure 118 montrent respectivement l'évolution du flux de chaleur et de la température en fonction du temps à une vitesse de refroidissement de  $1\text{K.min}^{-1}$  pour des températures de  $67.5^\circ\text{C}$  et  $69.5^\circ\text{C}$ . Ces données n'ont pas été exploitées.



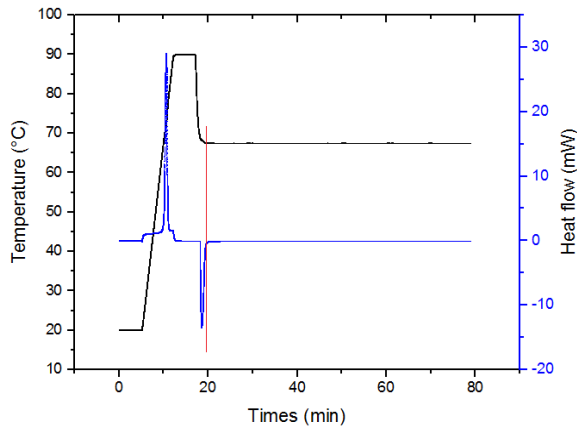


Figure 117 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour une cristallisation jusqu'à 67.5°C.

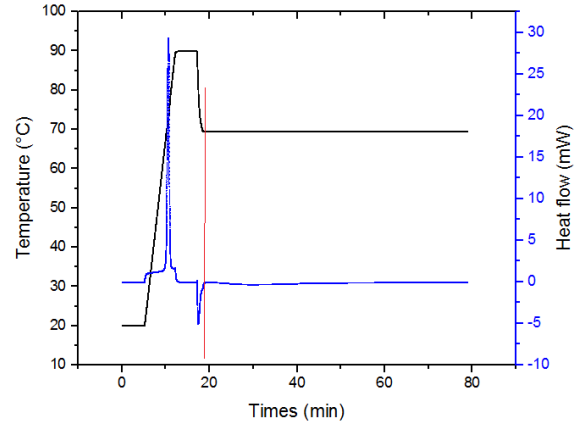


Figure 118 : Flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour une cristallisation jusqu'à 69.5°C.

La fraction solidifiée pour chaque transformation, et pour chaque température, a été calculée dans l'objectif de déterminer l'évolution des coefficients d'Avrami en fonction de la température, qui permettent de prédire la cinétique de cristallisation pour chaque transformation.

L'intégration partielle du flux de chaleur pendant la cristallisation a permis de tracer l'évolution de la fraction solidifiée pendant le palier isotherme pour chaque température, pour le premier pic (Figure 119), et pour le deuxième pic (Figure 120).

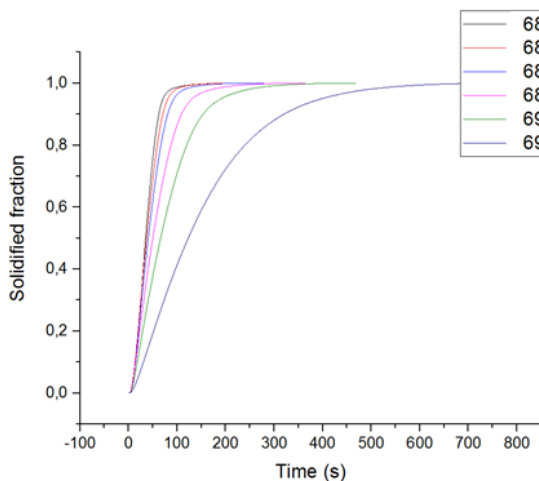


Figure 119 : Fraction solidifiée du premier pic en fonction du temps

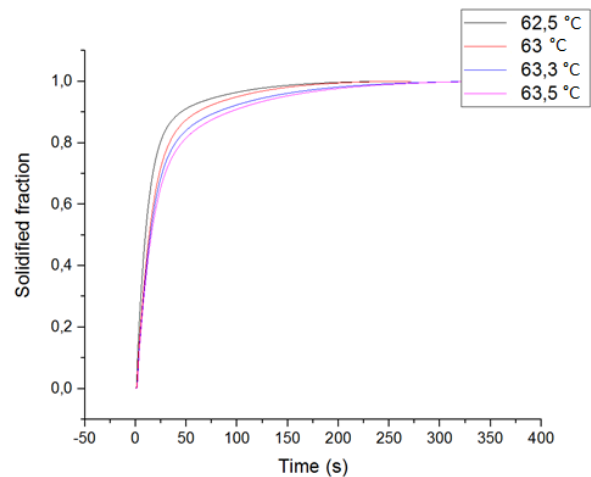


Figure 120 : Fraction solidifiée en fonction du temps pour le deuxième pic

Pour la première transformation, on observe des durées de solidification jusqu'à 500 secondes et de 150 secondes pour la deuxième transformation. Cette durée est significative par rapport au temps de certains procédés.

Afin de prédire la cinétique de cristallisation pour chaque transformation en isotherme, le modèle d'Avrami est utilisé dans le paragraphe suivant.

### II.3.3.2.1 Modélisation de la cristallisation par le modèle d'Avrami

L'identification des paramètres de ce modèle est obtenue en traçant  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$ . La droite ainsi formée donne  $n$ , sa pente, et  $K_{Avrami}$ , son ordonnée à l'origine. La Figure 121 et la Figure 122 montrent respectivement un exemple des droites de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour le premier pic et pour le deuxième pic.

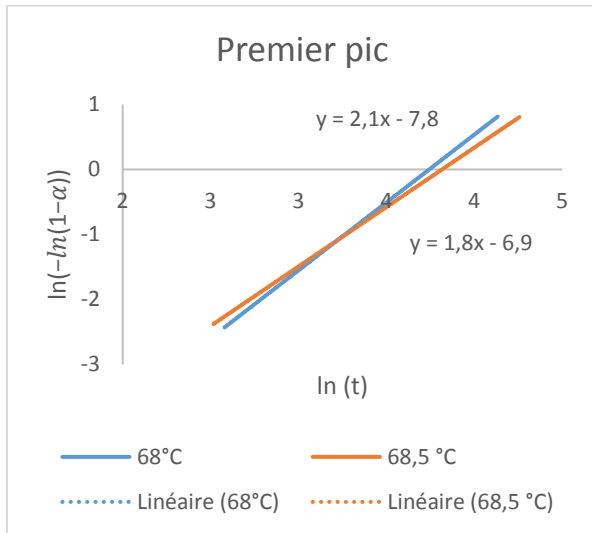


Figure 121 : Evolution de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour le premier pic.

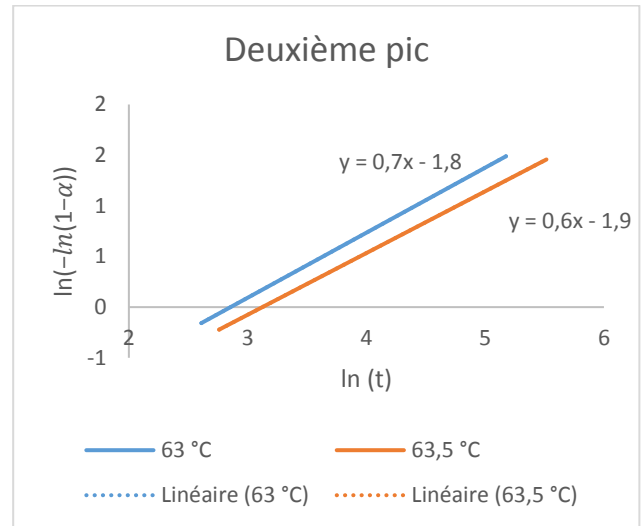


Figure 122 : Evolution de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour le deuxième pic.

Dans notre cas, la valeur moyenne de  $n$  obtenue pour le premier pic est proche de 2, confirmant ainsi nos résultats trouvés précédemment en utilisant le modèle d'Ozawa. La valeur moyenne de  $n$  obtenue pour le deuxième pic est plus proche de 1.

En se basant sur la littérature scientifique, une valeur de  $n$  égale à 2 trouvée pour le premier pic, signifie que, soit la forme des entités est sous forme de bâtonnets avec une germination sporadique, ou soit la forme des entités est sous forme de disques avec une germination instantanée. Ceci a été aussi trouvé au cours de la première étude, en utilisant le modèle d'Ozawa avec un refroidissement anisotherme.

La valeur de  $n$  égale à 1 pour le deuxième pic, signifie que la structure des entités est sous forme de bâtonnets, mais avec une germination instantanée, indiquant que tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation.

Une étude de validation de l'exposant et des coefficients d'Avrami a été réalisée dans le paragraphe suivant.

L'évolution du coefficient de  $K_{Avrami}$  en fonction de la température pour le premier pic est montrée sur la Figure 123, et pour le deuxième pic est montrée sur la Figure 124.

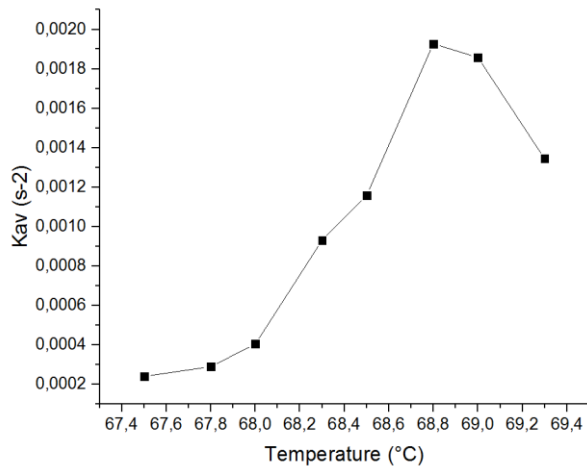


Figure 123 : Coefficient de  $K_{Avrami}$  en fonction de la température pour le premier pic.

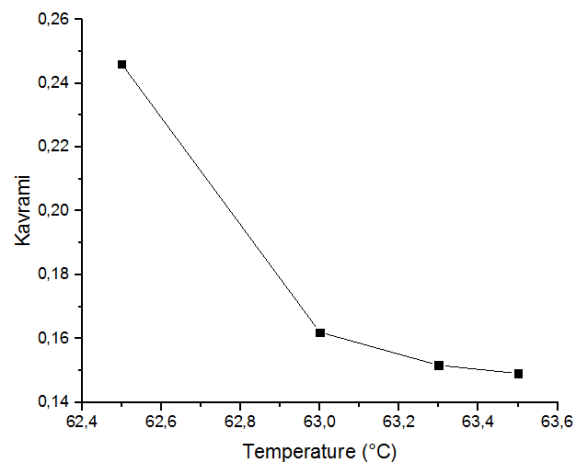


Figure 124 : Coefficient de  $K_{Avrami}$  en fonction de la température pour le deuxième pic.

L'évolution du coefficient  $K_{Avrami}$  en fonction de la température pour le premier pic, prend la forme d'une cloche avec un maximum situé à 68.8°C. Pour le deuxième pic, l'évolution du coefficient  $K_{Avrami}$  en fonction de la température se limite à la fin de la cloche.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'évolution des coefficients d'Avrami en fonction de la température prend toujours l'allure d'une cloche. Pour la première transformation, ceci a été trouvé. Néanmoins pour la deuxième transformation, seulement une plage de températures restreinte a pu être étudiée.

Ainsi, pour la deuxième transformation, la température du maximum de  $K_{Avrami}$  est inconnue. En effet, ces températures sont en dehors de la plage atteignable expérimentalement à l'aide de notre méthode; le pic apparaissant pendant la rampe de refroidissement. Pour contourner cet écueil, nous avons pensé à identifier ces températures à l'aide de la méthode de Flash DSC pour laquelle les vitesses de chauffage et de refroidissement peuvent atteindre plus de 10 000 K/s (Paragraphe II.3.3.3).

Les résultats trouvés à partir du modèle de cinétique de cristallisation d'Avrami permettent aussi d'identifier l'évolution du coefficient de Nakamura en fonction de la température. En sachant que :

$$K_{Nakamura} = K_{Avrami}^{1/n} \quad \text{Équation 50}$$

La Figure 125 et Figure 126 montrent respectivement l'évolution de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température pour la première et la deuxième transformation. Ces fonctions seront utilisées pour la modélisation aux chapitres 3 et 4, gardant en mémoire que pour le second pic, la fonction est connue dans un intervalle incomplet de température.

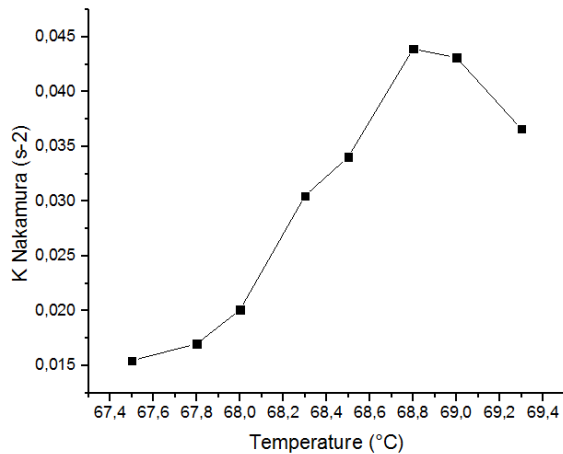


Figure 125 : Coefficient de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température pour le premier pic.

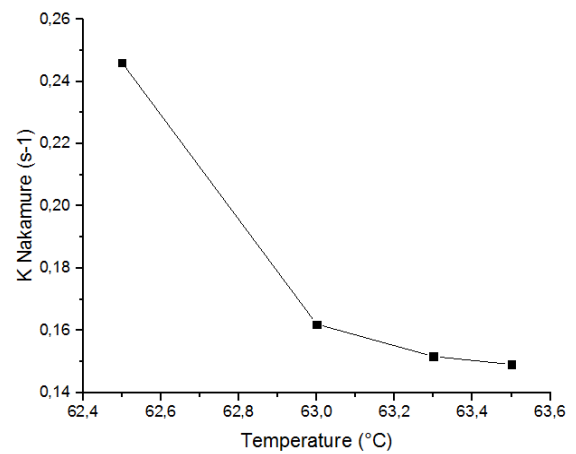


Figure 126 : Coefficient de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température pour le deuxième pic.

### II.3.3.3 Tentative de caractérisation de la cinétique de cristallisation par Flash DSC

Le système DSC Flash (Fast Scanning Calorimetry) [125] est basé sur la technologie de capteur MEMS avec compensation de puissance. La puce calorimétrique utilisée dispose de 16 thermocouples (Figure 127) et présente une sensibilité élevée en température. Elle est montée sur un substrat en céramique stable [126]. Les thermocouples sont disposés autour de la zone de mesure de l'échantillon sous la forme d'une étoile de manière à ce que les températures soient mesurées avec une grande précision. La température maximale supportée par ce capteur atteint 450 °C [101].

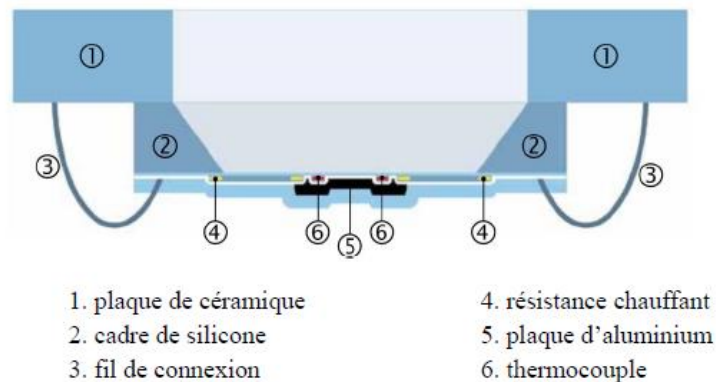


Figure 127 : Capteur de la DSC Flash [126].

Le capteur (Figure 128) est constitué de deux cellules identiques, celle de référence et celle de l'échantillon. Elles sont constituées d'une membrane de 1,6 mm de côté et environ 2 mm d'épaisseur. Les membranes des deux cellules sont thermiquement séparées par un cadre en silicium de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui agit comme dissipateur de chaleur. Deux dispositifs de chauffage sont intégrés dans le centre de la membrane. Le dispositif de chauffage principal, avec une résistance d'environ 5  $\text{k}\Omega$ , est utilisé pour le programme de balayage de la

température. L'autre, d'environ 4 k $\Omega$ , est activé uniquement en mode de compensation de puissance et pour compenser les différences de température entre la référence et l'échantillon. Les deux sources de chauffages, sont couvertes par une couche d'aluminium, et forment ainsi une zone circulaire d'un diamètre de 0,5 mm où l'échantillon doit être placé [101].

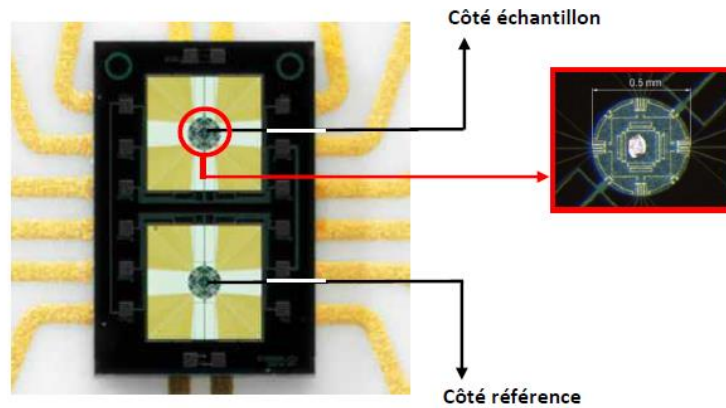


Figure 128 : Cellule de mesure de la DSC Flash

L'échantillon a été préparé sous un microscope stéréoscopique à l'aide d'un scalpel pour découper une très petite pièce de 300ng à partir d'un granulé de RT70 HC (Figure 129). Celle-ci est placée par la suite dans la zone de chauffage du capteur, puis chauffée à 90°C à partir de la température ambiante avec une vitesse de chauffage de 10 K/s.

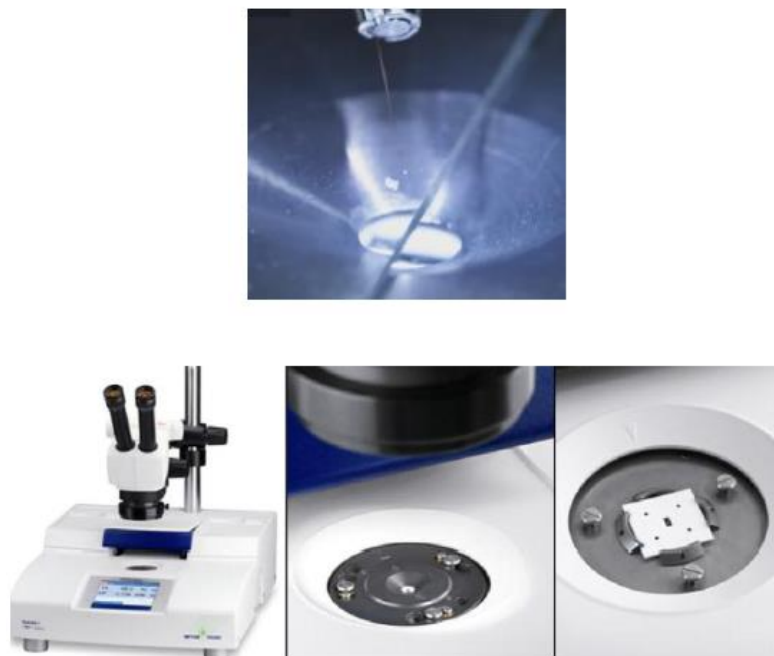


Figure 129 : Méthode de préparation de l'échantillon.

Plusieurs vitesses de refroidissement ont été imposées sur l'échantillon, allant de 10 à 3000 K.s<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants, et étaient non exploitables. Ceci est dû à la fragmentation de la paraffine dans la puce de Flash DSC dès le premier essai.

La Figure 130 montre une image microscopique de la paraffine après les essais. On remarque que la paraffine s'est retirée de la zone du chauffage ou du refroidissement du capteur. Ceci peut être expliqué par la tension superficielle élevée engendrée par la vitesse de refroidissement rapide. Donc, les résultats douteux obtenus par le dispositif de Flash DSC n'ont pas pu être exploités.



Figure 130 : image microscopique de la paraffine après les essais.

En conséquence, nous nous sommes contentés des résultats obtenus à l'aide de la DSC « classique » pour traiter l'étude de cinétique de cristallisation. Pour cela, une confirmation des valeurs obtenues à l'aide du modèle d'Avrami a été réalisée, en validant la valeur de l'exposant d'Avrami ainsi que ses coefficients.

### **II.3.3.4 Validation du modèle d'Avrami**

#### **II.3.3.4.1 Exposants d'Avrami**

Dans la perspective de valider les valeurs de l'exposant d'Avrami trouvées ( $n=2$  pour la première transformation, et  $n=1$  pour la seconde transformation), une étude sur platine équipée d'un microscope a été réalisée. Cette étude consiste à visualiser la forme des entités et le type de germination.

##### **II.3.3.4.1.1 Etude sous microscope**

La morphologie et la nature du comportement de la paraffine RT70 HC ont été étudiées à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée (Olympus BX61) couplé à une platine chauffante Linkam THMS 600 gérée avec un contrôleur Linkam TMS 94 et calibrée en température.

La platine chauffante est reliée à une unité de refroidissement (débit d'azote liquide commandé par pompe TNL) qui permet d'atteindre une vitesse de refroidissement pouvant aller jusqu'à  $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . En outre, de l'azote gazeux est introduite pour empêcher l'oxydation du polymère pendant les mesures. Des images ont été enregistrées en continu (une image par seconde) avec une caméra CCD Olympus ColorView Illu interfacée avec le logiciel d'analyse AnalySIS fourni par Olympus [101].

La paraffine RT70 HC a été placée entre deux lamelles en verre. Ensuite, l'échantillon est placé sur la platine chauffante et refroidissante. Un cycle thermique a été imposé. Ce cycle thermique est le même que celui appliqué en DSC.

La paraffine RT70 est chauffée jusqu'à  $90^\circ\text{C}$ , puis est maintenue pendant 5 minutes. Un refroidissement a été réalisé jusqu'à la température de début de cristallisation du premier pic ( $68^\circ\text{C}$ ), et maintenue pendant 30 minutes. Un deuxième refroidissement est imposé jusqu'à la température de début de cristallisation du deuxième pic ( $62^\circ\text{C}$ ) et maintenue aussi pendant 30 minutes. Durant la cristallisation, des images ont été enregistrées permettant de suivre l'évolution des entités cristallines.

La Figure 131 montre une image du MCP ayant atteint une température de  $68^\circ\text{C}$ . Cette dernière est la température de cristallisation de la première transformation. La Figure 132 montre une image après 30 minutes d'isotherme à une température de  $68^\circ\text{C}$ .

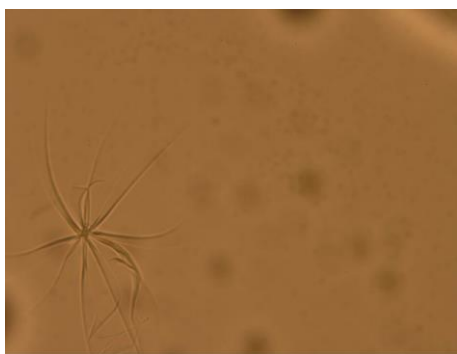


Figure 131 : Image de début de solidification de la première transformation ( $t=0\text{s}$ ) (26mm).

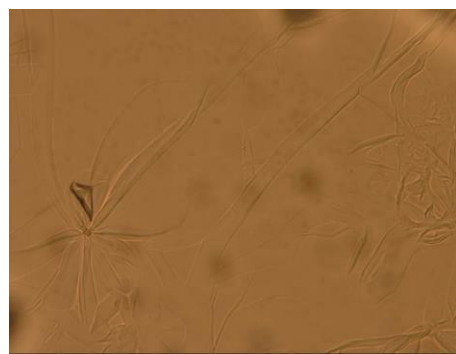


Figure 132 : Image de fin de solidification de la première transformation ( $t=30\text{min}$ ) (26mm).

Les deux figures, montrent que la forme cristalline est sous forme de bâtonnets, indiquant aussi une germination sporadique. Cette dernière a été visualisée par une création de germes tout au long des 30 minutes de la cristallisation de la première transformation (Figure 132). Ces résultats confirment bien la valeur de  $n=2$  estimée à partir de la théorie d'Avrami et d'Ozawa, justifiant ainsi la pertinence des modèles. Les images observées au microscope ont une largeur de champ de 26 mm.

La Figure 133 montre une image dès que le MCP a atteint une température de  $62^\circ\text{C}$ . La Figure 134 montre une image après 30 minutes d'isotherme à une température de  $62^\circ\text{C}$ .

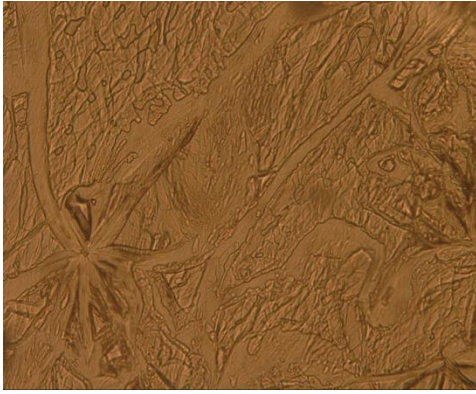


Figure 133 : Image de début de solidification de la deuxième transformation (t=0s) (200um).

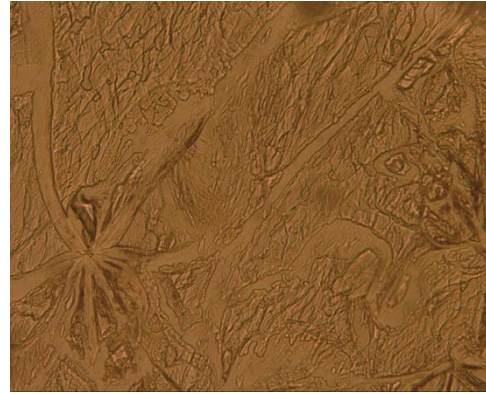


Figure 134 : Image de fin de solidification de la deuxième transformation (t=30min) (200um).

Les deux figures montrent que le type de croissance est toujours sous forme de bâtonnets. Néanmoins, le type germination est instantané, car tous les germes sont activés dès le début de la cristallisation secondaire. Ces résultats, confirment ainsi la valeur de  $n=1$  obtenue à partir de la théorie d'Avrami.

La réponse à la question posée au paragraphe II.3.2.3, celle de savoir si les pics exothermiques sont dus à la solidification de deux populations différentes ou à la présence de deux transformations (liquide/solide et solide/solide) est donnée via cette étude. En effet, on observe deux populations différentes ayant une température de début de cristallisation différentes. Ceci confirme le processus de cristallisation successif.

#### II.3.3.4.2 Les coefficients d'Avrami

Deux études de validation des coefficients d'Avrami ont été réalisées. La première consiste à comparer l'évolution des différentes fractions solidifiées en fonction du temps, mesurée à l'aide de la DSC (Équation 51), et les fractions solidifiées calculées à partir du modèle d'Avrami (Équation 52). La seconde consiste à comparer les flux de chaleur calculés théoriquement et mesurés à l'aide de la DSC.

Concernant la première validation, la fraction solidifiée mesurée à partir de la DSC, a été déterminée comme suit :

$$\alpha(T) = \frac{A_{partielle\ sous\ le\ pic}}{A_{totale\ sous\ le\ pic}} \quad \text{Équation 51}$$

La fraction solidifiée calculée à partir des coefficients d'Avrami, a été déterminée comme suit :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{AV}t^n) \quad \text{Équation 52}$$



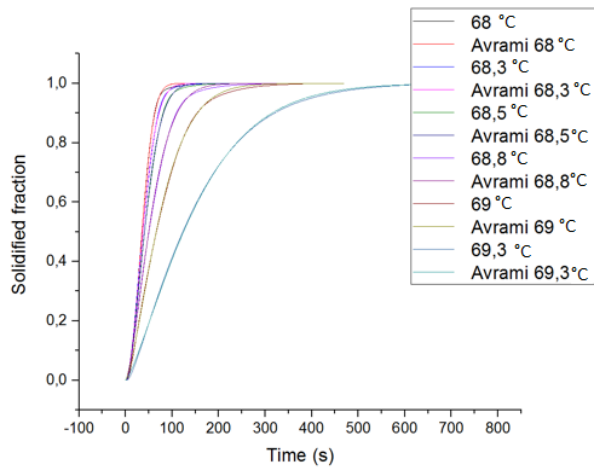


Figure 135 : Fraction solidifiée mesurée à l'aide de la DSC et calculée à partir des coefficients de  $K_{Avrami}$  (première transformation).

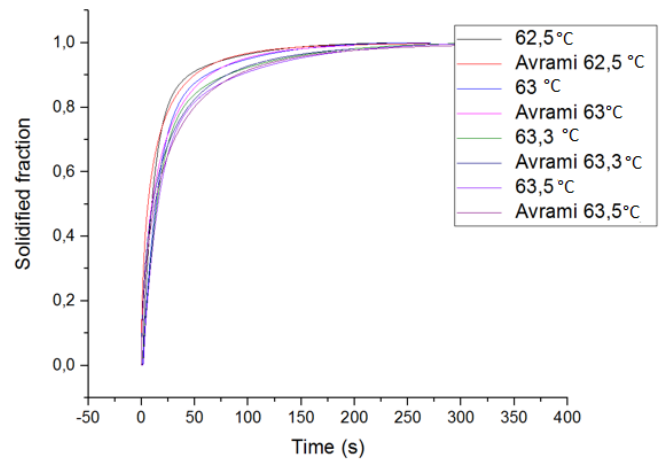


Figure 136 : Fraction solidifiée mesurée à l'aide de la DSC et calculée à partir des coefficients de  $K_{Avrami}$  (deuxième transformation).

La comparaison des fractions solidifiées mesurées et calculées, pour le premier (Figure 135) et le deuxième pic (Figure 136), montrent un très bon accord. Ceci permet dans un premier temps, de confirmer les valeurs trouvées.

La seconde comparaison est plus discriminante. Celle-ci a été réalisée dans l'optique de, encore une fois, valider les coefficients de  $K_{Avrami}$ . Cette méthode consiste à comparer entre le flux de chaleur obtenue à l'aide de la DSC en anisotherme, c'est-à-dire en imposant au MCP des vitesses de refroidissement, et le flux de chaleur calculé théoriquement, à partir des formules suivantes :

Zone sans changement de phase :

$$\Phi(t) = m C_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Équation 53}$$

Zone avec changement de phase :

$$\Phi(t) = m C_p \frac{dT}{dt} + m \Delta H_T \left( \omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad \text{Équation 54}$$

Avec :

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{Équation 55}$$

$$\omega_1 = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 56}$$

$$\omega_2 = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 57}$$

La forme différentielle de la théorie de Nakamura est utilisée.

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = n \times K_{Avrami}(T)^{\frac{1}{n_1}} \times (1 - \alpha) \times \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) \right]^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad \text{Équation 58}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = n \times K_{Avrami}(T)^{\frac{1}{n_2}} \times (1 - \alpha) \times \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) \right]^{\frac{n_2-1}{n_2}} \quad \text{Équation 59}$$

avec  $m$  la masse de l'échantillon,  $C_p$  la capacité thermique massique de la RT70 HC,  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de refroidissement,  $\Delta H_T$  l'enthalpie globale de transformation,  $\Delta H_1$  l'enthalpie du premier pic,  $\Delta H_2$  l'enthalpie du deuxième pic,  $\omega_1$  le rapport d'enthalpie du premier pic par rapport à l'enthalpie totale,  $\omega_2$  le rapport d'enthalpie du deuxième pic par rapport à l'enthalpie totale,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont respectivement la fraction solidifiée du premier pic, et du deuxième pic, et  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement les exposants d'Avrami du premier pic et du deuxième pic.

A partir de la DSC, trois vitesses de refroidissement ont été étudiées,  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 137),  $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 138) et  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 139). L'évolution du flux de chaleur de ces trois vitesses de refroidissement a été comparée avec le flux de chaleur calculé théoriquement. A noter que, compte tenu de la modélisation du coefficient de  $K_{Nakamura}$  du deuxième pic qui a été étudiée dans une plage de température restreinte, une extrapolation polynomiale des coefficients a été réalisée dans une large gamme de température, en imposant un coefficient égal à zéro à la température de fusion ( $69.8^\circ\text{C}$ ) et aussi à la température de fin de cristallisation.

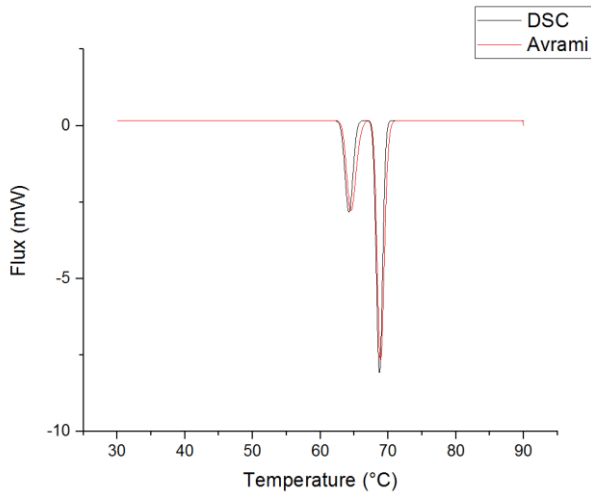


Figure 137 : Flux de chaleur en fonction de la température, obtenu à l'aide de la DSC et calculée théoriquement ( $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

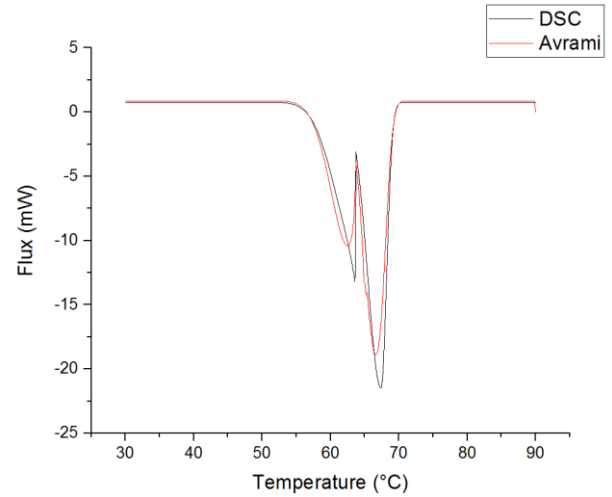


Figure 138 : Flux de chaleur en fonction de la température, obtenu à l'aide de la DSC et calculée théoriquement ( $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

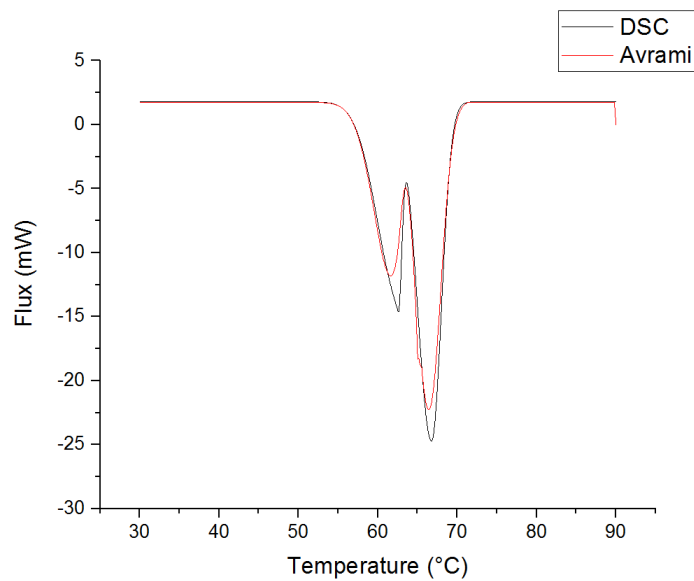


Figure 139 : Flux de chaleur en fonction de la température, obtenu à l'aide de la DSC et calculée théoriquement ( $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Les courbes montrent un excellent accord, avec un degré de précision remarquable concernant les flux. Donc les coefficients d'Avrami déterminés pour le premier pic et le second pic sont pertinents.

Ce modèle de cinétique de cristallisation sera utilisé dans chapitre 3 et 4, en présence de la matrice de graphite naturel expansé.

## **II.3.4 Dilatation thermique du matériau composite**

### **II.3.4.1 Dispositif de PVT-alpha**

Le dispositif PVT-alpha a été conçu au laboratoire Thermique et énergie de Nantes (LTeN) dans la perspective de mesurer la dilatation et le retrait du matériau pour différentes valeurs de pression [127]. Ce système permet aussi de voir l'effet de la pression sur la cinétique de cristallisation.

Ce dispositif a été conçu initialement pour les résines thermodurcissables et aux matériaux composites. Son principe repose sur la mesure de la température et l'épaisseur de l'échantillon au cours d'un cycle thermique imposé à une pression donnée.

La mesure du retrait du matériau permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique, l'avancement de réaction et l'enthalpie du matériau au cours de changement de phase.

Le dispositif est composé d'un moule comprenant une cavité cylindrique en acier, dans laquelle est placé l'échantillon dans une capsule en silicone à faible module de cisaillement. Cette capsule permet d'éviter les fuites lorsque le matériau est à l'état liquide. L'ensemble est positionné sous une presse permettant, via l'intermédiaire d'un piston en acier d'appliquer une pression hydrostatique constante sur l'échantillon. La régulation thermique du moule est assurée par des chaufferettes placées dans la partie supérieure du piston, ainsi qu'autour de la cavité moulante. Le système de chauffage permet de respecter les conditions de transfert thermique unidirectionnel suivant l'épaisseur de l'échantillon.

Le refroidissement est réalisé à l'aide d'une circulation d'air comprimé dans la cavité moulante et dans le piston. Des capteurs de flux sont disposés autour de l'échantillon et dans la cavité moulante. Ces capteurs permettent d'obtenir la température de surface et de l'échantillon, ainsi que les flux sortants. L'évolution du déplacement relatif du piston, et donc la variation du volume est suivie à l'aide d'un capteur LDVT positionné dans la paroi de la cavité moulante avec une précision de  $1\mu\text{m}$  (Figure 140).

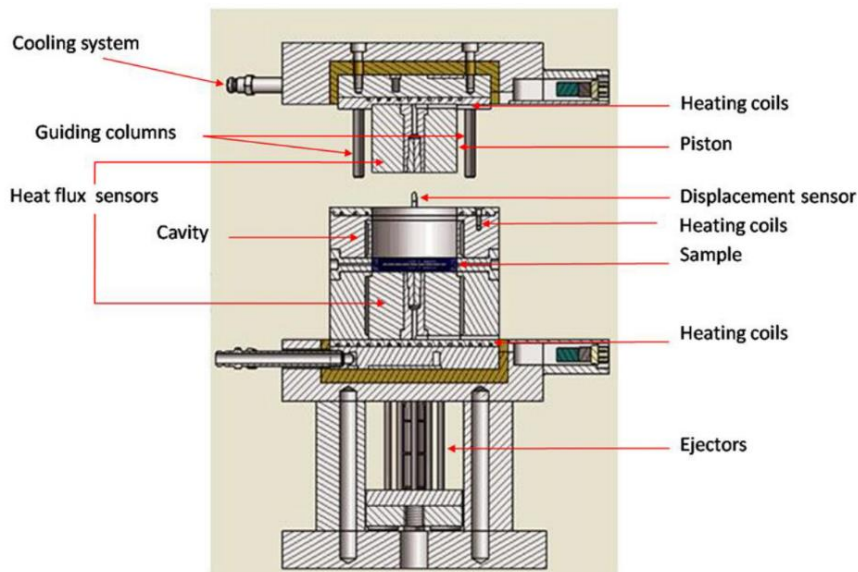


Figure 140 : Schéma de principe du dispositif PVT-alpha [100].

Dans notre cas d'études, l'utilisation du PVT-alpha a été réalisée dans l'objectif de voir l'influence de la pression sur la phase de fusion et de cristallisation du matériau composite.

Le matériau composite est encapsulé dans un élastomère (Figure 141), positionné dans la cavité moulante. La masse de l'échantillon est de 16.5 mg. Le matériau est placé dans une capsule de 44mm de diamètre et 10mm d'épaisseur.



Figure 141 : Photo du matériau composite ou MCP encapsulé en élastomère.

Un cycle thermique est ensuite défini de la manière suivante :

- A 30°C, un palier isotherme de 5 minutes est imposé.
- Une vitesse de chauffage ( $3 \text{ K.min}^{-1}$ ) est imposée jusqu'à 90°C, indiquant la phase liquide du MCP
- A 90°C, un palier isotherme de 5 minutes est imposé pour effacer l'histoire thermique et rendre l'échantillon isotherme.
- Une vitesse de refroidissement ( $3 \text{ K.min}^{-1}$ ) est imposée jusqu'à 30°C, indiquant la solidification du MCP.

Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont généralement faibles, dans le but de minimiser le gradient thermique dans l'échantillon au cours de l'essai.

La Figure 142 montre l'évolution du flux de chaleur et de la température en fonction du temps pour différentes pressions appliquées sur un échantillon de matériau composite (40, 60, 80 et 90 bar). On remarque que les pressions appliquées sur l'échantillon n'influencent pratiquement pas sur l'évolution du flux de chaleur absorbée ou restituée.

La Figure 149 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température et des pressions appliquées.

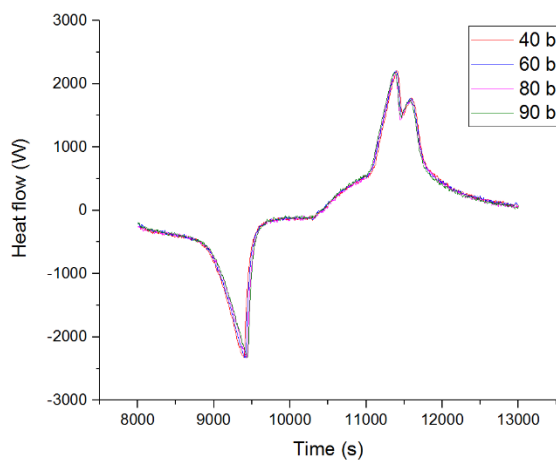


Figure 142 : Flux de chaleur en fonction du temps pour plusieurs pressions appliquées (essais en PVT-alpha).

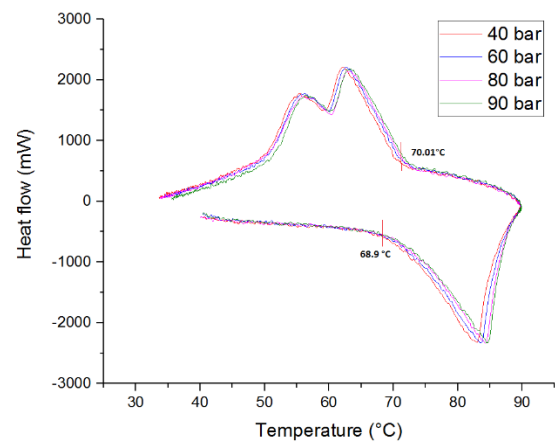


Figure 143 : Flux de chaleur en fonction de la température pour plusieurs pressions appliquées (essais en PVT-alpha).

En se basant sur nos résultats de DSC (Figure 144), on remarque que la température de début de fusion et de cristallisation pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  est respectivement  $69.04$  et  $70^\circ\text{C}$ . La fin du pic de solidification est observée à  $61^\circ\text{C}$ .

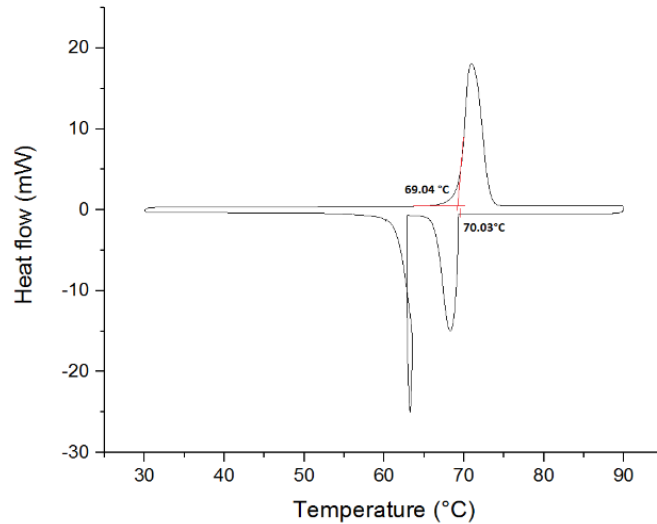


Figure 144 : Flux de chaleur en fonction de la température pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (essai en DSC)

Ces valeurs sont quasiment identiques à celles trouvées à l'aide du dispositif PVT-alpha (Figure 143), où la température de fusion et de cristallisation du MCP est respectivement  $68.9$  et  $70.01^\circ\text{C}$ . La présence de graphite modifie donc très peu la nucléation. Ce point sera confirmé dans le chapitre 3 en réalisant des essais avec un échantillon massif.

La Figure 145 montre l'évolution du déplacement en fonction du temps et de la température.

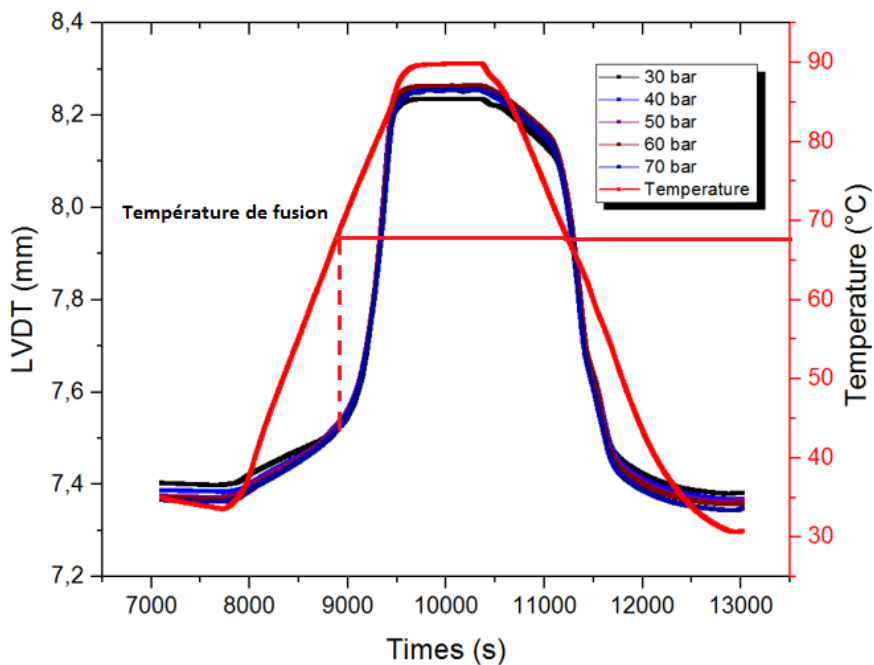


Figure 145 : Déplacement et température en fonction du temps.

En phase de fusion, on remarque qu'entre une température variant de  $30^\circ\text{C}$  à  $68^\circ\text{C}$  (température de fusion), le déplacement augmente avec une vitesse lente. Une fois, la température de fusion est atteinte, le déplacement augmente brutalement avec une vitesse

plus grande. Dans une plage de température variant de 30 à 90°C, l'épaisseur du matériau a augmenté de 0.7mm, soit une dilatation thermique d'environ 9%.

En phase de solidification, la Figure 146 montre un zoom du déplacement et de la température en fonction du temps.

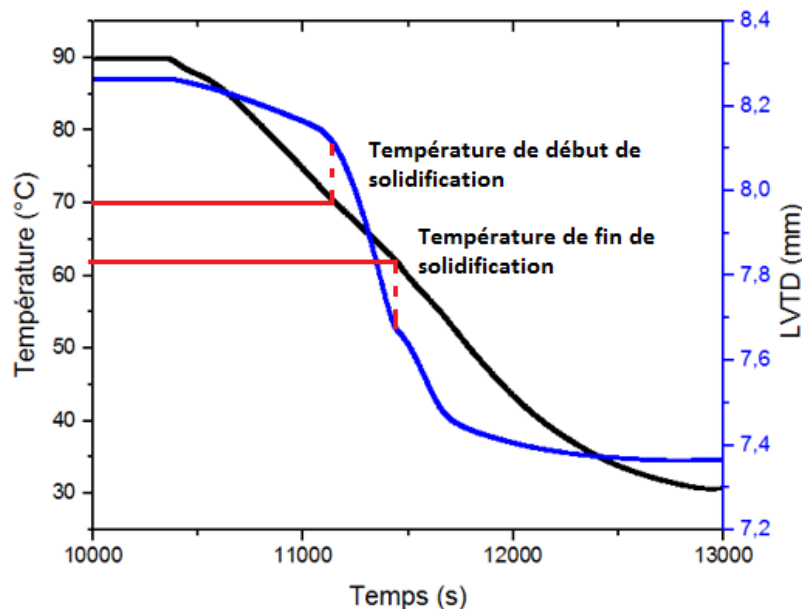


Figure 146 : Déplacement (en bleu) et température (en noir) au cours du temps, en phase de refroidissement.

On remarque qu'entre 90°C et 70°C, le retrait s'opère à une vitesse plus lente. Une fois la température de solidification atteinte, le retrait s'effectue d'une manière plus rapide jusqu'à la température de fin de solidification (61°C). Entre 61 et 30°C, le matériau retourne à son état initial en subissant un retrait thermique en phase solide. Comme attendu, le retrait du matériau est plus marqué pendant le changement de phase. Et, la dilatation du matériau, est la même pour toutes les pressions appliquées à l'échantillon.

### II.3.4.2 Dilatomètre

Dans l'optique de confirmer la valeur de la dilatation thermique du matériau, un « Dilatomètre L75 PT Horizontal (Linseis) » est aussi utilisé (Figure 147). L'échantillon à caractériser est positionné dans un four entre un support fixe et une tige. Un cycle thermique est imposé dans le four et la dilatation de l'échantillon entraîne un déplacement de la tige, mesurée par un capteur [1]. L'échantillon est soumis à une charge négligeable et à un programme de température contrôlée. C'est une technique qui permet de mesurer la dilatation du matériau composite en fonction de la température.



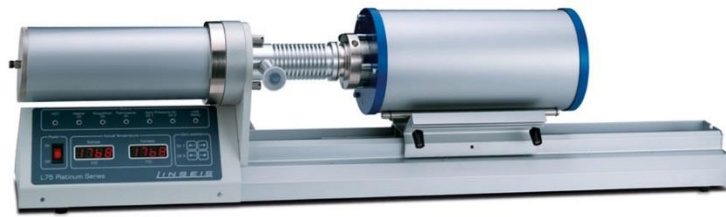


Figure 147 : Photo du dilatomètre L75 PT Horizontal (Linseis) [1].

L'inconvénient majeur de cet appareil, est qu'il ne permet que la mesure de la dilatation du matériau que pendant le chauffage. Pendant le refroidissement, la tige ne suit pas le retrait. Ainsi, ce dispositif est essentiellement destiné à la caractérisation de matériaux isotropes et permet uniquement une mesure de dilatation linéaire. On notera également que ces dispositifs sont conçus pour la caractérisation de matériaux solides, et nécessitent une attention particulière pour la mesure de liquides (changement de phase).

Comme vu précédemment, le matériau composite GNE-MCP présente un caractère orthotrope, nécessitant une découpe suivant le sens de l'orientation des plaques. Deux essais ont donc été réalisés. Le premier est basé sur un échantillon d'une longueur de 20mm où la dilatation thermique est mesurée suivant la direction plane (direction orthogonale à la compression). Pour le second, la dilatation a été mesurée suivant la direction transverse des plans de graphites (direction parallèle à la compression, suivant l'épaisseur du matériau) pour un échantillon de 20 mm de longueur.

La Figure 148 montre l'évolution du pourcentage de dilatation linéaire du matériau, en fonction de la température de la direction de mesure.

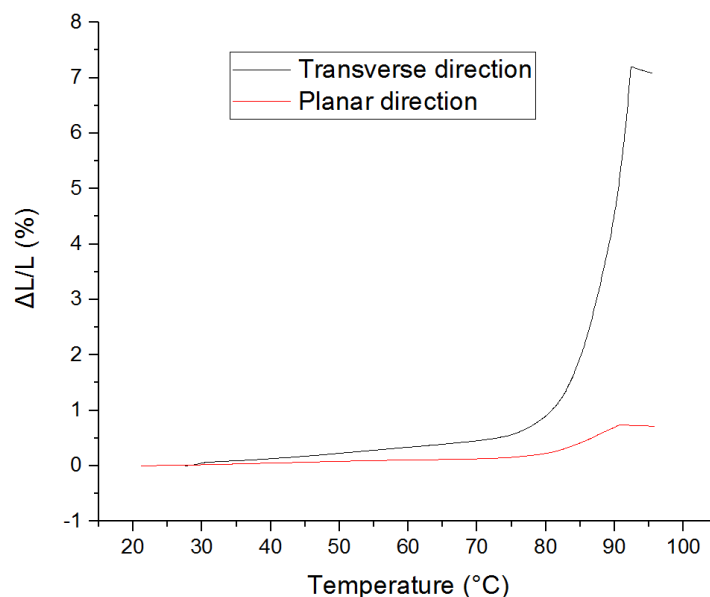


Figure 148 : Dilatation unidirectionnelle du composite GNE-MCP en fonction de la température et des directions de mesure obtenue par dilatomètre.

Pour une gamme de température entre 20 et 90°C, la dilatation thermique du matériau se produit principalement suivant l'épaisseur de la plaque avec une augmentation d'environ 8% dans la direction transverse contre 0,7 % suivant le plan. Le résultat de 8% de dilatation thermique suivant la direction transverse est proche de la valeur (9%) trouvée à l'aide du dispositif PVT-alpha. On notera que les incertitudes sur les résultats issus du dilatomètre sont plus importantes. En effet, ce dispositif nécessite un usinage parfait de la surface de l'échantillon en contact avec le capteur de déplacement.

On remarque que la dilatation du matériau composite se produit principalement lors du changement de phase. Il apparaît entre 80 et 90°C sur la température de consigne du dilatomètre qui est différente de celle du matériau, l'augmentation de volume apparaît lors du changement de phase pour être au maximum pendant la phase liquide. Lors de la phase solide, une faible augmentation de volume est observée. Ces résultats confirment l'orthotropie du matériau.

On notera également que la dilatation est la moins importante dans la direction la plus conductrice (direction plane). Il est donc plus pertinent de concevoir un échangeur avec un échange avec le matériau avec sa direction plane afin, d'une part de privilégier les transferts, et d'autre part de limiter les effets de la dilatation, pouvant entraîner une détérioration du contact avec la surface d'échange.

Le dimensionnement d'un stock doit donc prendre en compte la dilatation thermique du matériau composite. C'est un paramètre important à tenir en compte lors de la conception du stock, car il peut entraîner une dégradation de la matrice des plaques. De plus, les cycles de fusion/solidification répétés vont dilater le MCP au sein de la matrice de GNE, pouvant entraîner la séparation des plans de graphite les uns des autres, et pouvant ainsi causer une détérioration de la conductivité thermique effective.

## II.4 Conclusion partielle

Ce chapitre a montré la méthodologie de fabrication et la caractérisation d'un matériau composite, composé d'une fraction massique de 80% de paraffine RT70HC et 20% de GNE.

Plusieurs propriétés thermiques du matériau ont été identifiées : la conductivité thermique plane et transverse, la masse volumique, les températures de changement de phase, la capacité thermique massique apparente, la chaleur latente, et la cinétique de cristallisation.

A partir des résultats de conductivités suivant la direction du matériau, on a vérifié que le matériau présente un caractère orthotrope où la conductivité thermique plane est plus importante que celle suivant la direction transverse. Ces observations soulignent l'intérêt d'orienter le transfert thermique suivant la direction plane du matériau.

Au cours de notre étude, nous avons aussi remarqué que la cristallisation du MCP dépend non seulement de la température, mais aussi de la vitesse de refroidissement. Pour cela une étude de cinétique de cristallisation a été réalisée. En revanche, la présence des deux pics exothermiques a rendu l'étude plus compliquée. Cette dernière s'est déroulée selon deux méthodes. Dans un premier temps, et en se basant sur quelques hypothèses, nous avons étudié la première transformation représentant le pic majoritaire, en utilisant le modèle d'Ozawa (cas d'un refroidissement anisotherme). Dans un second temps, nous avons étudié le comportement thermique des deux transformations, en séparant les deux pics exothermiques. Cette dernière a été réalisée en utilisant la fonction d'Avrami (cas d'un refroidissement isotherme). Ces deux théories seront par la suite utilisées pour la modélisation de changement de phase d'une plaque de matériau composite, et aussi d'un module de stockage présentant un réseau de plaques. Cependant, il est important à mentionner que la deuxième étude, est plus complète et donne des résultats plus satisfaisants. L'étude de cristallisation a permis aussi de fixer la forme des entités cristallines et le type de germination pour chaque transformation. Ceci a été validé par visualisation sous microscope.

L'expansion thermique du matériau composite a été mesurée à l'aide du dispositif de PVT-alpha. Une dilatation thermique d'environ 9% suivant la direction transverse, a été observée. Une seconde étude de dilatation thermique du matériau composite a été réalisée à l'aide du dispositif de dilatomètre. Les résultats ont montré que la dilatation thermique du matériau se produit principalement suivant l'épaisseur de la plaque avec une augmentation d'environ 8% dans la direction transverse contre 0,7 % suivant le plan. Ces résultats ont confirmé ceux trouvés à l'aide du dispositif PVT-alpha.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude sera par la suite utilisé pour étudier le comportement thermique du matériau composite, pendant le changement de phase, ainsi qu'une modélisation numérique d'un module de stockage thermique dédié pour une intégration dans une application industrielle.



### **III. Modélisation du changement de phase dans un matériau composite GNE-MCP**

### **III.1 Introduction**

Ce chapitre vise à étudier le comportement thermique du matériau composite pendant le changement de phase.

Deux géométries du matériau ont été testées. La première est sous forme d'une plaque. La seconde est sous forme d'un cylindre encapsulé d'aluminium. Pour chaque géométrie, un dispositif expérimental a été conçu.

Le dispositif expérimental dédié à la plaque de matériau composite, permet dans un premier temps, d'identifier des propriétés thermiques du matériau hors changement de phase à l'aide d'une méthode inverse, ensuite, de valider expérimentalement un modèle numérique de changement de phase utilisant trois formulations de conservation d'énergie : la méthode du  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et la méthode introduisant un terme source qui prend en compte la fonction de cinétique de cristallisation. Ces méthodes sont testées, comparées et confrontées aux résultats expérimentaux.

Le second dispositif expérimental est un échangeur-stockeur de type lit fixe constitué de cylindres. Une modélisation numérique d'un seul cylindre a été réalisée dans l'optique d'étudier le comportement thermique du matériau, pendant son changement de phase. Ici encore, plusieurs modèles de changement de phase ont été testés et confrontés aux résultats expérimentaux.

### **III.2 Modélisation du changement de phase d'une plaque de GNE-MCP**

Un dispositif expérimental a été développé dans le but de reproduire les conditions de transferts lors d'un processus de stockage thermique, dans une plaque de matériau composite GNE-MCP. Cette plaque représente un élément unitaire d'un module de stockage décrit dans le chapitre suivant (chapitre 4).

Le système expérimental permet d'imposer une variation de températures au matériau composite, dans la direction plane de la plaque.

Le champ de température dans la plaque est mesuré à l'aide de plusieurs thermocouples. A partir de l'évolution de la température en différents points dans la plaque, les propriétés thermiques du matériau composite, sont estimées à l'aide d'une méthode inverse.

Un modèle numérique 3D sous Comsol multiphysics a été développé. Celui-ci est utilisé dans la méthode inverse afin de reproduire numériquement le dispositif expérimental pour une identification des propriétés thermiques du matériau dont la conductivité thermique plane, et les résistances thermiques intervenant dans le système.

La conductivité thermique plane estimée par méthode inverse va permettre de confirmer la valeur obtenue à l'aide du dispositif de plaque chaude gardée. La résistance thermique entre un élément chauffant et le matériau, est une information importante car elle joue un rôle non négligeable dans le transfert thermique lorsque les plaques GNE-MCP sont intégrées dans un

échangeur tubulaire [2]. Cette valeur de résistance qui dépend de la qualité du contact, peut affecter significativement le transfert thermique.

Après l'identification des propriétés en phase solide et liquide, le modèle direct 3D va servir à valider le changement de phase du matériau en utilisant les trois formulations de conservation d'énergie. Celle-ci est effectuée en implémentant les valeurs trouvées par méthode inverse, ainsi que d'autres paramètres identifiés dans le chapitre 2, tels que l'enthalpie du matériau composite, et la conductivité thermique transverse.

La validation est réalisée en confrontant les valeurs des températures obtenues expérimentalement et celles obtenues numériquement.

### **III.2.1 Description du dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental a été développé au cours de la thèse de Kevin Merlin [1]. Il s'agit de l'évolution d'un système développé par Damien Lecointe dans ses travaux [128].

Le matériau composite à caractériser est sous forme de plaques de 143×143×20mm. Ces dimensions sont celles utilisées dans le dispositif de plaque chaude gardée.

Le dispositif expérimental est composé d'une pièce de cuivre (Figure 149), dans laquelle circule un fluide caloporteur (eau). La pièce de cuivre est de section carrée, de côté 21,6 mm et d'une longueur de 143 mm. Un perçage de diamètre 14 mm a été réalisé dans la pièce selon sa longueur pour permettre la circulation du fluide caloporteur. Un bain thermostaté de type LAUDA Proline RP855 est utilisé pour la régulation thermique du fluide caloporteur.

De manière à imposer une variation de température brusque, un by-pass est installé sur le circuit fluide au moyen de deux vannes trois voies. Ceci permet également de préchauffer ou pré refroidir le fluide en boucle fermée. La vitesse maximale de chauffage et de refroidissement du fluide caloporteur est de 5 K.min<sup>-1</sup>.

Afin de prendre en compte la dilatation thermique du matériau suivant la direction transverse, l'épaisseur de la pièce de cuivre est supérieure de 9% à l'épaisseur de la plaque. Aussi, un joint en silicone est utilisé pour permettre la dilatation thermique du matériau suivant la direction plane. Le joint en silicone permet aussi de garantir une pression uniformément répartie sur l'échantillon. Des plaques de téflon entourent l'échantillon afin de limiter les pertes thermiques.

Un isolant thermique en mousse de polyuréthane est placé autour de cet ensemble pour limiter les pertes thermiques latérales.

Deux échangeurs sont placés sur les parties supérieures et inférieures du dispositif. Ces derniers permettent d'obtenir des conditions initiales uniformes en température et également de contrôler plus facilement les conditions aux limites lors des essais. Un bain thermostaté de type LAUDA RK20 KS est utilisé pour la régulation thermique du fluide circulant dans les deux échangeurs.

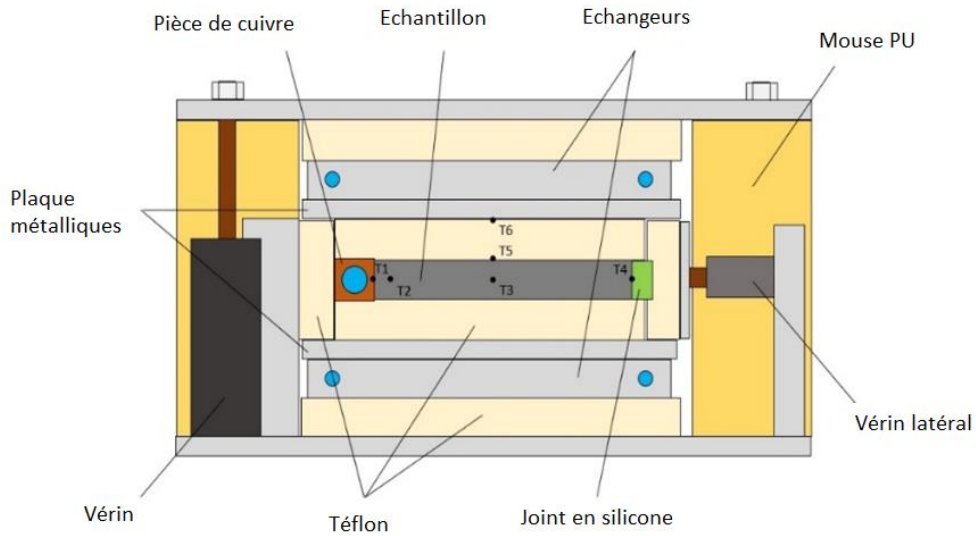


Figure 149 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique plane

Il est important de maîtriser le contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre, dans laquelle circule le fluide caloporteur, et le contact entre les plaques de téflon et l'échantillon. Pour cela, un vérin a été placé sur la face latérale de l'échantillon (côté opposé à la pièce de cuivre) pour appliquer une pression régulée entre l'échantillon et la pièce de cuivre. De plus, quatre vérins ont été placés aux extrémités de la plaque support pour assurer le contact entre l'échantillon et les échangeurs de chaleur (Figure 150).



Figure 150 : Image du dispositif expérimental

Une pression de 0.4 bar est imposée dans la partie supérieure et inférieure de la plaque. Cette pression est suffisante pour limiter la résistance thermique de contact, sans provoquer un affaissement de la structure au cours du temps [1] [129].



### III.2.2 Instrumentation du matériau composite

Une instrumentation est réalisée au moyen de micro-thermocouples, de types K et de diamètre 0.25 mm, disposés dans l'échantillon et à ses interfaces, pour la connaissance des conditions aux limites. Ces thermocouples vont ainsi nous permettre de connaître l'évolution de la température au sein de la plaque de matériau composite.

Le positionnement optimal des thermocouples dans l'échantillon a été réalisé en se basant sur l'étude de sensibilité thermique effectuée au cours de la thèse de Kevin Merlin [1]. Six thermocouples sont disposés dans le dispositif expérimental, dont trois thermocouples dans le matériau composite [1].

La Figure 151 montre un schéma du positionnement des thermocouples dans le dispositif expérimental.

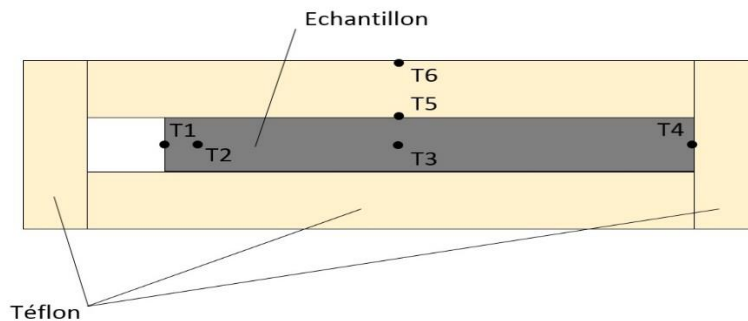


Figure 151 : Schéma du positionnement des thermocouples dans le dispositif expérimental

Un premier thermocouple ( $T_1$ ) est positionné entre l'interface échantillon et la pièce de cuivre. Ce thermocouple va permettre de mesurer la température de surface de la pièce de cuivre. Pour cela, une rainure de 0.3mm a été usinée à sa surface, permettant au thermocouple un positionnement sans risquer sa cassure. L'évolution de température du thermocouple ( $T_1$ ) sera, par la suite, utilisée comme condition à la limite dans le modèle numérique.

Trois thermocouples sont placés à différentes distances de la pièce de cuivre. Le premier est éloigné de 10 mm de la pièce de cuivre ( $T_2$ ). Le deuxième de 71.5mm ( $T_3$ ), situant au milieu de l'échantillon. Le troisième de 143mm ( $T_4$ ), est à l'extrémité de la plaque. Les thermocouples ont été positionnés et collés à 10 mm de profondeur dans la plaque.

La réalisation des trous a été effectuée au moyen d'une aiguille de 0,3 mm de diamètre, serrée dans un mandrin de perceuse à colonne. Des rainures de 0,3 mm ont été usinées à la surface des échantillons pour permettre l'accès des thermocouples sans risquer leur sectionnement lorsqu'une pression est appliquée au système (Figure 152).

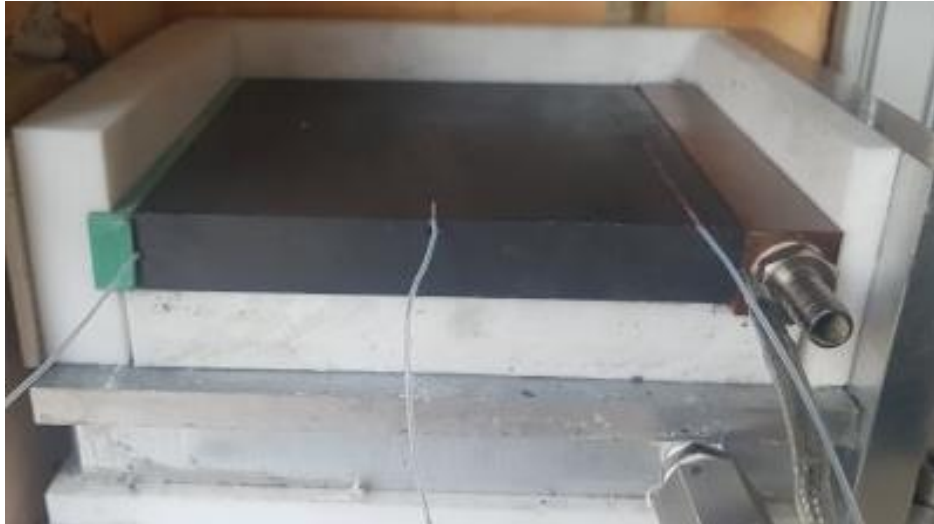


Figure 152 : Image de l'instrumentation de la plaque par les thermocouples

Enfin, deux thermocouples ont été aussi placés sur la face inférieure (en contact avec l'échantillon) ( $T_5$ ) et supérieure (en contact avec l'échangeur) ( $T_6$ ) de la plaque d'isolant en téflon. Cette dernière est située au-dessus de l'échantillon.

Ces thermocouples sont également collés dans des rainures de 0,3mm, et vont permettre d'identifier la résistance thermique de contact entre les plaques de téflon et l'échantillon. Le thermocouple sur la face supérieure, au-dessus de l'échangeur ( $T_6$ ) est utilisé comme condition à la limite dans le modèle numérique. La face inférieure est modélisée par symétrie dans le modèle numérique.

A noter que, les thermocouples déjà vernis, ont été aussi chemisés avec une gaine en téflon pour empêcher la dégradation du revêtement des thermocouples et assurer leur bon fonctionnement. Ainsi, ils représentent une incertitude de mesure de l'ordre de  $\pm 0,1K$  dans la gamme de température étudiée.

### III.2.3 Modélisation de changement de phase

Etant donné que le MCP est imprégné dans la matrice de GNE anisotrope, les principaux phénomènes de transferts thermiques sont conductifs. Ceci a été montré dans différentes études décrites dans la littérature (chapitre 1).

L'équation de diffusion de la chaleur basée sur le principe de conservation d'énergie peut être écrite mathématiquement comme suit :

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \lambda \vec{\nabla} T \quad \text{Équation 60}$$

avec  $h$  l'enthalpie massique en  $J.kg^{-1}$  et  $\lambda$  le tenseur de conductivité thermique qui s'écrit dans le cas d'un matériau anisotrope :

$$[\lambda] = \begin{bmatrix} \lambda_{tranverse} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{tranverse} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{plane} \end{bmatrix} \quad \text{Équation 61}$$

Le changement de phase est modélisé à partir de trois formulations basées sur l'équation de conservation d'énergie décrite ci-dessus. La première méthode est la méthode dite du  $C_p$  apparent, deuxième méthode est la méthode dite enthalpique. La troisième méthode est la méthode avec terme source permettant d'introduire une cinétique de cristallisation.

### III.2.3.1 Méthode du $C_p$ apparent

Dans ce modèle, le changement de phase est modélisé en utilisant la fonction de  $C_p$  apparent [130] [131] [132]. Cette méthode implique que la principale variable est la température. Cependant, la capacité thermique calorifique est dépendante de la température lors du changement de phase, et peu variable hors changement de phase.

En effet, la fonction de la capacité thermique massique doit augmenter ou diminuer avec un pic apparent lorsque le matériau est soumis au changement de phase (Figure 153). Cette variation est appelée la capacité thermique apparente [133].

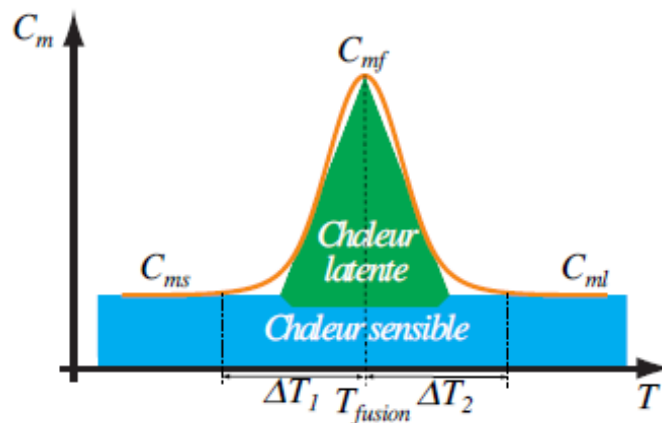


Figure 153 : Evolution du  $C_p$  apparent en fonction de la température [133]

Le flux de chaleur cédant son énergie au matériau, en utilisant la fonction de la capacité thermique apparente, peut être exprimé comme suit :

$$\rho(T) \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \rho(T) \cdot C_{p \text{ apparent}}(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Équation 62}$$

avec  $C_p$  apparent la capacité thermique massique apparente.

En reprenant l'équation de conservation d'énergie, le système d'équation devient :

$$\rho(T) \cdot C_{p \text{ apparent}}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial x}) \quad \text{Équation 63}$$

Dans notre cas d'étude, le  $C_p$  apparent du MCP a été calculée à partir du flux de chaleur décrivant l'absorption ou le dégagement de la chaleur ( $\Phi$ ) obtenu à l'aide de la DSC (chapitre 2).

$$C_p(T) = \frac{\Phi}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad \text{Équation 64}$$

avec  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de chauffage et de refroidissement imposée au cours du cycle dans la DSC, et m la masse de l'échantillon.

L'évolution de la capacité thermique massique du GNE a été aussi identifiée. Celle-ci va permettre de déterminer l'évolution de la capacité thermique apparente en fonction de la température du matériau composite en utilisant une loi de mélange.

L'évolution de la capacité thermique massique apparente du matériau composite en fonction de la température est implémentée sous Comsol sous forme d'une fonction analytique.

### III.2.3.2 Méthode enthalpique

Dans ce modèle, l'équation d'énergie est écrite en fonction de l'enthalpie et de la température. Il suffit de prendre en compte l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température pour modéliser le changement de phase du matériau [134] [135] [136].

Dans notre cas, l'évolution de l'enthalpie du MCP a été calculée par intégration de la capacité thermique massique apparente mesurée à l'aide de la DSC [1].

$$h = \int_{T_0}^T C_{p \text{ apparent}}(u) \cdot dU + h_0 \quad \text{Équation 65}$$

Une loi de mélange est aussi appliquée pour prendre en compte l'enthalpie du GNE.

Cette fonction est implémentée sous Comsol pour la modélisation de changement de phase sous forme d'un fichier de valeurs.

### III.2.3.3 Méthode avec terme source

La méthode de cinétique de cristallisation consiste à ajouter un terme source à l'équation de l'énergie. En effet, au cours de la phase de solidification, plusieurs phénomènes liés à la cinétique de cristallisation ont été mis en évidence (chapitre 2).

La formulation de conservation d'énergie devient donc :

$$\rho(T, \alpha) \cdot C_p(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + S(T, \alpha) \quad \text{Équation 66}$$

Le terme source s'exprime avec la fonction de cinétique de cristallisation de chaque transformation définie dans le chapitre 2.

$$S(T, \alpha) = \rho(T, \alpha) \cdot \Delta H_T \left( \omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad \text{Équation 67}$$

Avec :

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{Équation 68}$$

$$\omega_1 = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 69}$$

$$\omega_2 = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 70}$$

La fonction différentielle de Nakamura est utilisée pour prédire la cinétique de cristallisation avec un refroidissement quelconque :

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = n \times K_{Avrami} (T)^{\frac{1}{n_1}} \times (1 - \alpha_1) \times \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_1}\right) \right]^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad \text{Équation 71}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = n \times K_{Avrami} (T)^{\frac{1}{n_2}} \times (1 - \alpha_2) \times \left[ \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha_2}\right) \right]^{\frac{n_2-1}{n_2}} \quad \text{Équation 72}$$

avec  $m$  la masse de l'échantillon,  $\Delta H_T$  l'enthalpie globale,  $\Delta H_1$  l'enthalpie du premier pic,  $\Delta H_2$  l'enthalpie du deuxième pic,  $\omega_1$  le rapport d'enthalpie du premier pic par rapport à l'enthalpie totale,  $\omega_2$  le rapport d'enthalpie du deuxième pic par rapport à l'enthalpie totale,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont respectivement la fraction transformée correspondant au premier pic et au deuxième pic,  $K_{Nakamura}$  le coefficient de cinétique de cristallisation obtenu à l'aide de la théorie de Nakamura et  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement les exposants d'Avrami du premier pic et du deuxième pic.

Les coefficients  $K_{Nakamura}$  du premier et du deuxième pic ainsi, que les valeurs du coefficient  $n$  des deux transformations, sont présentés dans le chapitre 2.

L'équation de conservation d'énergie, devient alors :

$$\rho(T, \alpha) \cdot C_p(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha) \cdot \Delta H_T \left( \omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad \text{Équation 73}$$

Le modèle de Nakamura a été implémenté sous Comsol, à l'aide d'une formulation éléments finis développée par A.Levy [137]. Numériquement, le modèle de changement de phase n'est pas auto-démarrant. Pour initier l'accroissement de  $\alpha$ , une valeur de  $10^{-8}$  est imposée. La valeur de  $\alpha$  est limitée à 0.999 à la fin de la transformation.

Les trois méthodes seront comparées avec des résultats obtenus expérimentalement.

### III.2.4 Description de la modélisation numérique

Cette partie se compose de deux étapes. La première est basée sur une identification des propriétés thermiques du matériau composite hors changement de phase. Pour cela, un modèle numérique direct 3D développé sous Comsol, associé à une méthode inverse implémentée sous Matlab sont utilisés.

La seconde étape, est fondée sur une validation du modèle numérique direct 3D qui traite le changement de phase du matériau en utilisant les propriétés thermiques identifiées en phase solide et liquide.

### III.2.4.1 Résolution directe sous Comsol

Le modèle numérique 3D du dispositif expérimental réalisé sous Comsol Multiphysics (Figure 154) est utilisé pour reproduire les conditions du dispositif expérimental, et de résoudre le modèle direct.

Les propriétés thermiques du matériau composite introduites dans le modèle direct sous Comsol sont :

- La masse volumique du matériau composite de  $878 \text{ Kg.m}^{-3}$
- La conductivité thermique transverse :  $6.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase solide et  $6.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase liquide.
- La conductivité thermique plane :  $19.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase solide et  $20.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase liquide
- La capacité thermique massique :  $2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase solide, et  $2200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en phase liquide.

Ces propriétés ont été déterminées dans le chapitre 2.

Les propriétés thermiques des plaques en téflon ont été aussi implémentées :

- La conductivité thermique :  $0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- La masse volumique :  $2160 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- La capacité calorifique :  $1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

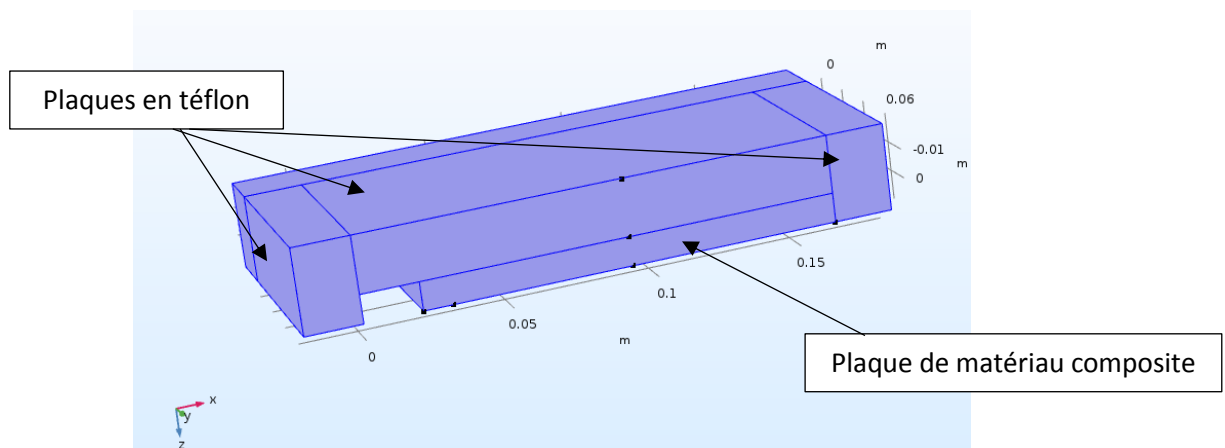


Figure 154 : CAO du dispositif expérimental 3D axisymétrique.

Les conditions aux limites imposées sont (Figure 155) :

- Un coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque égal initialement à  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  sur les faces latérales, associé à une température ambiante dans la pièce de  $23^\circ\text{C}$ .

- Une température  $T_6$  qui correspond à la condition limite de la plaque de téflon sur la face supérieure
- Une température  $T_1$  qui correspond à la condition limite de la pièce de cuivre
- Une condition de symétrie dans le plan de la plaque
- Une condition initiale de température du matériau composite
- Des résistances thermiques aux interfaces :
  - Entre l'échantillon et les plaques de téflon.
  - Entre l'échantillon et la pièce de cuivre
  - Entre la pièce de cuivre et les plaques en téflon
  - Entre deux plaques en téflon

La Figure 155 montre les différents paramètres imposés dans le modèle numérique sous Comsol.

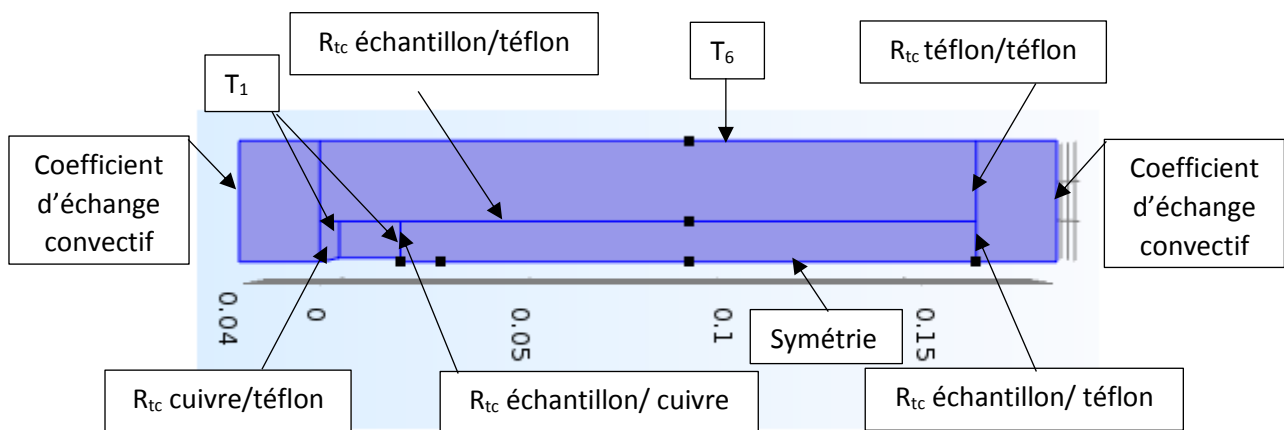


Figure 155 : Les conditions aux limites imposées dans le modèle numérique

Le calcul est réalisé en imposant un pas de temps de 0,1 seconde.

### III.2.4.2 Méthode inverse

De nombreuses techniques existent dans la littérature scientifique, pour l'estimation des paramètres par méthode inverse.

Dans notre cas d'étude, la méthode choisie est fondée sur la minimisation d'un critère quadratique représentant l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs expérimentales.

Nous avons fait le choix d'utiliser l'algorithme de Levenberg-Marquardt [138]. Cette méthode est une amélioration de la méthode classique de Gauss-Newton dans la résolution des problèmes de régression non-linéaire des moindres carrés.

Une étude réalisée par Beck et Arnold [139] a montré que la méthode de Gauss peut diverger lorsque les valeurs de départ des paramètres à estimer sont très éloignées des valeurs réelles [28]. La méthode de Levenberg-Marquardt présente une meilleure convergence avec un temps de calcul moins important par rapport à d'autres méthodes [140] [28].

L'objectif de la méthode inverse de Levenberg-Marquardt consiste à réduire la valeur du critère de minimisation noté J calculé par :

$$J^k(R_{tc}^k, r_{exp}^k) = [T_{exp} - T_{num}^k(R_{tc}^k, r_{exp}^k)]^T \cdot [T_{exp} - T_{num}^k(R_{tc}^k, r_{exp}^k)]$$

avec k, l'indice d'itération.

L'algorithme de la méthode de Levenberg-Marquardt est organisé suivant plusieurs étapes qui sont détaillées en Annexe 1.

Cet algorithme de méthode inverse implémentée sous Matlab, utilise le modèle 3D développé sous Comsol Mutilphysics pour la résolution du modèle direct. Le couplage entre ces deux outils numériques est effectué grâce à l'interface LiveLink™.

Les paramètres que l'on souhaite estimer par méthode inverse, sont les suivants :

- Conductivité thermique plane
- Résistance thermique entre le matériau et la pièce de cuivre
- Résistance thermique entre le matériau et les plaques en téflon
- Résistance thermique entre deux plaques en téflon
- Résistance thermique entre les plaques en téflon et la pièce en cuivre
- Coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque

Dans un premier temps, des valeurs de ces paramètres sont introduites sous Comsol, pour la première itération. Ensuite, la méthode inverse va permettre de les recalculer.

### **III.2.5 Identification de la résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon**

La résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon a été, dans un premier temps, déterminée en phase solide du matériau.

Expérimentalement, la méthode consiste à établir un gradient thermique dans le sens transverse du matériau composite en chauffant les surfaces planes supérieures et inférieures par l'intermédiaire des deux échangeurs thermiques. Pour ceci, le fluide caloporteur circulant à l'intérieur des échangeurs à une température de 50°C, va chauffer le matériau composite initialement à une température de 24°C.

Les évolutions des températures  $T_5$  et  $T_3$  sont enregistrées expérimentalement.

Numériquement, cette expérience est reproduite dans le modèle 3D sous Comsol, en imposant  $T_6$  comme condition à la limite des échangeurs de chaleur.

Une résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre estimée avec une valeur de  $R_{tc} = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  est initialement utilisée [2]. La valeur de cette dernière n'influence pas sur la valeur de la résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon, que l'on souhaite identifier.

Concernant la méthode inverse, le critère de minimisation s'effectue sur les températures  $T_5$  et  $T_3$ .



Après la résolution de la méthode inverse, une valeur de  $1,12 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  a été obtenue. Cette valeur élevée de résistance thermique est souvent rencontrée entre des composites et des polymères à cause des effets de constriction qui sont très importants.

La valeur obtenue de la résistance thermique est utilisée pour la résolution du modèle direct sous Comsol Mutliphysics. Les résultats obtenus numériquement ont été confrontés aux mesures. Pour cela, les évolutions des températures des thermocouples  $T_3$  et  $T_2$  obtenues expérimentalement ont été comparées avec celles obtenues numériquement (Figure 156).

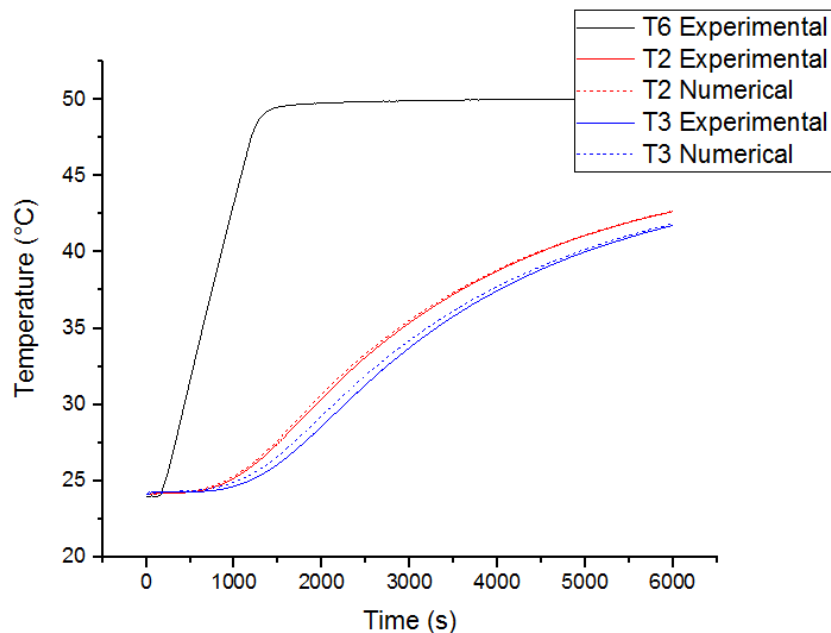


Figure 156 : Températures  $T_2$  et  $T_3$  en fonction du temps obtenues expérimentalement et numériquement

Les courbes montrent un bon accord, confirmant ainsi la valeur obtenue à l'aide de la méthode inverse. Une erreur quadratique moyenne de 0,1 K est obtenue, inférieure à l'incertitude de mesure.

A mentionner que ce paramètre sera, à nouveau, identifié en phase liquide du matériau composite, car la dilatation du matériau peut améliorer le contact avec la plaque d'échangeur. Il a été aussi remarqué, une présence de paraffine à la surface de l'échantillon. Celle-ci a engendré une augmentation de la résistance thermique de contact, affectant le transfert thermique.

### III.2.6 Estimation de la conductivité thermique plane et de la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre

L'objectif de cette partie est d'identifier la conductivité thermique de la plaque et la résistance thermique entre l'échantillon et la pièce de cuivre. Ces paramètres sont identifiés en fonction de l'état physique du matériau.

### III.2.6.1 Phase solide

Expérimentalement, le matériau est initialement à une température de 24°C. Une température de 50°C a été imposée sur la tranche de la plaque, à l'aide du fluide caloporteur circulant à l'intérieur de la pièce de cuivre.

Dans le modèle numérique 3D, cet essai expérimental a été reproduit en imposant l'évolution de température  $T_1$  comme condition à la limite à l'interface cuivre/échantillon, la température  $T_6$  comme condition à la limite des plaques de téflon supérieure et inférieure, ainsi que la résistance thermique entre le matériau composite et les plaques de téflon de  $1,12 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  obtenue précédemment par méthode inverse. Enfin, un coefficient d'échange extérieur de  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  en convection naturelle, associé à une température ambiante de 25°C sont utilisés pour les conditions aux limites latérales de l'ensemble.

Les propriétés thermiques du matériau composite, cités précédemment, ont été aussi introduites.

Concernant la méthode inverse, une première résolution est réalisée pour identifier à la fois la conductivité thermique plane, et la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre. Néanmoins, il est probable que ces propriétés sont en fonction d'autres paramètres, tels que la résistance thermique entre les deux plaques en téflon, ou encore la résistance thermique de contact entre la pièce de cuivre et les plaque en téflon, dont on ignore les valeurs. C'est la raison pour laquelle, une seconde résolution a été réalisée pour estimer les six paramètres simultanément, dont les deux premiers.

La minimisation du paramètre J de la méthode inverse, est réalisée sur les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

Pour la première résolution de la méthode inverse, une valeur de conductivité thermique plane de  $20.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et une résistance thermique de contact entre l'échantillon et le cuivre de  $1.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  ont été trouvées. La convergence des paramètres calculés a été rapide et, à chaque fois, été obtenue après trois itérations.

La seconde résolution de la méthode inverse a été réalisée, en prenant en compte la résistance thermique entre les deux plaques d'isolant, la résistance thermique de contact entre la pièce de cuivre et l'isolant, et le coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque. La minimisation du paramètre J de la méthode inverse, a été aussi réalisée sur les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

Le Tableau 14 présente une comparaison entre des propriétés thermiques obtenues de la première et la seconde résolution.

Tableau 14 : Résultats de la méthode inverse en phase solide de la première et seconde résolution

<b>Paramètres</b>	<b>Première résolution</b>	<b>Seconde résolution</b>
Conductivité thermique plane	20.2 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	<b>20.3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre	1.3 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>1.7 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique entre l'échantillon et la plaque en téflon	1,12 10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>1.6 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre la pièce de cuivre et les plaques en téflon	1 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )	<b>1.5 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre les deux plaques en téflon	1 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )	<b>2.5 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque	5 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )	<b>1 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup></b>
Conductivité thermique transverse	6.4 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )	6.4 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )
Masse volumique	878 kg.m <sup>-3</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )	878 kg.m <sup>-3</sup> ( <b>Valeurs imposées dans le modèle</b> )

Les valeurs de conductivité thermique plane et de résistance thermique entre l'échantillon et la pièce en cuivre obtenues dans la seconde résolution, sont cohérentes avec les résultats de la première résolution.

Les mêmes observations sont faites concernant la valeur de la résistance thermique entre l'échantillon et l'isolant.

On remarque que la valeur identifiée de la résistance thermique de contact entre les deux plaques d'isolant est très faible. On estime aussi, que la résistance thermique de contact entre les plaques en téflon et la pièce en cuivre ne varie pas en fonction de l'état physique du matériau composite. On note aussi que, le coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque, est un paramètre qui n'influence pas sur les résultats.

Les valeurs identifiées à l'aide de la méthode inverse de la seconde résolution sont alors utilisées pour la résolution du modèle direct sous Comsol.

Une comparaison entre les thermocouples T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> obtenues expérimentalement et numériquement, a été réalisée (Figure 157).

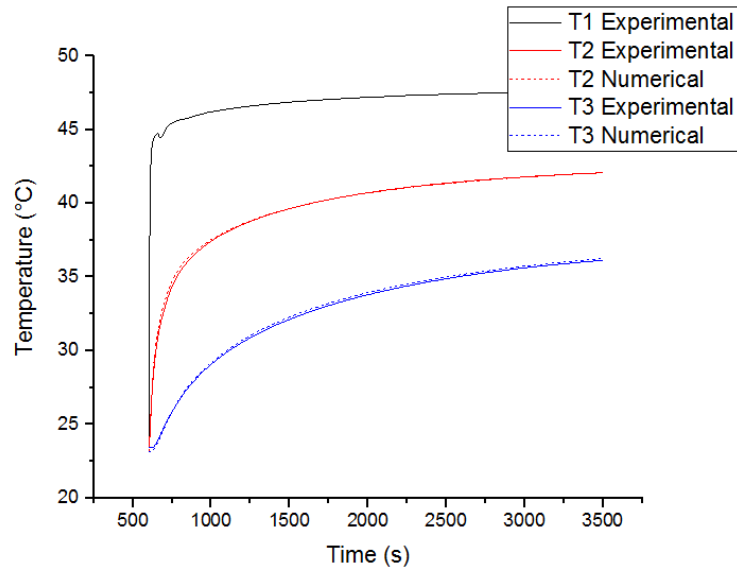


Figure 157 : Températures  $T_2$  et  $T_3$  obtenues expérimentalement et numériquement en phase solide

Les résultats numériques comparés aux mesures expérimentales montrent un très bon accord, avec une erreur quadratique moyenne calculée de 0,01 K. Cet écart est très faible confirme ainsi les valeurs obtenues.

La valeur de conductivité thermique obtenue par méthode inverse est très proche des mesures de plaque chaude gardée. Le modèle en phase solide est donc parfaitement validé. La valeur de résistance thermique entre le cuivre et l'échantillon obtenue ici est très faible, démontrant un bon contact, avec une pression de 0.4bar appliquée.

Seules la conductivité thermique plane, et les résistances thermiques de contact entre l'échantillon et la pièce de cuivre, et celle entre l'échantillon et la plaque en téflon seront recalculées en phase liquide. En effet, ces paramètres jouent un rôle important sur le transfert de chaleur au matériau en fonction de son état physique.

### III.2.6.2 Phase liquide

Expérimentalement, la température initiale du matériau composite est fixée à 82°C. Ensuite une température jusqu'à 90°C a été imposée.

Les valeurs de résistances thermiques de contact entre la pièce en cuivre et les plaques en téflon de  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , et celle entre les plaques en téflon de  $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , calculées par méthode inverse en phase solide, sont introduites dans le modèle. Le coefficient d'échange équivalent aux échanges avec l'extérieur de  $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  est aussi utilisé.

Concernant la méthode inverse, la minimisation du paramètre J a été réalisée sur les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

Les résultats obtenus après la résolution de la méthode inverse sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Comparaison entre les résultats de la méthode inverse obtenus en phase solide et liquide

Paramètres identifiés	Phase solide	Phase liquide
Conductivité thermique plane	20.3 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	<b>20.9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre la pièce en cuivre et le matériau composite	1.7 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>9.4 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon	1.6 10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>2.7 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>

On remarque que les valeurs de conductivité thermique plane et de résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre, pendant la phase solide sont quasi-identiques avec ceux obtenus pendant la phase liquide. Néanmoins, la valeur de résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon, est plus faible en raison de l'amélioration du contact entre les deux surfaces due à la dilatation thermique du matériau.

Les résultats obtenus par méthode inverse, ont été aussi implémentés dans le modèle direct. Ceux-ci correspondent à la dernière itération du calcul par méthode inverse. La comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux est présentée sur la Figure 158.

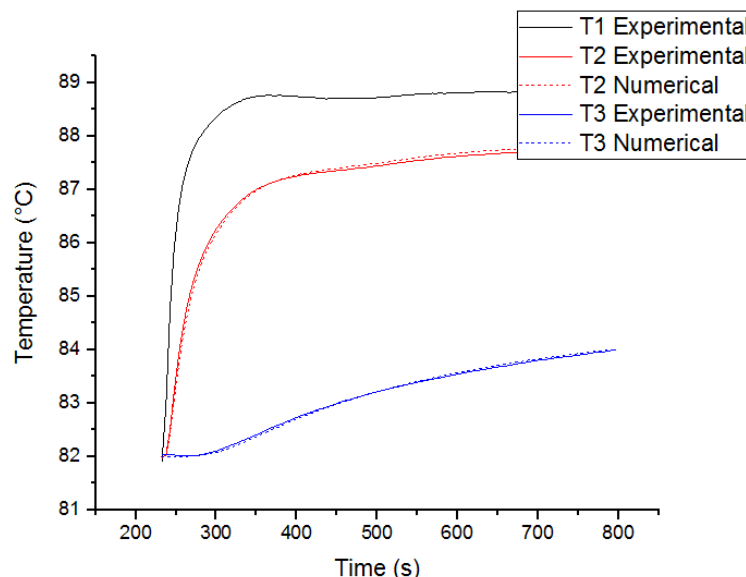


Figure 158 : Températures T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> obtenues expérimentalement et numériquement en phase liquide.

Les résultats montrent un très bon accord avec une erreur quadratique de 2.10<sup>-3</sup> K en comparant les courbes expérimentales et numériques.

Une seconde étude en refroidissement a été réalisée, tout en restant en phase liquide. Celle-ci est effectuée pour confirmer les valeurs de conductivité thermique plane, résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre, et celle entre l'échantillon et la plaque en téflon, en phase liquide du matériau.

Expérimentalement, la température initiale du matériau composite est de 92°C. Une température de 80°C a été imposée.

Dans le modèle numérique 3D, les mêmes conditions aux limites imposées en phase liquide en chauffage, sont imposées en phase liquide en refroidissement.

La minimisation du paramètre J dans la méthode inverse, a été aussi réalisée sur les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ . Les résultats de la résolution de la méthode inverse sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résultats de la méthode inverse en chauffage et en refroidissement du matériau composite à l'état liquide.

<b>Paramètres</b>	<b>Chauffage</b>	<b>Refroidissement</b>
Conductivité thermique plane	20.9 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	<b>20.9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre la pièce en cuivre et le matériau composite	9.4 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>9.1 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon	2.7 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	<b>6.7 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>

Ces résultats ont été aussi implémentés sous Comsol pour résoudre le modèle direct. La comparaison entre les courbes obtenues expérimentalement et les courbes obtenues numériquement est illustrée sur la Figure 159 :

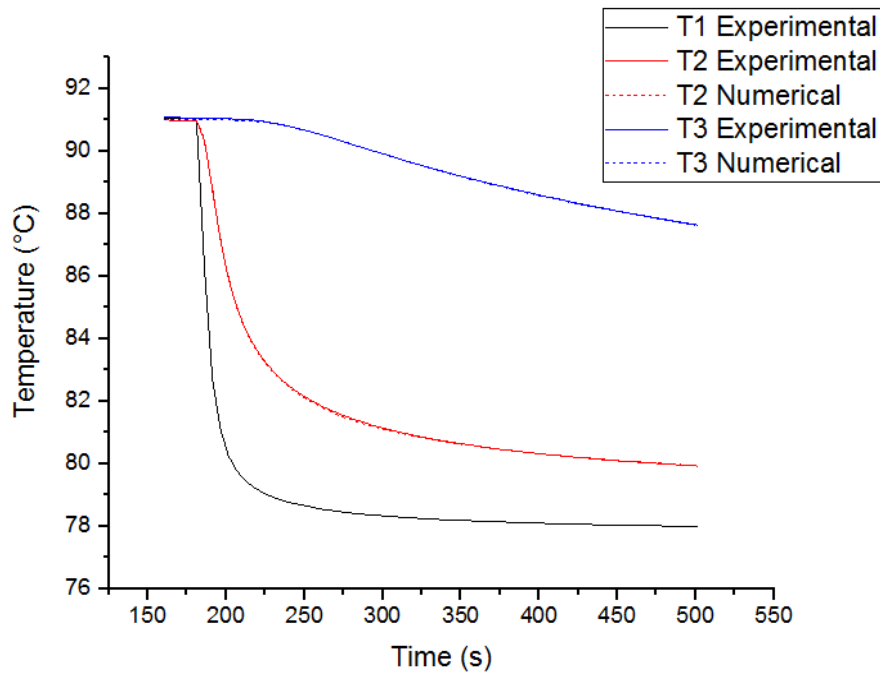


Figure 159: Températures  $T_2$  et  $T_3$  obtenues, expérimentalement et numériquement, lors d'un refroidissement en phase liquide

Les courbes montrent un très bon accord en comparant entre les courbes expérimentales et numériques pour ces paramètres.

On remarque que les paramètres identifiés par méthode inverse en phase liquide, en chauffage et en refroidissement, sont quasi identiques. On remarque aussi que la valeur de la résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon a diminué. Ceci est dû à la contraction du volume du matériau à changement de phase pendant le refroidissement.

La comparaison des courbes obtenues en chauffant ou en refroidissant le matériau, montre la validité du modèle numérique et des propriétés identifiées en phase liquide.

### III.2.7 Validation des modèles numériques en utilisant trois formulations de conservation d'énergie pendant le changement de phase

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement thermique du matériau composite pendant le changement de phase. Pour cela, le modèle numérique direct 3D est utilisé.

Les propriétés thermiques calculées précédemment, par méthode inverse, en phase solide et liquide du matériau composite sont introduites dans le modèle numérique. Au cours du changement de phase, le logiciel Comsol prend en compte les propriétés thermiques en phase liquide.

Le changement de phase est modélisé en utilisant les trois formulations de transfert de chaleur :

- Méthode du  $C_p$  apparent

- Méthode enthalpique
- Méthode avec terme source

### III.2.7.1 Phase de fusion

Expérimentalement, la température initiale du matériau composite est fixée à 65°C. Cette température a été choisie pour s'assurer que le matériau composite est en phase solide. Ensuite, une température de 85°C a été imposée par la pièce de cuivre. Cette température indique que le matériau composite va passer en phase liquide.

Le changement de phase en phase de fusion du matériau, est modélisé par la méthode du  $C_p$  apparent et par la méthode enthalpique.

Concernant, la méthode du  $C_p$  apparent, l'évolution de la capacité thermique massique apparente de la paraffine RT70 en fonction de la température, a été introduite dans Comsol par morceaux sur quatre intervalles avec une régression polynomiale.

Une vérification des valeurs de la capacité thermique massique obtenues par la méthode de régression polynomiale a été réalisée en les comparant avec les valeurs obtenues par DSC. La différence d'enthalpie de changement d'état entre le modèle et l'expérience en phase de fusion est de l'ordre de 3% (Figure 160). Cette différence est due à l'erreur de la méthode de régression polynomiale.

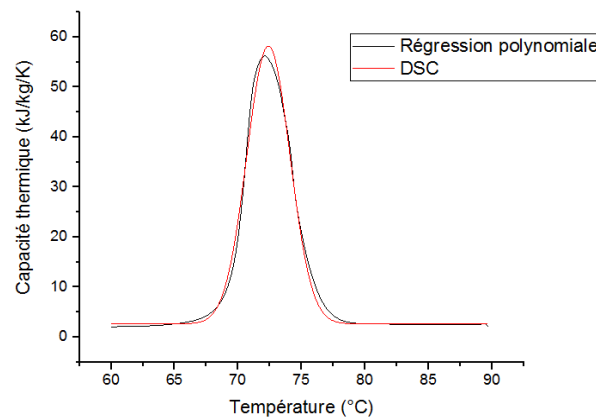


Figure 160 : Modélisation de la capacité thermique massique de la RT70 en fonction de la température (fusion) avec régression polynomiale.

La capacité thermique massique du GNE en fonction de la température, obtenue expérimentalement par la DSC (chapitre 2), a été introduite dans le modèle Comsol par l'équation de la courbe de tendance. Une loi de mélange a été appliquée pour définir la capacité thermique massique du matériau composite.

Concernant la méthode enthalpique, l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température est implémentée sous Comsol par une extrapolation des valeurs sous forme d'un fichier de valeurs avec un pas de température de 0.1K. Une loi de mélange a été aussi appliquée pour déterminer l'enthalpie du matériau composite.



Les conditions aux limites imposées dans le modèle direct 3D présentées dans la partie III.2.4.1 ont été imposées.

Les valeurs des conditions aux limites, issus de l'identification par méthode inverse en phase solide et liquide, ont été implémentées dans le modèle 3D (Tableau 17).

Tableau 17 : Paramètres obtenus par méthodes inverse en phase solide et liquide.

Paramètres	Phase solide	Phase liquide
Conductivité thermique plane	<b>20.3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>	<b>20.9 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre	<b>1.7 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>	<b>9.4 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique entre l'échantillon et la plaque en téflon	<b>1.6 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>	<b>2.7 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>
Résistance thermique entre la pièce de cuivre et les plaque en téflon	<b>1.5 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>	1.5 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
Résistance thermique de contact entre les deux plaques en téflon	<b>2.5 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup></b>	2.5 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
Coefficient d'échange à l'extrémité de la plaque	<b>1 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup></b>	1 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>

Après la résolution du modèle direct, une comparaison entre les températures  $T_2$  et  $T_3$  obtenues expérimentalement et celles obtenues numériquement a été réalisée (Figure 161).

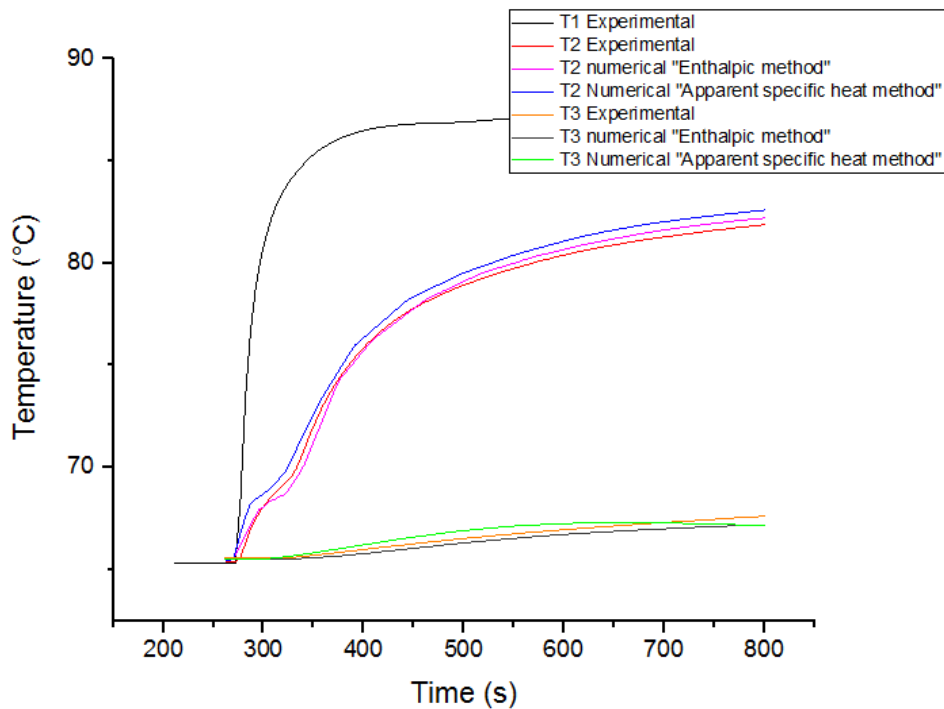


Figure 161 : Températures  $T_2$  et  $T_3$  obtenues expérimentalement et numériquement, par la méthode enthalpique et  $C_p$  apparent, en phase de fusion

Les résultats obtenus numériquement, en utilisant la méthode du  $C_p$  apparent et la méthode enthalpique suivent bien l'allure de température obtenue expérimentalement. Cependant, les résultats de la méthode enthalpique sont plus satisfaisants et en meilleure concordance avec les résultats obtenus expérimentalement. Ceci peut s'expliquer par le fait que la modélisation de l'enthalpie sous Comsol qui prend en compte toute l'énergie de changement de phase, sans présenter une perte d'enthalpie, due à la méthode de régression polynomiale qui écrête un peu le pic (Figure 160 et Figure 162).

On remarque aussi que le palier de fusion est bien reproduit pour les deux méthodes à une température de  $69.8^\circ\text{C}$  identique à celle obtenue expérimentalement par DSC.

### III.2.7.2 Phase de solidification

La modélisation numérique du changement de phase pendant la phase de cristallisation a été étudiée en utilisant les trois formulations de conservation d'énergie :

- Méthode du  $C_p$  apparent
- Méthode enthalpique
- Méthode avec terme source modélisant la cinétique de cristallisation

Concernant la méthode du  $C_p$  apparent, la fonction du  $C_p$  apparent est introduite en utilisant la méthode de régression polynomiale. Une vérification des valeurs a été aussi réalisée. La Figure 162 montre une comparaison entre le  $C_p$  apparent obtenu à l'aide de la DSC, et celui tracé en utilisant les équations de la méthode de régression polynomiale. Une différence de 6% est obtenue.

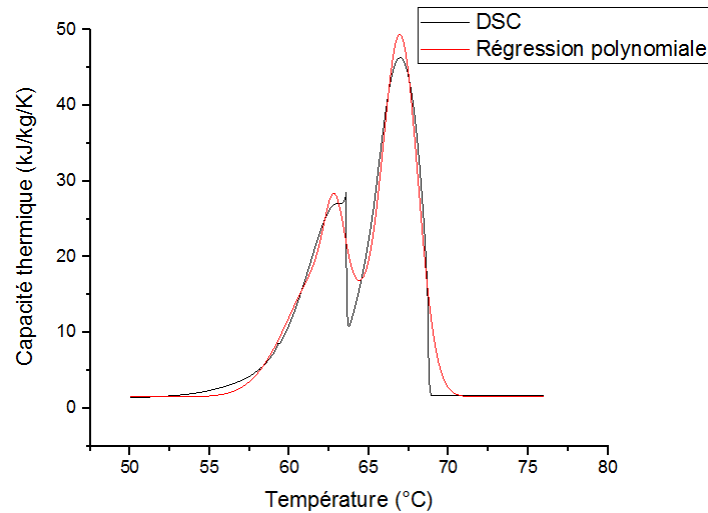


Figure 162 : Modélisation de la capacité thermique massique de la RT70 en fonction de la température (solidification) avec régression polynomiale

Une loi de mélange a été aussi appliquée pour calculer le  $C_p$  apparent du matériau composite.

Pour la méthode enthalpique, la variation d'enthalpie du MCP a été introduite sous forme de fichier de valeurs, et pour finir, une loi de mélange a été aussi appliquée.

Expérimentalement, le matériau est initialement à une température de 80°C. Une température de 65°C est ensuite imposée.

Les conditions aux limites, ainsi que les propriétés thermiques imposées en phase de solidification sont identiques à celles imposées en phase de fusion.

Après la résolution du modèle 3D, une comparaison entre les résultats de température numériques et expérimentaux est montrée sur la figure 25.

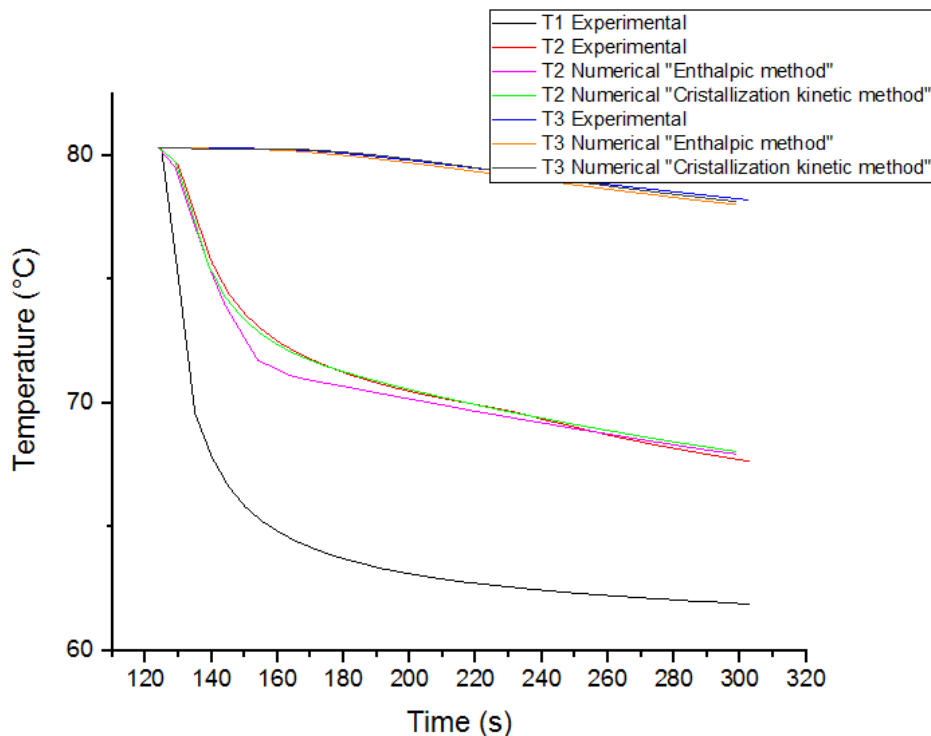


Figure 163 : Températures  $T_2$  et  $T_3$  obtenues expérimentalement et numériquement, par méthode enthalpique et avec terme source modélisant la cinétique de cristallisation, en phase de solidification

En utilisant la méthode du  $C_p$  apparent, le logiciel n'a pas pu converger en raison de la présence des deux pics très abrupts lors de la modélisation de la fonction  $C_p$  apparent, dans la plage de température où a lieu le changement de phase. Ces variations brutales ont créé des problèmes de convergence lors de la résolution numérique, malgré un pas de temps très petit. En utilisant la méthode enthalpique, le logiciel a convergé car la valeur de l'enthalpie tient compte du changement de phase sans pour autant présenter d'aussi grandes variations de sa dérivée première, ce qui rend le problème numérique plus simple à résoudre. Néanmoins un écart quadratique de 0.7K a été obtenu en comparant la méthode enthalpique avec les résultats expérimentaux sur  $T_2$ .

La méthode de cinétique de cristallisation donne les résultats les meilleurs, avec un écart quadratique de l'ordre de 0.03K inférieur aux incertitudes de mesures.

### III.3 Modélisation du changement de phase sur un cylindre MCP-GNE

Une étude de modélisation de changement de phase, en utilisant le modèle enthalpique en phase de fusion, et le modèle de cinétique de cristallisation en phase de solidification, a été effectuée à l'échelle d'un petit cylindre de quelques centimètres.

#### III.3.1 Dispositif expérimental

Un banc d'essai a été réalisé à l'Icam de Nantes, dans la perspective de chauffer et refroidir un échangeur-stockeur de type lit fixe remplie du matériau composite. Le matériau composite est sous forme de cylindres de GNE-MCP, encapsulés d'aluminium d'épaisseur de 0.5 mm.

L'étude de cette géométrie de matériau composite a été effectuée, dans l'optique d'une intégration à une application industrielle.

### III.3.1.1 Description du dispositif

Le dispositif expérimental (Figure 164) est équipé d'un module permettant une génération de froid, de chaud et d'un échangeur-stockeur.

La génération de froid, est réalisée au moyen d'un thermorégulateur. Ce système est aussi équipé d'un réservoir tampon. La génération de chaud est réalisée à l'aide d'une résistance chauffante de 10 kW. Cette dernière peut produire un fluide caloporteur à une température maximale de 110°C.

Le banc d'essai est équipé d'une pompe à engrenages permettant de faire circuler le fluide caloporteur. Une vanne trois voies, permet de contrôler la température d'entrée du fluide caloporteur dans l'échangeur-stockeur. Deux électrovannes disposées en amont et en aval de l'échangeur-stockeur permettent le by pass du fluide caloporteur quand la température n'a pas encore atteint la consigne. Un débitmètre de type Coriolis est placé en aval de la pompe volumétrique.

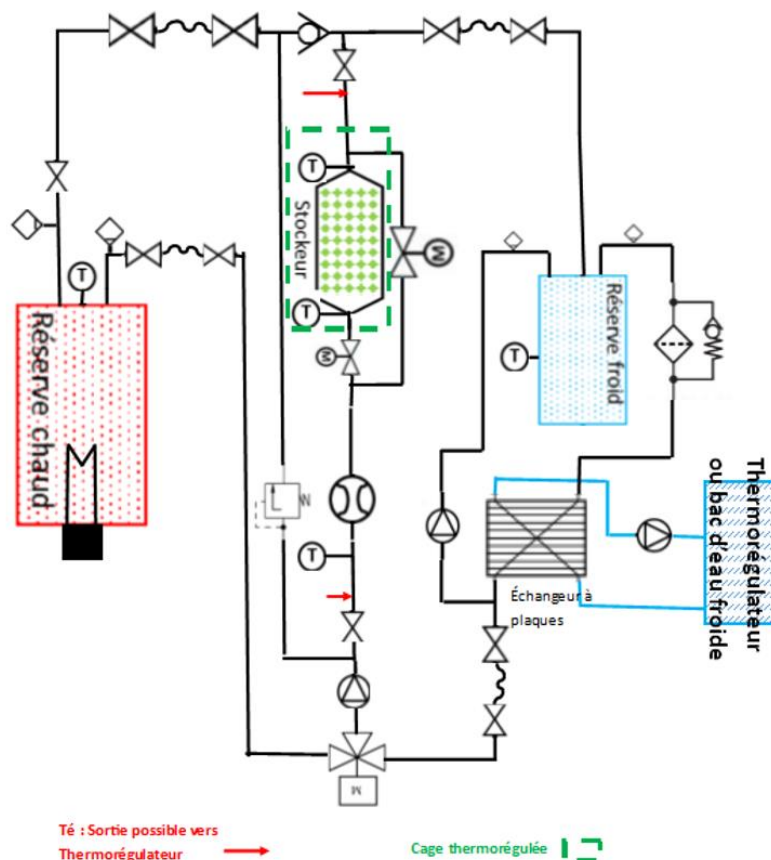


Figure 164 : Schéma hydraulique du banc d'essai

L'échangeur-stockeur est placé dans une enceinte thermo-régulée afin de garantir des conditions de température constantes pendant les différents cycles imposés.



Figure 165 : Photo du banc d'essais

L'échangeur-stockeur utilisé dans cette partie a été fourni par la Société Hutchinson. Il s'agit d'un cylindre de dimension intérieure de diamètre 182 mm et hauteur 142,5mm. L'isolation thermique de l'échangeur est réalisée en utilisant un super-isolant sous vide.

Le fluide caloporteur utilisé est de l'huile, de type THERM SYNT 150. Afin d'assurer un écoulement homogène à l'entrée du stock, une grille est disposée à l'entrée du réservoir.

A l'intérieur du stock, des cylindres composés de matériau composite, de diamètre 18mm et de hauteur de 22mm (Figure 166) sont encapsulés de 0.5mm d'aluminium. Un total d'environ 600 cylindres a été chargé dans le stock.

Afin de permettre la dilatation du MCP-GNE dans la capsule, un espacement de l'ordre de 10% par rapport à la hauteur du cylindre, et de 1% par rapport au diamètre du cylindre a été laissé. Le matériau composite est chemisé par une pâte thermique permettant de diminuer la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la paroi de la capsule en aluminium. Le matériau composite a été imprégné dans les locaux de l'Icam. L'usinage et l'encapsulation des cylindres ont été réalisés par la société Hutchinson.



Figure 166 : Image du cylindre encapsulé d'aluminium

### III.3.1.2 Instrumentation

Une instrumentation au moyen de micro-thermocouples a été réalisée dans les cylindres par la filiale de valorisation de l'université de Nantes, CAPACITES (Figure 167). Les thermocouples sont de type K, de diamètre 0.1mm, et avec une incertitude de mesure  $\pm 0,1K$  dans la gamme de température étudiée. L'étanchéité est assurée par de la colle époxy.

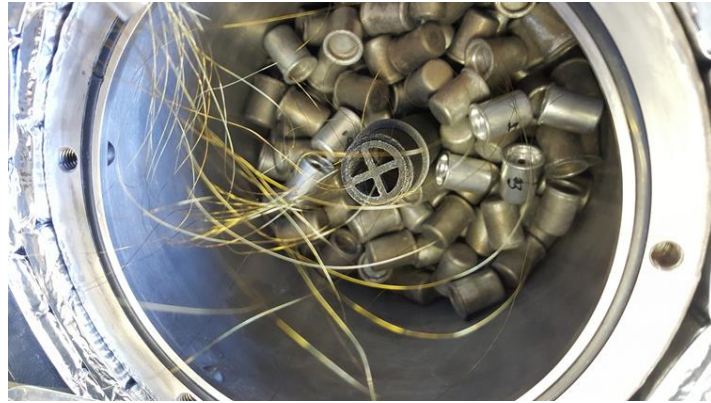


Figure 167 : Photos des cylindres instrumentés dans le stockeur

La Figure 168 montre la position des cylindres instrumentés dans l'échangeur-stockeur. Deux cylindres ont été instrumentés à la surface de la capsule d'aluminium, et aussi à cœur dans du matériau composite. Ces derniers ont été positionnés au milieu de l'échangeur stockeur, afin d'analyser le transfert de chaleur dans les cylindres.

Au total, neuf cylindres ont été instrumentés à la surface de la capsule du matériau composite et positionnés à différents endroits dans le stock afin d'évaluer la distribution de température dans le stock.

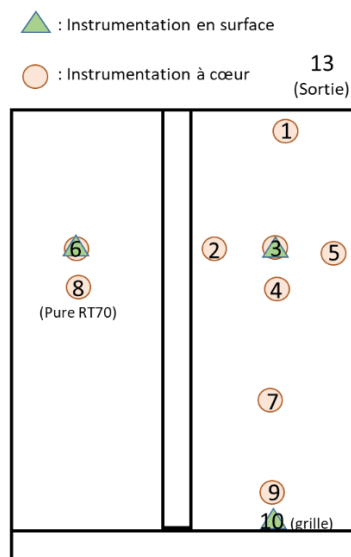


Figure 168 : Position des cylindres instrumentés dans le stock

Pour évaluer l'évolution de la température du fluide caloporteur, deux sondes Pt100 ont été fixées à l'entrée et la sortie de l'échangeur-stockeur. Les réservoirs d'eau chaude et froide, ont été chacun équipés d'un thermocouple de type K. La régulation de température est commandée par une sonde de type Pt100, placée en sortie de la vanne 3 voies.

### III.3.1.3 Protocole d'essais

Lors d'un cycle de charge, le fluide chaud passe à travers le stock rempli de capsules de matériau composite, permettant de chauffer le matériau jusqu'à ce qu'il atteigne la phase liquide.

Lors de la décharge, le fluide froid vient donc refroidir l'échangeur stockeur en libérant l'énergie stockée par les cylindres de matériau composite.

Dans notre cas d'étude, nous nous sommes intéressés au comportement thermique d'une seule capsule, cylindre numéro 3 (Figure 169). Celui-ci est instrumenté à la surface de la capsule en aluminium, nommé  $T_1$ , et à cœur de la capsule, nommé  $T_2$  (Figure 169).



Figure 169 : Image du matériau composite encapsulé avec de l'aluminium instrumenté à cœur par un thermocouple.

Lors de la charge, le matériau est initialement à une température de 25°C. Une température de 90°C est ensuite imposée à l'entrée du stock.

La Figure 170 montre l'évolution de la température expérimentale à la surface de la capsule ( $T_1$ ) et à cœur du matériau composite ( $T_2$ ) en fonction du temps. On remarque la présence d'un palier à 69.8° correspondant à la température de fusion de la RT70 HC.



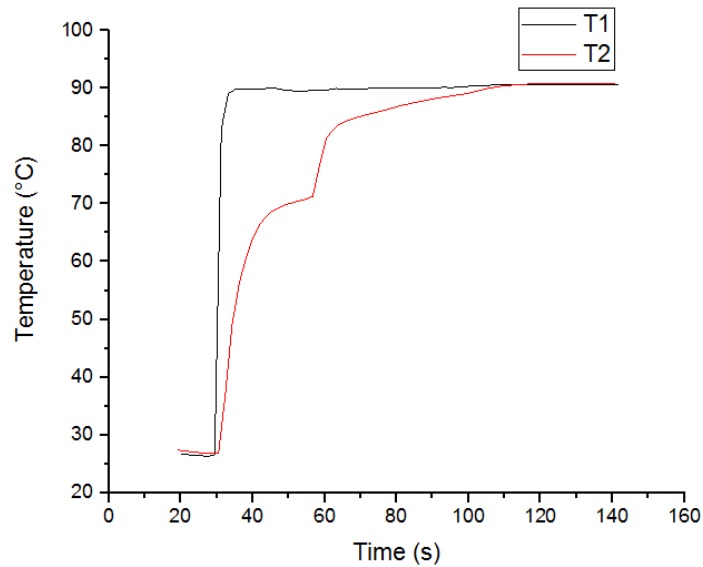


Figure 170 : Températures  $T_1$  et  $T_2$  obtenues expérimentalement, en phase de fusion

Lors de la décharge, le matériau est initialement à une température de 88°C et une température de 20°C a été imposée. La Figure 171 montre l'évolution de la température expérimentale à la surface de la capsule ( $T_1$ ) et à cœur du matériau composite ( $T_2$ ) en fonction du temps. On remarque la présence d'un plateau à 69°C, suivi d'un quasi-plateau débutant à 63.5°C, signant les deux transformations exothermiques.

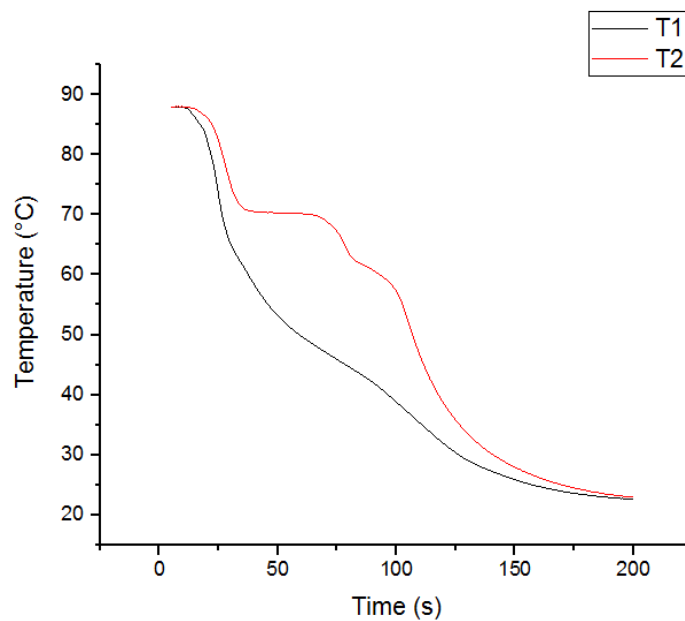


Figure 171 : Températures  $T_1$  et  $T_2$  obtenues expérimentalement, en phase de solidification

### III.3.2 Modélisation numérique

Un modèle numérique 2D axisymétrique de changement de phase de la capsule a été réalisé sous Comsol Multiphysics.

Les propriétés thermiques du matériau composite, telles que, la conductivité thermique plane et transverse, la capacité thermique massique, la masse volumique et la variation d'enthalpie ont été introduits dans le modèle numérique.

La température  $T_1$  est la condition à la limite à la surface de la capsule en aluminium, associée à une résistance thermique entre la capsule en aluminium et le matériau composite.

La résistance thermique entre l'aluminium et le matériau composite a été estimée avec une épaisseur de pate thermique, de conductivité de  $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  entre la capsule en aluminium et le composite de 0.4mm. Une valeur de  $1.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$  a été obtenue.

#### III.3.2.1 Phase de fusion

La méthode enthalpique a été utilisée dans le modèle numérique pour modéliser le changement de phase du matériau. La Figure 172 montre une comparaison entre l'évolution de la température à cœur du matériau obtenue expérimentalement et celle obtenue numériquement.

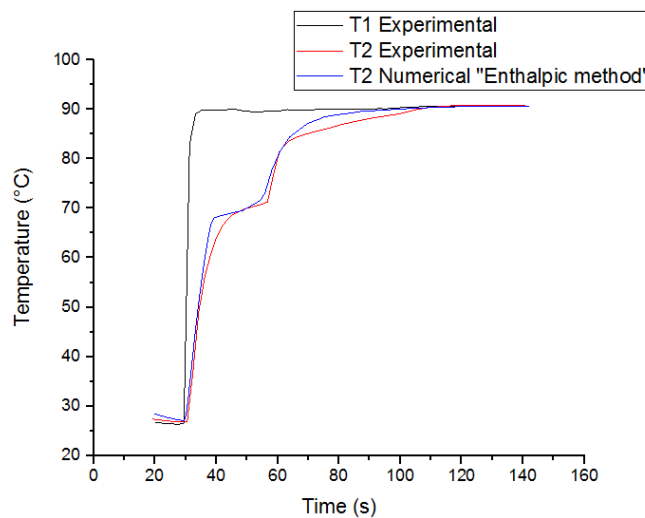


Figure 172 : Températures  $T_2$  obtenues expérimentalement et numériquement, par méthode enthalpique en phase de fusion

On remarque que les courbes montrent un assez bon accord. La température de début de fusion à  $69.9^\circ\text{C}$  obtenue expérimentalement est identique à celle obtenue numériquement. Le palier de fusion observé numériquement est proche de celui obtenu expérimentalement.

#### III.3.2.2 Phase de solidification

En phase de solidification, la méthode de cinétique de cristallisation a été utilisée. La Figure 173 montre une comparaison entre l'évolution de température à cœur du matériau composite obtenue expérimentalement et numériquement.

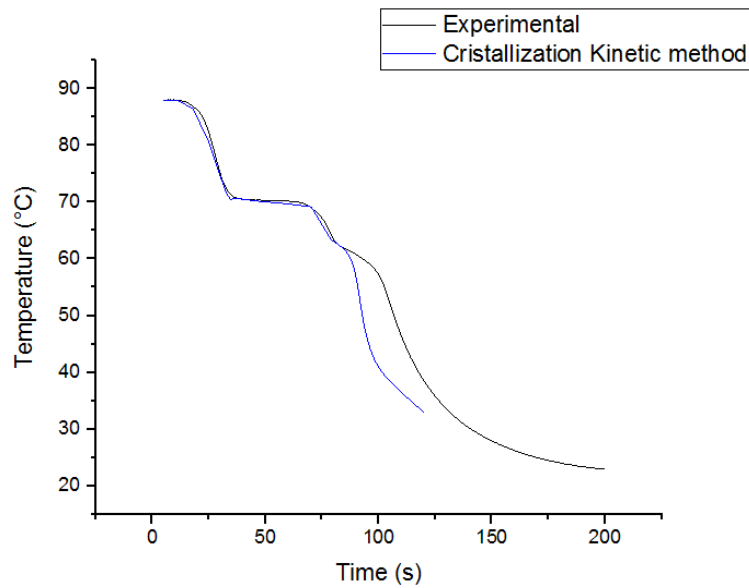


Figure 173 : Températures  $T_2$  obtenues expérimentalement et numériquement, par méthode de cinétique de cristallisation, en phase de solidification.

En comparant entre l'évolution de la température du matériau composite obtenu expérimentalement et numériquement, on remarque que l'enthalpie du premier pic est bien prise en compte. Cependant, l'enthalpie du deuxième pic ne semble pas être correctement prise en compte. Ceci est dû à la modélisation du coefficient de  $K_{Nakamura}$  du deuxième pic dans une plage de température limitée (Figure 174). En dehors de cette plage de température, les mesures expérimentales étaient impossibles en raison de la gamme de température (chapitre 2). Les valeurs sont alors mises à zéro en dehors du domaine de mesure, ce qui est responsable de l'évanescence du second pic dans la modélisation.

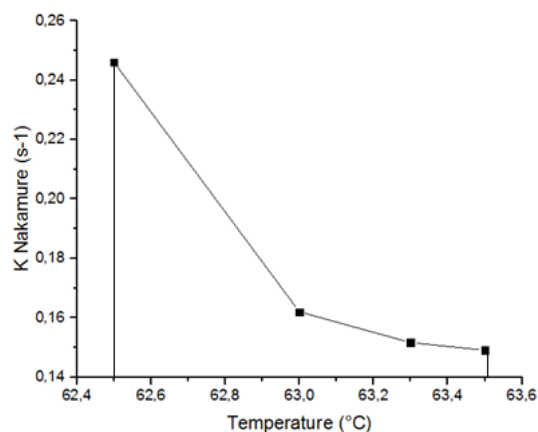


Figure 174 : Coefficient de  $K_{Nakamura}$  du deuxième pic en fonction de la température

Afin de remédier à ce problème, une identification « manuelle » des coefficients de  $K_{Nakamura}$  en fonction d'une plage de température plus importante a été tentée. Cette démarche est basée sur une extrapolation des coefficients de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température. En

effet, la température maximale de la fonction de cinétique de cristallisation en fonction de la température de la deuxième transformation est inconnue. Il s'agit donc, de l'estimer.

En se basant sur notre étude bibliographique, on sait que la courbe de l'évolution des fonctions de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température a une forme en cloche. Ceci a été justement obtenu pour la première transformation, où nous avons identifié une température maximale à 68.8°C (Figure 175). La Figure 176 montre l'emplacement de la température pour laquelle le coefficient de  $K_{Nakamura}$  est maximal pour la première transformation.

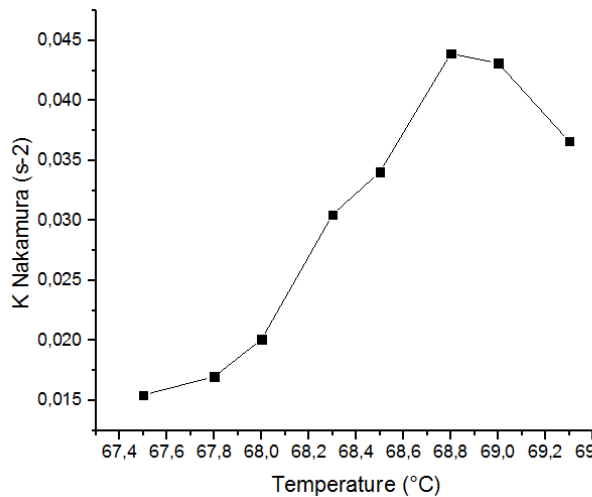


Figure 175 : Coefficient de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température de la première transformation

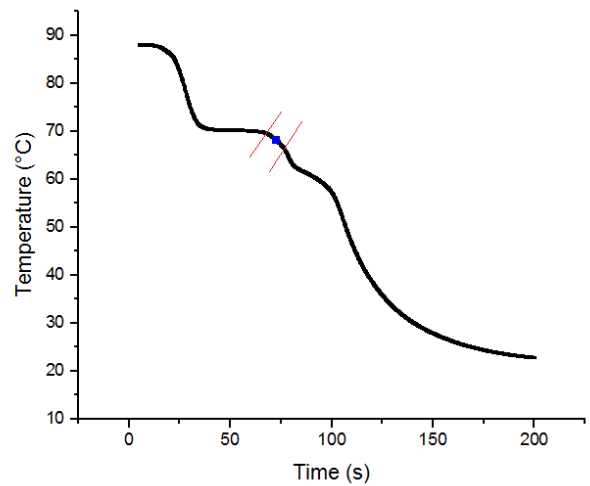


Figure 176 : Température  $T_2$  en fonction du temps

Le coefficient directeur de la courbe  $T_2(t)$  a été tracé dans l'objectif d'observer où se situe la température maximale de la première transformation, par rapport à la pente de la courbe (Figure 177)

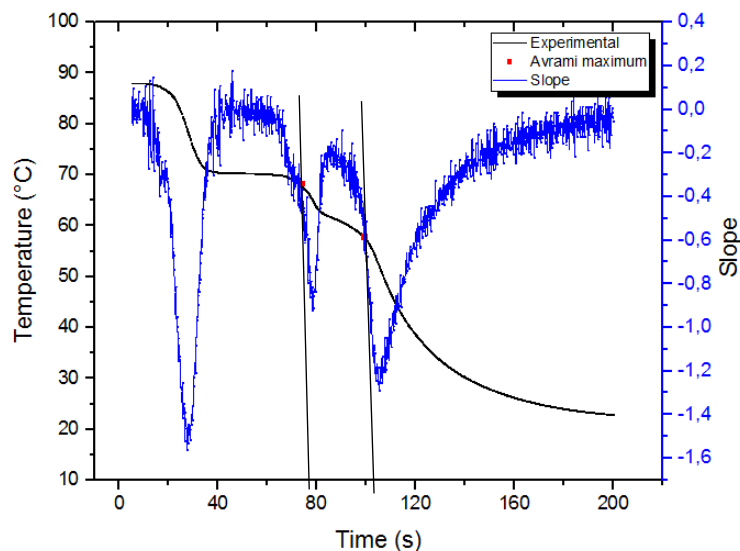


Figure 177 : Température  $T_2$  et coefficient directeur en fonction du temps

La Figure 177 montre que, pour la première transformation, la variation de la dérivée correspondant au point d'inflexion de la courbe, se produit lorsque la température maximale de cinétique de cristallisation (68.8°C) est atteinte.

Par analogie, la variation de la dérivée au niveau de la deuxième transformation est située à une température de 57.8°C. Nous avons décidé de fixer cette dernière comme température maximale de cinétique de cristallisation, puis d'extrapoler les valeurs de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température.

Cependant, plusieurs hypothèses ont été fixées. La fonction  $K_{Nakamura}$  est égale à zéro à 70°C correspondant à la température de fusion. C'est aussi le cas à 30°C correspondant à une température à laquelle la cristallisation est complète.

En reprenant les valeurs identifiées à l'aide de la DSC et les hypothèses fixées, une extrapolation entre 70°C et 57.8°C est réalisée sous forme d'un polynôme de troisième degré. A partir de la valeur obtenue par extrapolation à 57.8°C, une interpolation sous forme linéaire est réalisée entre 57.8°C et 30°C. L'évolution des coefficients de  $K_{Nakamura}$  extrapolés est ainsi présentée sur la Figure 178.

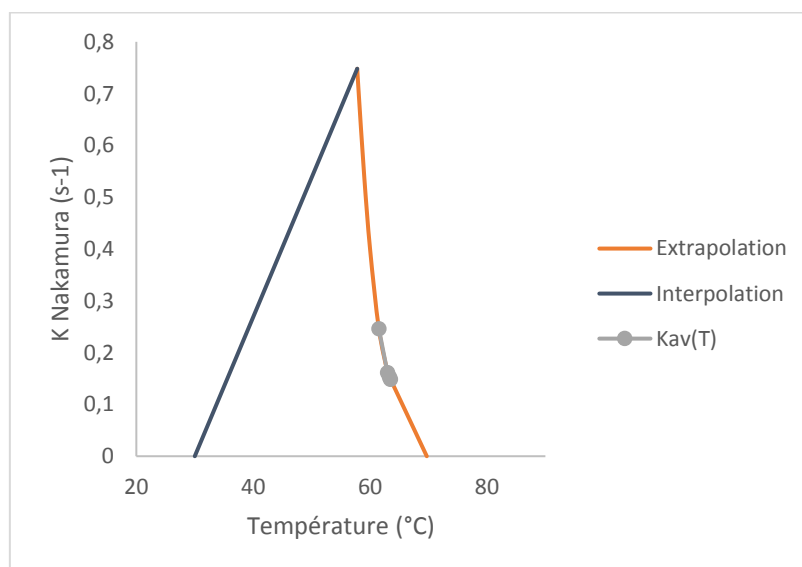


Figure 178 : Extrapolation et interpolation des valeurs de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température

L'évolution de la courbe de  $K_{Nakamura}$  extrapolée, obtenue en Figure 178 a été implémentée dans le modèle numérique sous Comsol Multiphysics, pour une seconde résolution.

Une comparaison des résultats expérimentaux et numériques est montrée sur la figure 33.

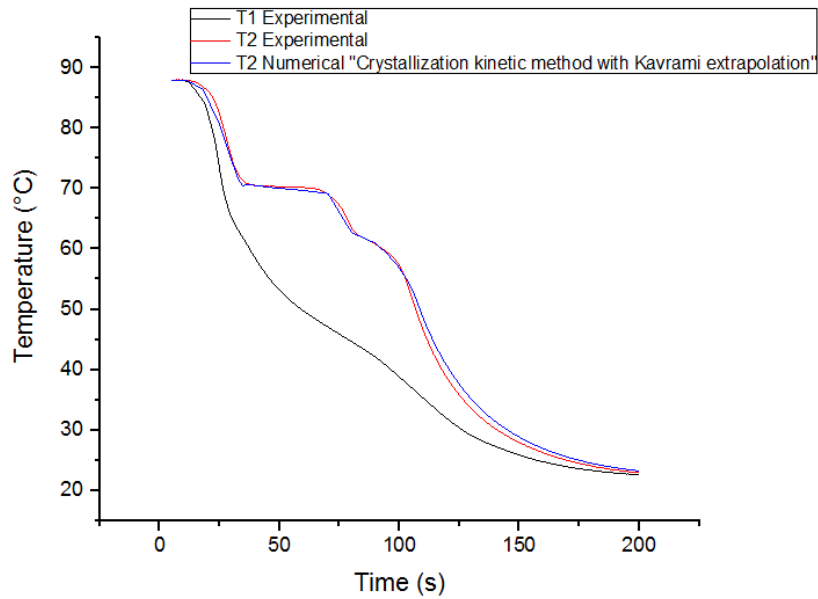


Figure 179 : Températures  $T_2$  obtenues expérimentalement et numériquement en utilisant la méthode de cinétique de cristallisation après correction du modèle de Nakamura

On remarque qu'en utilisant une extrapolation des valeurs de  $K_{\text{Nakamura}}$  dans une large plage de températures, les résultats montrent un bon accord. Cette technique d'extrapolation « manuelle » montre donc la faisabilité d'utiliser les mesures pour identifier la fonction de cinétique de cristallisation par méthode inverse, comme cela a été fait par Le Goff et al. [141] pour des polymères semi-cristallins.

### III.4 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour étudier le comportement thermique du matériau composite pendant le changement de phase.

Le premier dispositif a été conçu pour étudier une plaque de matériau composite, qui peut représenter l'élément unitaire d'un stock. Les propriétés thermo-physiques et de changement de phase du matériau composite ont tout d'abord été identifiées à l'aide d'une méthode inverse en phase solide et liquide.

Numériquement, le changement de phase a été étudié en utilisant trois formulations de conservation d'énergie : La méthode  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et une méthode introduisant la fonction de cinétique de cristallisation.

En phase de fusion, la méthode enthalpique a montré les résultats les meilleurs et en bonne concordance avec les résultats obtenus expérimentalement, en raison de la modélisation de l'enthalpie sous Comsol qui prend en compte toute l'énergie de changement de phase, sans présenter une perte d'enthalpie, comme observée pour la méthode du  $C_p$  apparent.

En phase de solidification, la méthode du  $C_p$  apparent a eu un problème de convergence dû à la modélisation du  $C_p$  sous Comsol. En utilisant la méthode enthalpique, le logiciel a convergé. Cependant, la méthode de cinétique de cristallisation a montré les meilleurs résultats.

Concernant la seconde géométrie s'agissant d'un petit cylindre de dimensions centimétriques, une étude de modélisation de changement de phase a été aussi réalisée, en utilisant le modèle enthalpique en phase de fusion, et le modèle de cinétique de cristallisation en phase de solidification.

En phase de fusion, le modèle a été validé en confrontant les résultats numériques et expérimentaux. En phase de solidification, la méthode de cinétique de cristallisation a montré une bonne représentation de l'enthalpie du premier pic, néanmoins l'enthalpie du deuxième pic n'a pas été prise totalement en compte. Ceci est dû à la modélisation de la fonction de cinétique de cristallisation de la deuxième transformation dans une plage de température restreinte.

Pour pallier ce problème, une identification « manuelle » de la fonction de cinétique de cristallisation a été réalisée. Les résultats ont alors montré un très bon accord. Ceci a montré la faisabilité d'utiliser les mesures pour identifier la fonction de cinétique de cristallisation par méthode inverse.





**IV. Etude numérique et expérimentale d'un échangeur stockeur composé de plaques en matériau composite**

## IV.1 Introduction

Ce chapitre vise à présenter une modélisation numérique d'un échangeur-stockeur tubulaire et de la valider expérimentalement. Cet échangeur-stockeur est composé d'un réseau de plaques de matériau composite GNE-MCP traversé par un faisceau de tubes. Le fluide caloporteur traverse orthogonalement un réseau de plaques dans lequel les transferts dans le plan des plaques sont privilégiés (Figure 180).

Les propriétés thermiques du matériau ont été étudiées dans les chapitres 2 et 3, et sont utilisés dans cette partie.

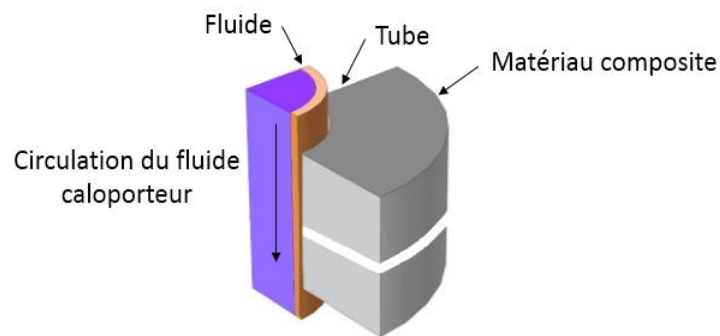


Figure 180 : Schéma représentatif de l'échangeur-stockeur

Un modèle numérique a été développé pour étudier le transfert thermique du matériau composite dans l'échangeur-stockeur, pendant les phases de stockage et déstockage (fusion/solidification).

Le modèle est constitué d'une simulation numérique 2D par éléments finis avec Comsol, complétée dans la troisième dimension par une routine sous Matlab couplant les différentes tranches constituées par les plaques élémentaires.

Le changement de phase a été analysé en utilisant, les trois formulations : la méthode du  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et la méthode introduisant la cinétique de cristallisation. Dans un premier temps, cette dernière est réalisée en utilisant la cinétique de cristallisation du pic majoritaire réalisée à l'aide de la théorie d'Ozawa. Dans un second temps, les deux pics exothermiques sont pris en compte, en utilisant la théorie d'Avrami. Les trois modèles sont comparés et confrontés aux résultats expérimentaux.

## IV.2 Etude expérimentale

### IV.2.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un thermorégulateur, d'un système de refroidissement, et d'un module de stockage contenant le matériau composite (Figure 181). Ce dispositif a été fabriqué au cours de la thèse de Kevin Merlin [1].

Le module de stockage est un échangeur tubulaire contenant cinq tubes de cuivre de diamètres 12 mm, dans lesquels circule un fluide caloporteur (eau), traversant

orthogonalement 20 plaques de matériaux composites, de dimensions 100x100x20mm (Figure 182).

Pour cet échangeur, 1,3 kg de paraffine RT70HC a été utilisée pour la fabrication des plaques. Le matériau composite GNE-MCP est constitué d'une fraction massique de GNE de 20% pour 80% de paraffine RT70 HC de RUBITHERM.

L'emmanchement des tubes a été réalisé en force, après avoir préalablement percé les plaques de matériau GNE-MCP à l'aide d'une machine-outil, à un diamètre légèrement inférieur, afin d'assurer un bon contact. Pour anticiper la dilatation thermique du matériau composite, les plaques sont espacées de quelques millimètres dans le sens de l'épaisseur des plaques.

L'espacement entre les tubes dans les plaques, a été dimensionné de manière à permettre de faire fondre la totalité du matériau pendant un temps assez court, de l'ordre de 3 minutes.

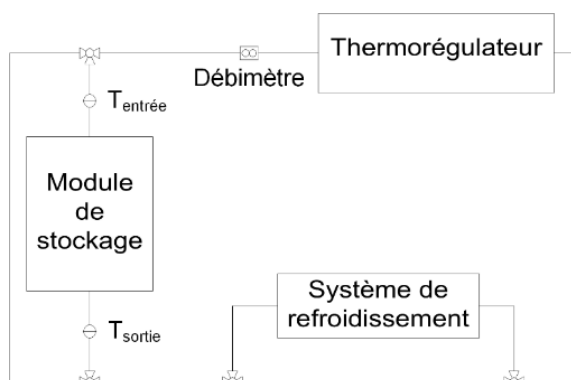


Figure 181 : Schéma du montage expérimental.



Figure 182 : Photo de l'échangeur contenant les plaques de matériau composite traversées par cinq tubes.

Le système est muni d'un by-pass qui est utilisé pour faire circuler le fluide caloporteur, sans passer par l'échangeur-stockeur. Ceci permet de chauffer le fluide avant de passer à travers l'échangeur contenant le MCP encore froid (stockage d'énergie) ou inversement (restitution d'énergie).

#### IV.2.2 Instrumentation

La distribution de température dans le matériau composite, a été étudiée au moyen de six thermocouples de type K placés dans le stock. Ces derniers sont positionnés à cœur de différentes plaques de matériau composite, suivant l'écoulement du fluide (Figure 183) et représentent une incertitude de mesure  $\pm 0,1K$  dans la gamme de température étudiée. Ceci a été effectué pour étudier le gradient de température suivant la hauteur de l'échangeur. Ils sont positionnés, en position 2 (Figure 184).

Deux sondes de PT100 sont utilisées à l'entrée et la sortie de l'échangeur pour mesurer l'évolution de température du fluide caloporteur traversant les plaques.

Le débit du fluide caloporteur est mesuré par un débitmètre de type Coriolis.

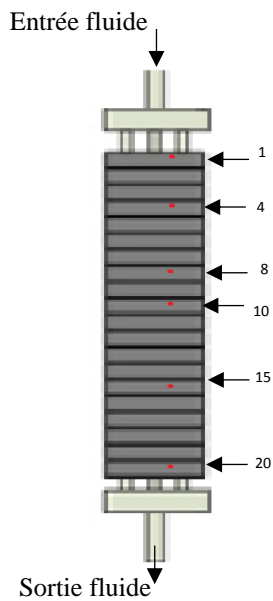


Figure 183 : Position des thermocouples dans les plaques, suivant la hauteur du stockage.

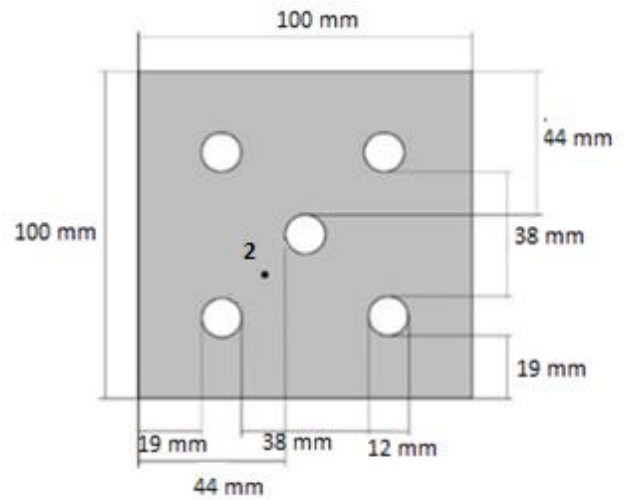


Figure 184 : Schéma d'une plaque de matériau composite traversée par cinq tubes.

### IV.3 Simulation numérique

Une modélisation 2D d'un motif élémentaire de chaque plaque de matériau composite a été réalisée sous Comsol Multiphysics®. Ces plaques ont été associées entre elles par un couplage et reliées par l'intermédiaire du circuit fluide, grâce à une routine développée sous Matlab. Cette dernière effectue un bilan thermique dans le fluide par tranche correspondant aux plaques.

#### IV.3.1 Modèle numérique

##### IV.3.1.1 Conditions aux limites

Un motif élémentaire 2D dans le plan d'une plaque de matériau composite développé sous Comsol est montré en Figure 185. Ce motif élémentaire présente le quart d'une plaque de matériau composite dans le stock.

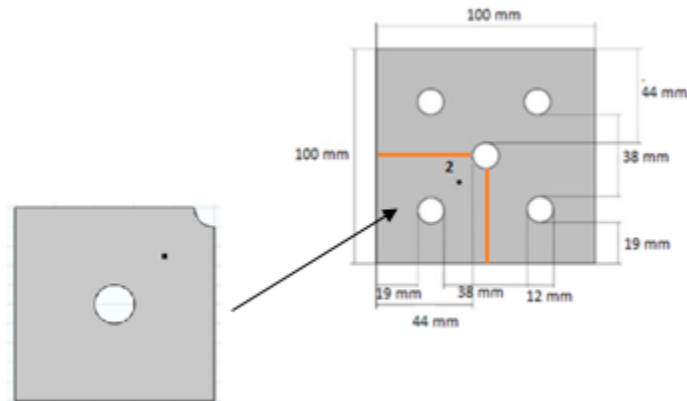


Figure 185 : Image du motif élémentaire d'une plaque de matériau composite.

Les conditions aux limites imposées dans le modèle numérique (Figure 186), sont présentées ci-dessous :

- Une condition de symétrie est imposée pour tenir compte de la plaque entière.
- Un coefficient d'échange convectif entre le matériau composite et l'air ambiant de la pièce, de  $h_{\text{conv}} = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , associé à une température ambiante de  $23^\circ\text{C}$  sont imposés sur les bords extérieur de la plaque.
- Une température moyenne du fluide caloporteur traversant la plaque, est imposée au niveau des trous. Cette température est issue d'un calcul réalisé dans Matlab
- Un coefficient d'échange équivalent est aussi imposé au niveau des trous. Ce dernier, est constitué de trois résistances thermiques :
  - La résistance thermique du fluide caloporteur.
  - La résistance thermique de la paroi du tube.
  - La résistance thermique de contact entre le tube en cuivre et le matériau composite.

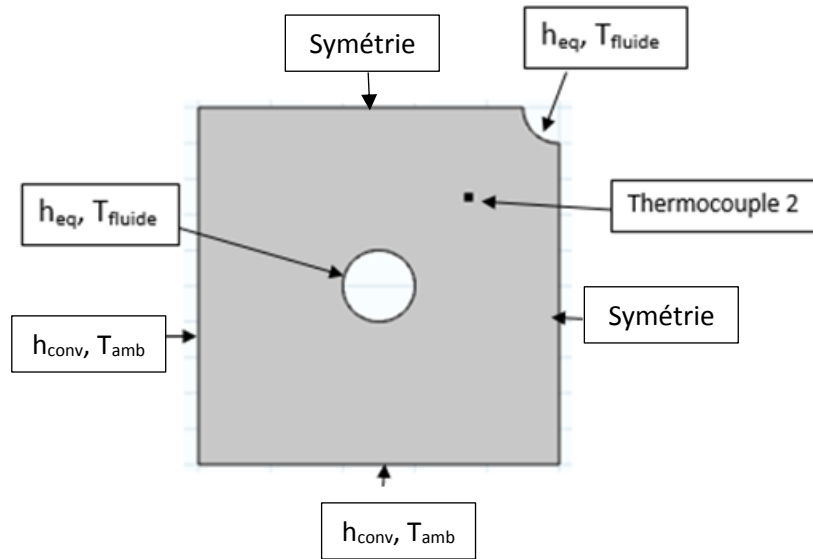


Figure 186 : Modèle numérique 2D d'un motif élémentaire d'une plaque de matériau composite

Le coefficient d'échange équivalent  $h_{eq}$  est calculé par la somme des trois résistances thermiques:

$$\frac{1}{h_{eq} \cdot S} = R_g = R_f + R_{tube} + R_{tc} \quad \text{Équation 74}$$

avec  $R_g$  la résistance thermique globale entre le fluide et le matériau.  $R_f$ ,  $R_{tube}$  et  $R_{tc}$  sont respectivement les résistances thermiques du fluide, de la paroi du tube et de la résistance thermique de contact entre le matériau composite et le tube.  $S$  est la surface d'échange entre le fluide et la plaque.

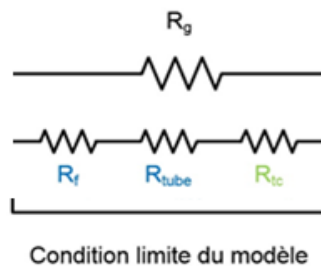


Figure 187 : Schéma des résistances thermiques en série

La résistance thermique de la paroi du tube en cuivre a été calculée à partir de la conductivité thermique du cuivre, et l'épaisseur du tube. Une valeur de  $4,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  a été retenue. La résistance thermique de contact entre le tube en cuivre et le matériau composite, a été déterminée dans le chapitre 3. Les valeurs sont présentées dans le paragraphe IV.3.2.4.

Enfin, la résistance thermique du fluide caloporteur a été évaluée à partir du coefficient d'échange convectif du fluide. Ce dernier est calculé par la corrélation de Colburn :

$$Nu = 0.023 \times Re^{0.8} \times Pr^n \quad \text{Équation 75}$$

avec  $Nu$  le nombre de Nusselt,  $Re$  le nombre de Reynolds,  $Pr$  le nombre de Prandtl, et  $n = 0,4$  en cas de l'échauffement du fluide et  $n = 0,3$  en refroidissement du fluide [142].

Cette expression n'est valable que si  $Re > 10\ 000$ .

$$Re = \frac{\rho(t) \times V(t) \times D}{\mu(t)} \quad \text{Équation 76}$$

avec,  $\rho$  la masse volumique du fluide caloporteur ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $V$  la vitesse du fluide caloporteur ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $D$  le diamètre intérieur du tube (m),  $\mu$  la viscosité dynamique de l'eau ( $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Avec les propriétés thermiques du fluide (eau) ont été calculées en fonction des températures expérimentales à chaque instant, un nombre de Reynolds de l'ordre de 10 000 a été trouvé, correspondant à un régime turbulent. La corrélation de Colburn a donc été utilisée.

Le coefficient d'échange du fluide caloporteur a été calculé par l'équation suivante :

$$h(t) = \frac{Nu(t) \times \lambda}{D} \quad \text{Équation 77}$$

avec  $\lambda$ , la conductivité thermique du fluide caloporteur ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $D$  le diamètre intérieur du tube (m) et  $Nu(t)$  le nombre de Nusselt.

### IV.3.1.2 Modèle et équations à résoudre

Le modèle numérique 2D du motif élémentaire, permet de reproduire les conditions réelles du stock et de modéliser le changement de phase du matériau. Rappelons encore une fois que cette dernière est réalisée en utilisant les trois formulations. La méthode du  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et la méthode de cinétique de cristallisation.

Les équations d'énergie sont résolues dans un plan 2D x-y à l'aide des méthodes des éléments finis sous Comsol Multiphysics®. Chaque plaque est supposée être isotherme dans la direction z, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de gradient de température dans l'épaisseur de la plaque. Les plaques sont associées à un modèle analytique pour coupler les plaques dans la direction du fluide caloporteur sous Matlab®.

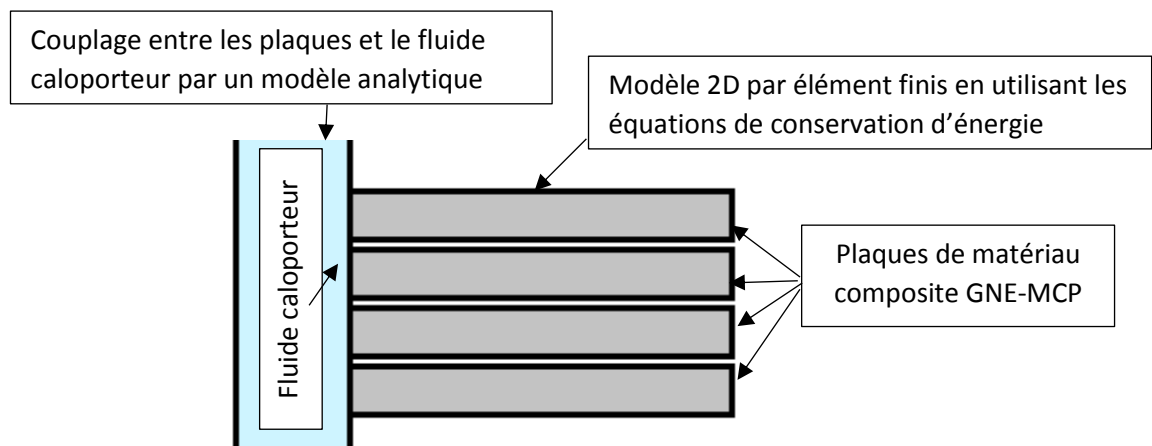


Figure 188 : Schéma descriptif de la méthode de modélisation numérique

On rappelle les équations d'énergie utilisées pour chaque formulation. Ces équations sont mieux détaillées dans le chapitre 3 :

- Méthode du  $C_p$  apparent : consiste à prendre en compte l'absorption ou la restitution de la chaleur latente par l'augmentation du  $C_p$  apparent.

$$\rho(T).C_{p \text{ apparent}}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T). \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Équation 78}$$

- Méthode enthalpique : consiste à prendre en compte l'enthalpie du matériau qui représente l'énergie totale par unité de masse dans tout le domaine étudié.

$$\rho(T). \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T). \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{Équation 79}$$

- Méthode de cinétique de cristallisation : consiste à prendre en compte le terme source de chaleur par unité de masse, qui inclut la chaleur latente de cristallisation.

Au cours de cette dernière méthode, deux cas d'études ont été effectués.

Le premier cas, consiste à considérer uniquement la cinétique de cristallisation du pic majoritaire (celui du premier pic). A noter que, l'enthalpie totale des deux pics exothermiques a été reportée à celle du premier pic. Ceci permet de prendre en compte la chaleur latente totale dans le modèle numérique.

Le modèle de Nakamura a été utilisé pour prendre en compte l'évolution de cinétique de cristallisation en fonction de la température. Ceci a été étudié dans le chapitre 2.

L'équation de conservation d'énergie est :

$$\rho(T, \alpha).C_p(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha). \Delta H_T \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Équation 80}$$

avec :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \times K_{Nak}(T) \times (1 - \alpha) \times \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Équation 81}$$

Le second cas, consiste à considérer la cinétique de cristallisation des deux pics exothermiques, en prenant en compte pour chaque transformation, la variation d'enthalpie totale, et de l'évolution de la fonction cinétique de cristallisation, en utilisant le modèle de Nakamura. Ce dernier consiste à étudier la cinétique de cristallisation des deux pics séparément, à vitesse de refroidissement quelconque.

L'équation de conservation d'énergie est :

$$\rho(T, \alpha).C_p(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T, \alpha). \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha). \Delta H_T \left( \omega_1 \frac{d\alpha_1}{dt} + \omega_2 \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \quad \text{Équation 82}$$

avec :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \times K_{Nak}(T) \times (1 - \alpha) \times \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Équation 83}$$



$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad \text{Équation 84}$$

$$\omega_1 = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 85}$$

$$\omega_2 = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_T} \quad \text{Équation 86}$$

avec  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon,  $C_p$  la capacité thermique massique de la RT70 HC,  $\Delta H_T$  l'enthalpie globale,  $\Delta H_1$  l'enthalpie associée à la première cristallisation,  $\Delta H_2$  l'enthalpie de la deuxième réaction de cristallisation,  $\omega_1$  le rapport d'enthalpie du premier pic par rapport à l'enthalpie totale, et  $\omega_2$  le rapport d'enthalpie du deuxième pic par rapport à l'enthalpie totale.  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont respectivement la fraction transformée du premier pic et du deuxième pic.  $K_{\text{Nakamura}}$  est le coefficient de cinétique de cristallisation développé par la théorie de Nakamura.  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement l'exposant d'Avrami pour la première transformation et la deuxième transformation.

### IV.3.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du matériau composite identifiées dans les chapitres précédents (2 et 3), ont été utilisées dans cette partie afin de modéliser le changement de phase du matériau.

A noter que le dispositif expérimental permet un chauffage et refroidissement avec une vitesse de  $15 \text{ K.min}^{-1}$ .

Les propriétés thermiques mesurées avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement sont utilisées dans le modèle numérique, tel que l'enthalpie et la capacité thermique apparente.

Les propriétés thermiques du cuivre (conductivité thermique, masse volumique et capacité calorifique) ont été aussi implémentées dans le modèle numérique.

Les propriétés thermo-physiques du matériau composite suivantes sont introduites dans le modèle numérique :

- La masse volumique : Une valeur de  $878 \text{ kg.m}^{-3}$  a été obtenue.
- La capacité thermique massique
- L'enthalpie
- La conductivité thermique
- Les résistances thermiques
- La cinétique de cristallisation

### IV.3.2.1 Capacité thermique massique

L'évolution de la capacité thermique apparente en fonction de la température, obtenue en DSC, pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de  $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , en phase de fusion et de solidification de la paraffine sont présentées respectivement sur les Figure 189 et Figure 190. Ces grandeurs ont été introduites sous Comsol par morceau, sous forme de polynômes.

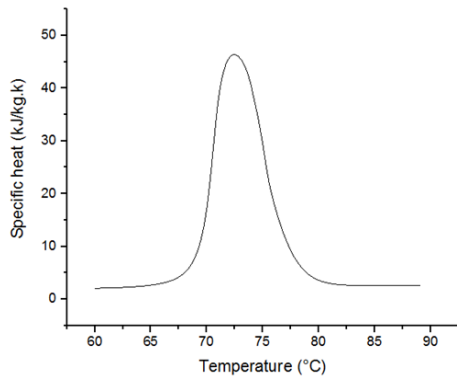


Figure 189 :  $C_p$  apparent en fonction de la température en phase de fusion

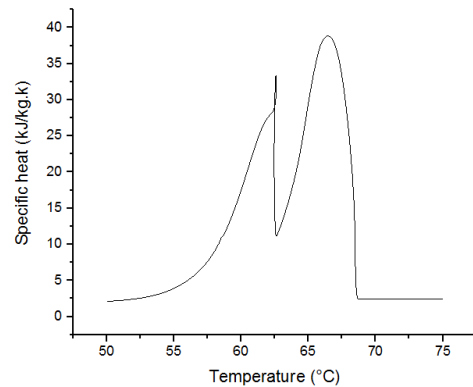


Figure 190 :  $C_p$  apparent en fonction de la température en phase de solidification

L'évolution de la capacité thermique du graphite naturel expansé en fonction de la température a été aussi introduite sous Comsol Multiphysics, sous forme d'une équation de courbe de tendance.

Celles-ci ont été implémentées afin de déterminer la capacité thermique massique du matériau composite GNE-MCP, par une loi de mélange.

### IV.3.2.2 Enthalpie du matériau

L'évolution de l'enthalpie en fonction de la température en phase de fusion et de solidification a été mesurée dans le chapitre 2. Celle-ci a été obtenue à l'aide des résultats de la capacité thermique apparente calculée à l'aide des résultats de DSC. En effet, l'intégration de la capacité thermique massique apparente permet d'obtenir l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température (Figure 191).

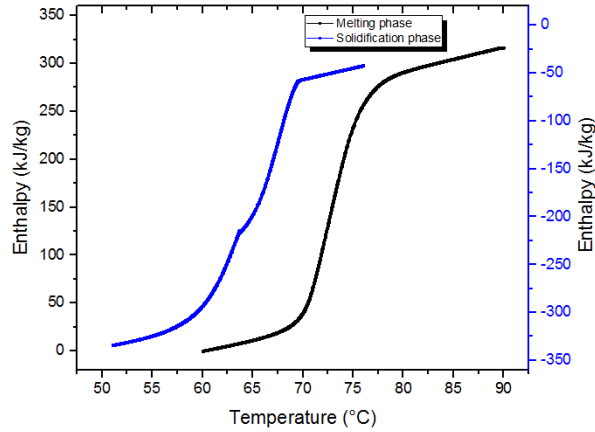


Figure 191 : Enthalpie de la RT70 HC en fonction de la température

L'enthalpie du matériau composite a été obtenue à partir du  $C_p$  du matériau composite GNE-MCP, en utilisant une loi de mélange.

#### IV.3.2.3 Conductivité thermique

Les valeurs de conductivité thermique plane, pendant la phase solide et liquide, ont été mesurées à l'aide du dispositif expérimental développé dans le chapitre 3, et confirmées par le dispositif de plaque chaude gardée.

Les valeurs de conductivités thermiques transverse, pendant la phase solide et liquide du matériau, ont été identifiées à l'aide du dispositif de plaque chaude gardée (chapitre 2).

Les résultats de conductivité thermique plane et transverse en phase solide et liquide, obtenus sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Conductivité thermique plane et transverse, en phase solide et liquide

	Phase solide	Phase liquide
<b>Conductivité thermique plane [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	20.1	20.9
<b>Conductivité thermique transverse [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	6.2	6.4

A noter que pendant le changement de phase, le logiciel Comsol prend en compte la conductivité thermique obtenue en phase liquide.

#### IV.3.2.4 Résistance thermique de contact entre le tube en cuivre et le matériau composite

La résistance thermique de contact entre un élément chauffant (pièce de cuivre) et le matériau composite a été mesurée à l'aide d'une méthode inverse (chapitre 3).

Les valeurs de résistances thermiques de contact ont été calculées en phase solide et liquide du matériau composite. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Résistances thermiques de contact obtenues à l'aide d'une méthode inverse

	Phase solide	Phase liquide
Résistance thermique de contact [ $m^2.K.W^{-1}$ ]	$1.3 \times 10^{-4}$	$9.4 \times 10^{-5}$

#### IV.3.2.5 Fonction de cinétique de cristallisation

Pour prendre en compte l'évolution de la cinétique de cristallisation en fonction de la température dans le modèle numérique, la théorie de Nakamura a été utilisée (chapitre 2).

Dans cette partie, deux cas d'études ont été analysés :

- Dans le premier cas, l'évolution des coefficients de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température seulement pour le pic majoritaire a été prise en compte (chapitre 2).
- Dans le deuxième cas, l'évolution des coefficients de  $K_{Nakamura}$  en fonction de la température pour la première et la seconde transformation est prise en compte (chapitre 2). A noter que pour la deuxième transformation, l'évolution de la fonction de cinétique de cristallisation extrapolée est celle qui est prise en compte (chapitre 3).

#### IV.3.3 Algorithme de calcul

Cette partie vise à illustrer l'algorithme de résolution du modèle numérique. Ceci prend en compte le couplage entre la simulation 2D par éléments finis réalisée sous Comsol et le lien effectué par méthode analytique en utilisant une routine sous Matlab.

La Figure 192 montre un schéma descriptif du modèle.

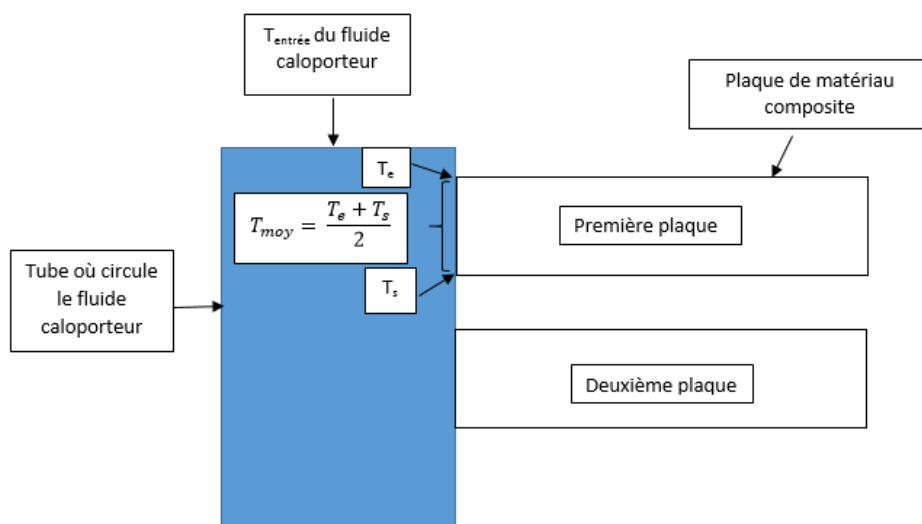


Figure 192 : Schéma représentant les plaques de MCP-GNE et le tube dans lequel circule le fluide caloporteur

Pour évaluer le flux de chaleur traversant les plaques de matériau composite, il faut déterminer la température moyenne du fluide vis-à-vis de chaque plaque. Il s'agit donc, d'identifier la température d'entrée et de sortie du fluide caloporteur sur l'épaisseur d'une plaque.

L'algorithme est organisé suivant sept étapes.

### **Etape 1 : Estimation de la température moyenne du fluide caloporteur à imposer sur la tranche de la plaque**

Pour la première itération, la température d'entrée  $T_e$  du fluide caloporteur dans le stock est la température moyenne  $T_{moy}$  du fluide caloporteur suivant l'épaisseur de la première plaque K.

$$T_{moy(t)} = T_e(t) \quad \text{Équation 87}$$

Dans les itérations suivantes la température moyenne du fluide caloporteur est calculée comme suit :

$$T_{moyenne} = \frac{T_{entrée\ du\ fluide\ caloporteur} + T_{sortie\ du\ fluide\ caloporteur}}{2} \quad \text{Équation 88}$$

### **Etape 2 : Calcul par éléments finis de la distribution de la température dans le matériau composite**

La température moyenne estimée, associée au coefficient d'échange équivalent  $h_{eq}$ , sont introduits dans Comsol comme condition aux limites. Puis, la distribution de température dans la plaque est calculée par éléments finis.

### **Etape 3 : Calcul du flux de chaleur moyen dans le matériau composite**

Le flux de chaleur sortant de la plaque du matériau composite (K), est calculé par Comsol Multiphysics.

### **Etape 4 : Calcul de la température de sortie du fluide caloporteur dans la plaque par bilan énergétique**

Par conservation d'énergie, le flux de chaleur cédé par le fluide caloporteur est égal celui qui est absorbé par le matériau composite  $\Phi(t)$ . Ainsi, la température de sortie  $T_s$  du fluide caloporteur pour la première plaque K, est déterminée par :

$$T_s = \frac{\Phi(t)_{Numérique}}{\dot{m} \times C_p} + T_{entrée\ du\ fluide\ caloporteur} \quad \text{Équation 89}$$

avec  $\dot{m}$  et  $C_p$  sont respectivement le débit massique et la capacité thermique massique du fluide caloporteur, et  $\Phi(t)_{Numérique}$  le flux de chaleur absorbé par le matériau composite, obtenu numériquement sous comsol.

### **Etape 5 : Ajustement de la température moyenne du fluide caloporteur**

A partir du calcul de la température de sortie et d'entrée du fluide caloporteur sur une tranche correspondant à l'épaisseur de la plaque, une nouvelle température moyenne du fluide est

calculée  $T_{moy}(J+1)$  sous Matlab (Équation 88). Cette étape correspond à la fin de la première itération (J).

#### **Etape 6 : Ajustement de la température de sortie du fluide caloporteur dans la plaque**

Au cours de l'itération suivante (J+1), le flux de chaleur moyen est recalculé à nouveau en prenant en compte la nouvelle température moyenne identifiée en étape 5. Ensuite, la température de sortie est ré identifiée en utilisant la formule indiquée en étape 4. A partir de cette dernière, la température moyenne est calculée pour l'itération suivante (J+2).

#### **Etape 7 : Vérification de la convergence**

Les itérations cessent lorsque l'écart de températures moyennes entre deux itérations est jugé faible.

Un critère nommé C est fixé, correspondant à l'écart quadratique entre les températures moyennes de deux itérations :

$$C(j) = (T_{moy}(j+1, K) - T_{moy}(j, K))^2 \quad \text{Équation 90}$$

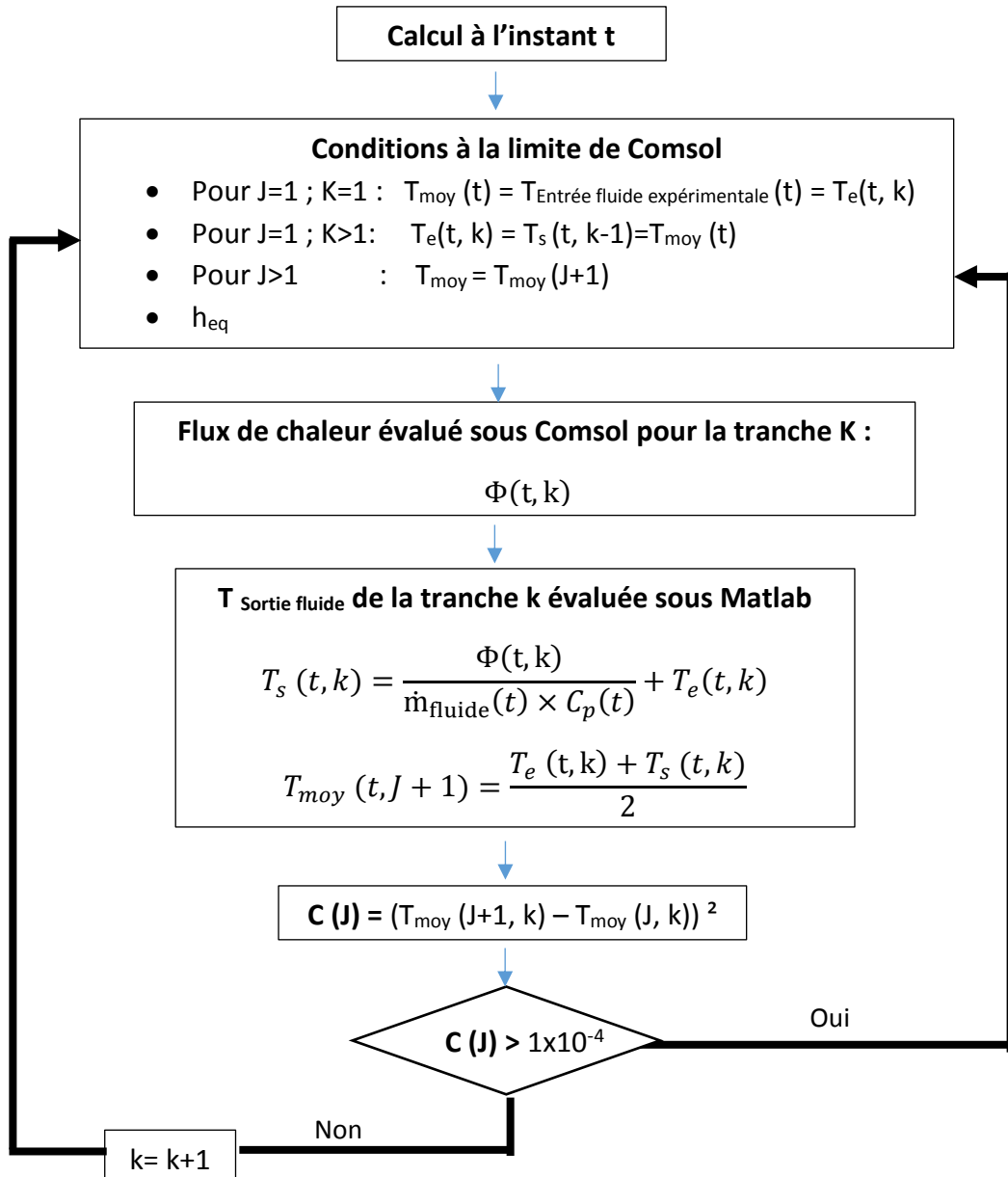
Le critère est tel que:

- Si  $C > 1.10^{-4}$  : une nouvelle itération est réalisée - Retour à étape 2.
- Si  $C < 1.10^{-4}$  : le calcul pour la plaque de la tranche suivante (k+1) peut démarrer avec un retour à l'étape 1.

Lorsque le calcul a été réalisé pour toutes les plaques, le calcul progresse d'un pas de temps avec la prise en compte de la nouvelle condition d'entrée du fluide à la plaque 1.

Le logigramme est présenté ci-dessous pour un pas de temps, où J représente le numéro d'itération, k le numéro des plaques,  $T_{moy}(t)$  le champ moyen de température suivant l'épaisseur de la plaque,  $T_e(t)$  la température entrée du fluide caloporteur,  $T_s(t)$  la température de sortie du fluide caloporteur,  $h_{eq}$  le coefficient d'échange équivalent entre le fluide et le matériaux composite,  $\dot{m}_{fluide}(t)$ , le débit du fluide caloporteur ajusté à chaque pas de temps,  $C_p(t)$ , la capacité thermique massique du fluide caloporteur.

Les propriétés thermiques du fluide caloporteur ont été calculées en fonction des températures expérimentales à chaque instant



#### IV.3.4 Vérification du caractère conservatif du modèle numérique

Une vérification de la conservation d'énergie dans le modèle numérique a été effectuée. Pour cela, la variation d'enthalpie dans le temps de l'ensemble des plaques a été calculée par Comsol. Cette valeur a été comparée à l'énergie absorbée ou cédée par le fluide caloporteur, traversant le matériau composite. Une différence inférieure à 0.1% entre ces deux valeurs a été relevée. Cette valeur est assez faible. Donc le modèle assure la conservation d'énergie.

## IV.4 Comparaison calcul-essais

### IV.4.1 Variation de température expérimentale au sein du stock - données expérimentales

L'évolution des températures expérimentales à l'emplacement du thermocouple 2 placés suivant la hauteur de l'échangeur est présentée en Figure 193 et Figure 194.

L'échangeur a préalablement été maintenu à une température initiale de 59°C (sous sa température de fusion), puis une augmentation de la température d'entrée du fluide de 15K est imposée.

L'évolution de la température, ainsi que le débit ont été enregistrées avec un pas de temps de 0,1 seconde.

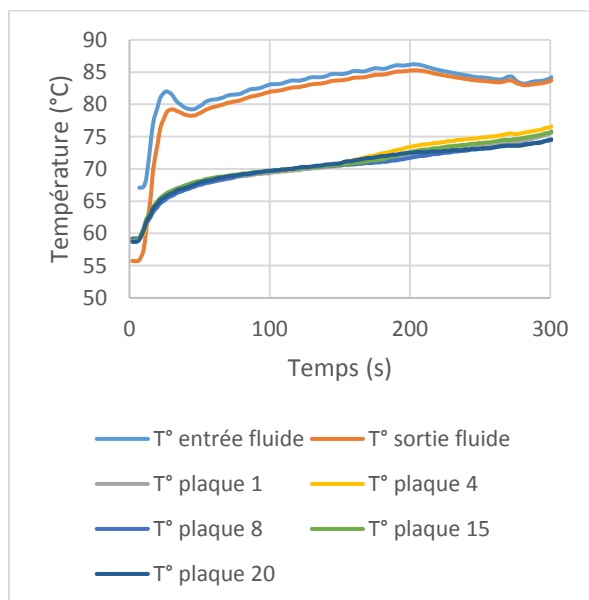


Figure 193 : Températures suivant la hauteur de l'échangeur en phase de fusion.

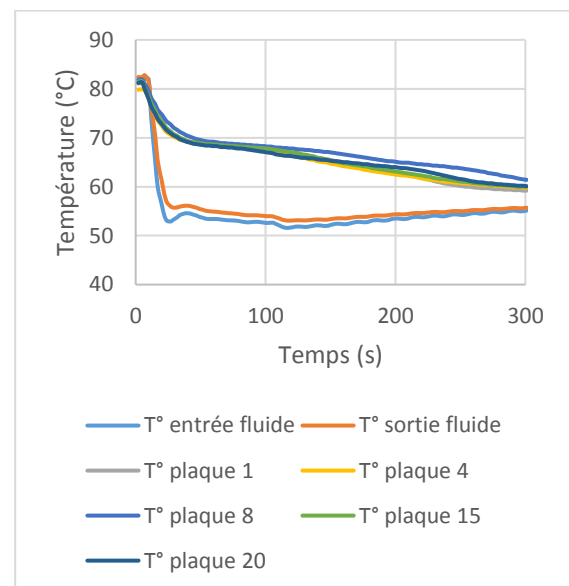


Figure 194 : Températures suivant la hauteur de l'échangeur en phase de solidification.

Au démarrage, on remarque un comportement particulier du fluide caloporteur, avec une grande différence entre les températures entrée et sortie dans l'échangeur stockeur. Ceci peut s'expliquer par la période transitoire d'évacuation d'eau restante dans la conduite suite aux essais réalisés précédemment. Ceci n'est pas pris en compte dans la simulation

On remarque que l'évolution des températures relevées à différentes hauteurs sont très proches, en particulier pendant la phase de chaleur latente, jusqu'à 150 s.



#### IV.4.2 Comparaison entre les puissances thermiques calculées et mesurées

L'évolution de la puissance thermique délivrée par le fluide caloporteur est calculée par la formule suivante :

$$\Phi(t)_{\text{expérimental}} = \dot{m}_{\text{fluide}}(t) \times C_{p\text{fluide}}(t) \times \Delta T_{\text{entrée/sortie}}(t) \quad \text{Équation 91}$$

avec  $\Delta T_{\text{entrée/sortie}}$  la différence de température du fluide caloporteur entre l'entrée et la sortie du démonstrateur.  $C_{p\text{fluide}}(t)$  et  $\dot{m}_{\text{fluide}}(t)$  sont respectivement la capacité thermique massique et le débit massique du fluide.

Le flux de chaleur du fluide caloporteur vers le matériau composite a été calculé numériquement sous Comsol par éléments finis.

Une comparaison entre le flux de chaleur mesuré expérimentalement et calculé numériquement en utilisant les trois formulations de conservations d'énergie est réalisée en phase de fusion (Figure 195) et de solidification (Figure 196).

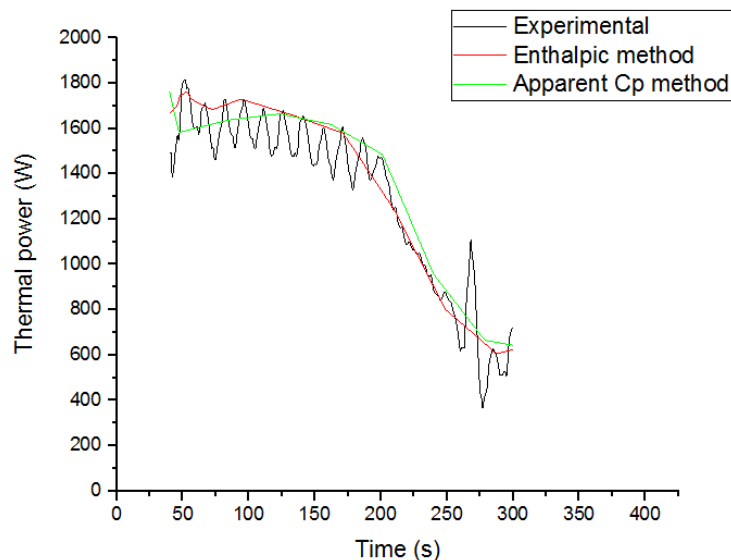


Figure 195 : Puissance thermique en fonction du temps pour un échangeur à plaques calculée et mesurée, en phase de fusion

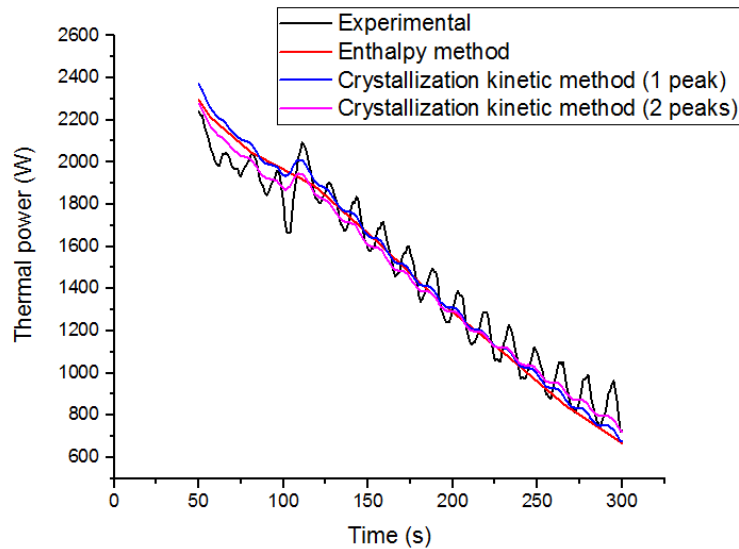


Figure 196 : Puissance thermique en fonction du temps pour un échangeur à plaques calculée et mesurée, en phase de solidification

On constate que les courbes montrent une allure semblable et donnent des valeurs du même ordre de grandeur.

En comparant entre les différentes formulations de conservation d'énergie, on remarque que les résultats sont quasi-équivalents.

Comme attendu, en phase de solidification, la méthode du  $C_p$  apparent a présenté une difficulté lors de la modélisation de la fonction du  $C_p$  dans la plage de température où a lieu le changement de phase. En effet, le logiciel n'a pas pu converger, en raison de la présence des deux pics très abrupts de la capacité thermique massique apparente.

On observe, des oscillations de la puissance obtenue expérimentalement. Celles-ci sont dues à un déphasage entre les oscillations de la température en entrée et en sortie du fluide caloporteur, les capteurs étant espacés de la longueur de l'échangeur. Les oscillations de température à l'entrée sont causées par une régulation de température par le thermorégulateur imparfaite.

Numériquement, on considère que toutes les plaques changent de température en même temps. Le temps de transit du fluide dans l'échangeur n'est pas pris en compte entre la première et la dernière plaque. Une amélioration très simple à implémenter au modèle consisterait à prendre en compte ce décalage en incrémentant le pas de temps entre chaque plaque. On verrait alors apparaître une oscillation dans le calcul de puissance.

### IV.4.3 Comparaison des températures dans le stock

Une comparaison entre les températures issues des valeurs expérimentales et obtenues par le calcul numérique, dans la quinzième plaque dans le l'échangeur-stockeur a été réalisée, en phase de fusion et de solidification.

#### IV.4.3.1 Phase de fusion

Le matériau composite est initialement à une température de 58°C. Ensuite, un échelon de température de 15K est imposé.

La Figure 197, montre une comparaison entre la température expérimentale du matériau composite dans la 15<sup>ème</sup> plaque, et celle obtenue numériquement en utilisant la méthode du  $C_p$  apparent et la méthode enthalpique.

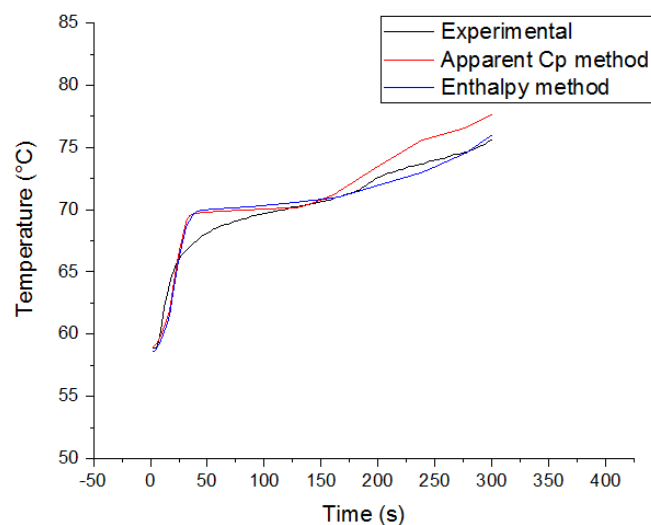


Figure 197 : Températures dans la 15<sup>ème</sup> plaque en fonction du temps, en phase de fusion

La méthode enthalpique montre les résultats les plus fidèles par rapport à la méthode du  $C_p$  apparent. Un écart quadratique moyen de 0.9 K a été obtenu pour la méthode du  $C_p$  apparent, contre 0.06K pour la méthode enthalpique. Cette différence est due notamment à la modélisation du  $C_p$  apparent dans Comsol qui est introduite sous forme d'un polynôme qui a tendance à écrêter le pic  $C_p(T)$  et donc une quantité de chaleur latente est perdue.

Conformément aux observations en DSC, le pallier est observé numériquement à une température de 69.8°C. Expérimentalement, la température de fusion est à 68.4°C soit une différence de 1.5 K avec la valeur calculée. Cette différence peut être due à l'incertitude des mesures expérimentales.

A mentionner aussi que la simulation numérique ne prend pas en compte la période transitoire d'évacuation d'eau restante dans la conduite suite aux essais réalisés précédemment. Cette période influence l'évolution de la température du matériau composite au début de l'essai, notamment pendant les 40 premières secondes.

#### IV.4.3.2 Phase de solidification

Le matériau est initialement à une température de 83°C, et un échelon de température de 15K est imposé.

La Figure 198 montre la comparaison entre l'évolution de température pour la plaque 15 en fonction du temps obtenue expérimentalement, et celle obtenue numériquement en utilisant la méthode enthalpique, et de cinétique de cristallisation.

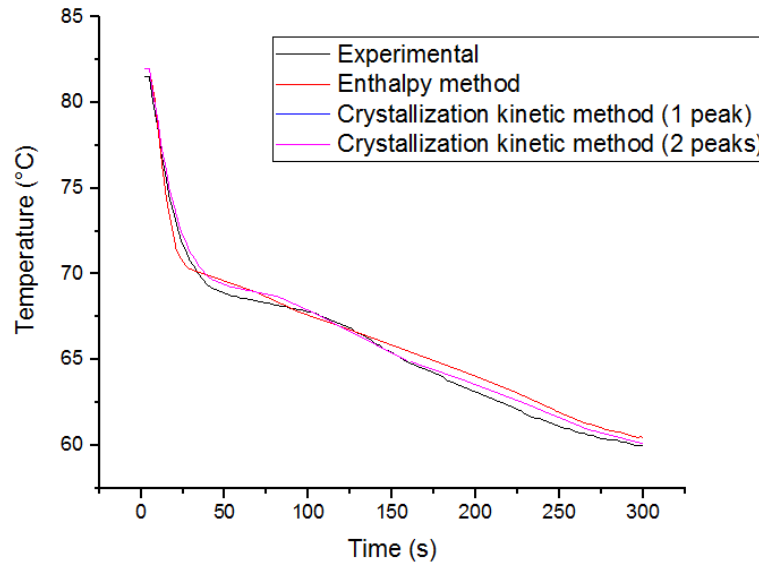


Figure 198 : Température en fonction du temps pour une plaque en phase de solidification

Les résultats montrent un bon accord. Les deux méthodes de cinétiques de cristallisation montrent des résultats quasi-identiques.

Le premier palier de cristallisation est observé numériquement à 68.7°C et expérimentalement à 67.8°C. La température de cristallisation obtenue numériquement est identique à celle obtenue en DSC. Une différence de 1K est encore observée.

On remarque qu'expérimentalement et numériquement, le deuxième palier de transformation n'est pas observé. Ceci peut être expliqué par la vitesse de refroidissement ( $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) assez rapide.

La méthode enthalpique et de cinétique de cristallisation montrent des résultats quasi-identiques. On constate que dans la modélisation d'un stock, la modélisation fine de la cinétique de cristallisation n'est pas indispensable, contrairement à la modélisation d'une seule plaque de matériau composite (chapitre 3).

#### IV.4.4 Coefficient d'échange thermique global

A partir des résultats de puissance thermique obtenue numériquement et expérimentalement, un coefficient d'échange entre le fluide caloporteur et le matériau composite a été calculé, pendant le changement de phase, par l'équation suivante :

$$h_{total} = \frac{\Phi(t)_{moyen}}{S \times (T_{fluide\ caloporteur}(t) - T_{moyenne\ du\ matériau}(t))} \quad \text{Équation 92}$$

avec  $\Phi(t)_{moyen}$  la puissance thermique moyenne, déterminée pendant le changement de phase, S la section d'échange entre le tube et le matériau composite,  $T_{fluide\ caloporteur}$  la température moyenne du fluide caloporteur dans tout le stock,  $T_{moyenne\ du\ matériau}$  la température moyenne du matériau composite dans tout le stock, pendant le changement de phase.

Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement et numériquement pour évaluer respectivement le coefficient d'échange expérimental et numérique pendant le changement de phase.

Les Figure 199 et Figure 200 montrent une comparaison entre le coefficient d'échange moyen obtenu expérimentalement et numériquement, en phase de fusion et solidification.

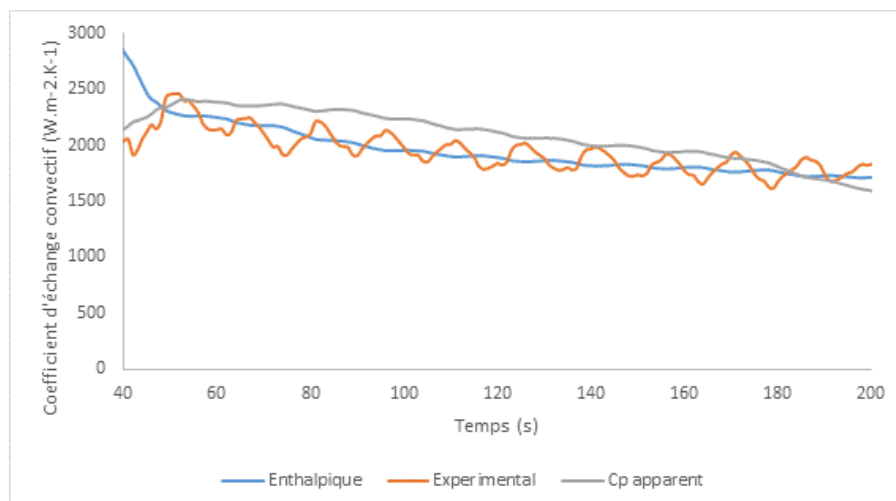


Figure 199 : Coefficient d'échange global en fonction du temps, en phase de fusion

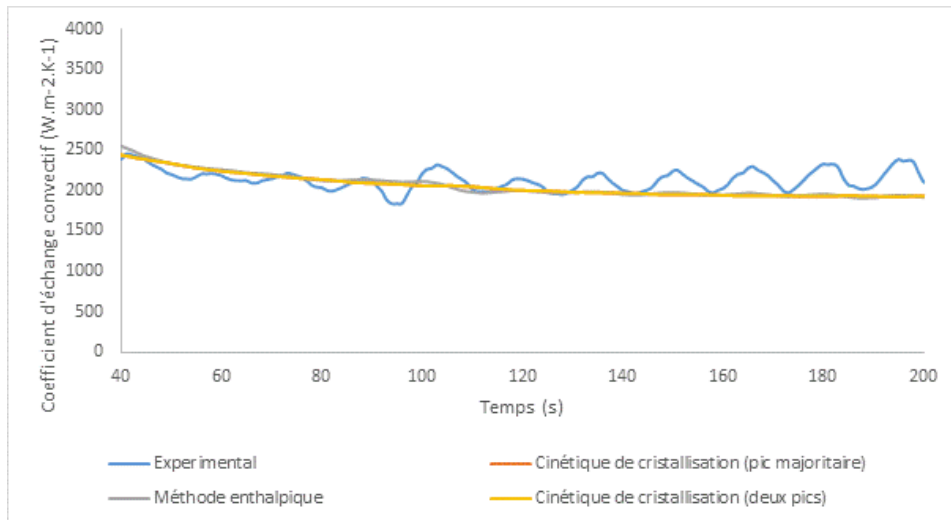


Figure 200 : Evolution du coefficient d'échange convectif en fonction du temps, en phase de solidification

Les courbes, montrent un bon accord, avec des valeurs proches. Au cours du changement de phase, les valeurs du coefficient d'échange varient de 2500 à 3000  $W.m^{-2}.K^{-1}$ .

## IV.5 Conclusion partielle

Une modélisation numérique d'un échangeur-stockeur, composé de 20 plaques de matériau composite, et de cinq tubes en cuivre, dans lesquels circule un fluide caloporteur, a été réalisée au cours de ce chapitre.

Le changement de phase a été modélisé en utilisant, trois formulations : la méthode du  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et la méthode introduisant la cinétique de cristallisation. Ces trois formulations ont été comparées et testées expérimentalement.

Une simulation 2D par éléments finis réalisée sous Comsol a été associée à une méthode analytique en utilisant une routine sous Matlab, dans le but de coupler les plaques de matériau composite dans la direction du fluide caloporteur. Pour cela, un algorithme de résolution numérique a été réalisé.

Une comparaison entre le flux de chaleur calculée à partir des relevés expérimentaux et le flux de chaleur calculés numériquement en utilisant les trois formulations de conservations d'énergie a été réalisée. Les résultats ont montré une allure semblable et donnent des valeurs du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux.

Une seconde comparaison des températures issues des valeurs expérimentales et les variations de température obtenue par le calcul numérique, dans une plaque de l'échangeur-stockeur, a été réalisée. En phase de fusion, la méthode enthalpique a montré les résultats les meilleurs comparés avec la méthode du  $C_p$  apparent. Ceci a déjà été observé lors de la modélisation de la plaque de matériau composite, dans le chapitre 3.

En phase de solidification, la méthode enthalpique et de cinétique de cristallisation ont montré des résultats quasi-identiques. De même, pour les deux cas d'études de la cinétique de cristallisation, les résultats sont identiques. Il n'est donc pas indispensable de raffiner la modélisation de la cinétique pour décrire un stock de grande taille.





## V. Etude du vieillissement du matériau composite

## **V.1 Introduction**

Ce chapitre vise à étudier le vieillissement du matériau composite lors d'un cyclage thermique. Cette étude va permettre de prédire la durabilité du matériau composite lors de la durée de vie de l'échangeur-stockeur, soumis à de nombreux cycles thermiques.

L'étude du vieillissement est réalisée en utilisant deux dispositifs expérimentaux. Le premier est basé sur le vieillissement d'une plaque de matériau composite avec un chauffage par conduction. Le second est un vieillissement dans une configuration de type lit fixe avec des cylindres encapsulés d'aluminium.

Pour chaque configuration, les propriétés thermiques du matériau composite avant et après le vieillissement sont comparées.

## **V.2 Vieillissement d'une plaque de matériau composite**

### **V.2.1 Description du dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental permet de chauffer et de refroidir de manière cyclique une plaque de matériau composite sur une de ses faces par conduction.

Le dispositif (Figure 201) est équipé d'un échangeur dans lequel circule un fluide caloporteur (eau) permettant d'imposer une température pilotée par un thermorégulateur de type LAUDA RK20 KS.

La face supérieure de la plaque est placée directement sous l'échangeur. Le transfert s'opère alors suivant la direction transverse des strates, ce qui n'est pas le cas le plus favorable par rapport à un chauffage par la tranche (direction plane). Cependant, cet inconvénient est compensé par une surface d'échange bien supérieure.

Une plaque en téflon instrumentée avec une sonde PT100 représentant une incertitude de  $\pm 0.2$  K dans la gamme de température étudiée, est placée au-dessous du matériau composite. La sonde est positionnée sur la face inférieure de l'échantillon de manière à estimer la température dans l'épaisseur du matériau.

Afin de limiter les pertes thermiques, des plaques en téflon sont utilisées sur toutes les faces de l'échantillon.

Rappelons qu'un vérin placé sur la face latérale de l'échantillon permet d'appliquer une pression entre l'échantillon et les plaques en téflon. De plus, quatre vérins sont placés aux extrémités de la plaque support, pour assurer un bon contact entre l'échantillon et la plaque de l'échangeur. Les vérins appliquent une pression de 0.4 bars.

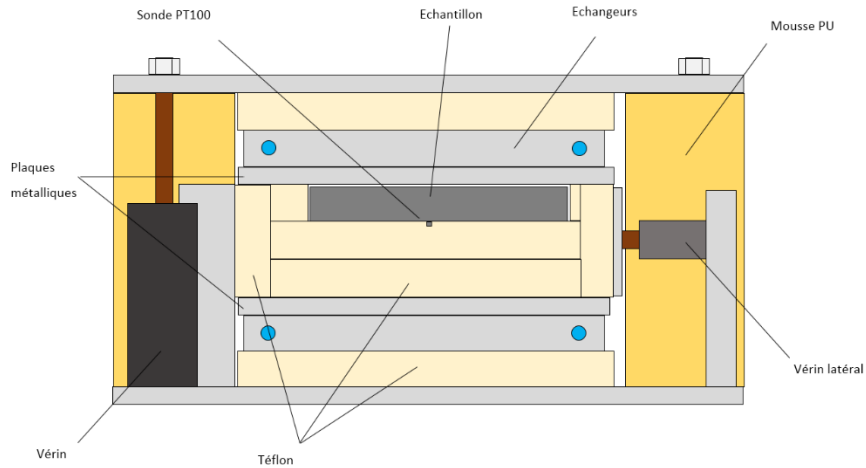


Figure 201 : Schéma en coupe du dispositif de vieillissement.

La Figure 202 montre une image du matériau composite avant le vieillissement.



Figure 202 : Image du matériau composite avant les essais de vieillissement

### V.2.2 Protocole d'essai

La plaque subit un cycle thermique de chauffage et de refroidissement avec une vitesse de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette vitesse correspond à la valeur maximale atteignable compte tenu de l'inertie du système et de la puissance du thermorégulateur.

En se basant sur nos résultats de DSC pour ce type de refroidissement (Figure 203), la plage de fusion du matériau composite est comprise entre  $68.9^\circ\text{C}$  et  $72.1^\circ\text{C}$ . La plage de solidification est comprise entre  $69.5^\circ\text{C}$  et  $58.5^\circ\text{C}$ .

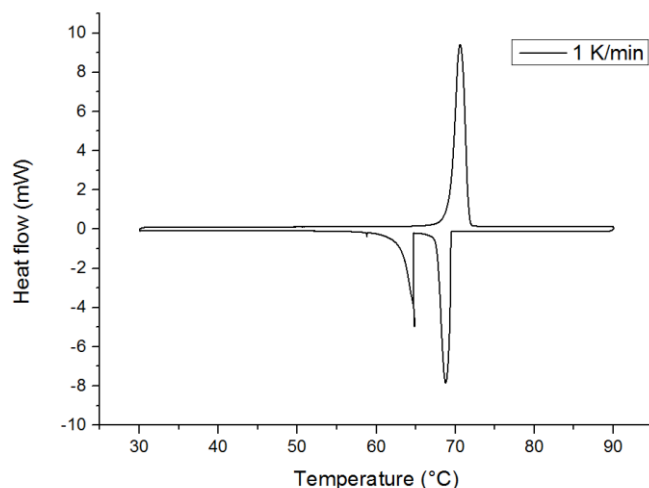


Figure 203 : Thermogramme de DSC pour de la RT70HC avec une vitesse de chauffage et refroidissement de  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

Pendant le processus du chauffage, la consigne du Lauda est fixée à  $90^{\circ}\text{C}$ .

Lorsque la température de la face opposée au chauffage du matériau composite indiquée par la sonde Pt100, atteint les  $80^{\circ}\text{C}$ , la température est encore maintenue pendant 3 minutes avant le démarrage du cycle de refroidissement.

Pendant le refroidissement, la consigne du Lauda est fixée à  $54^{\circ}\text{C}$ . Une fois la température de la face opposée au refroidissement (face inférieure de l'échantillon) atteint  $55^{\circ}\text{C}$ , 3 minutes sont comptées avant le basculement vers le cycle chaud.

### V.2.3 Résultats

L'étude de dégradation thermique du matériau a été réalisée en imposant 1500 cycles thermiques sur l'échantillon. Chaque cycle dure 83 minutes. Cette durée, représente le temps nécessaire au matériau pour atteindre les températures imposées par le cycle thermique ajouté aux six minutes de l'isotherme.

La Figure 204 montre un exemple de l'évolution de la température indiquée par la Pt100 en fonction du temps pour une dizaine de cycles thermiques.

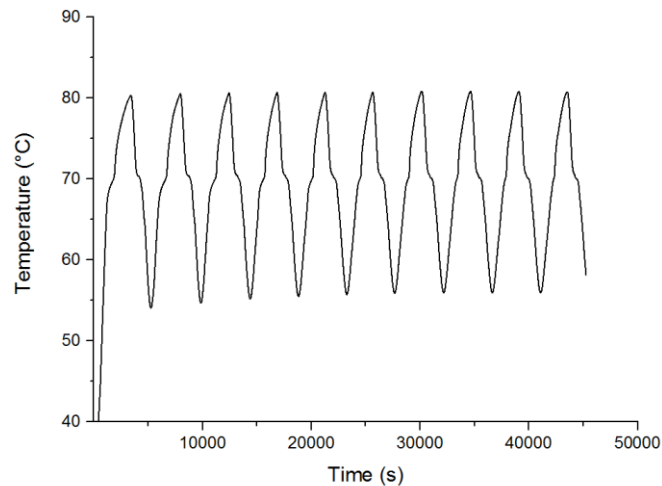


Figure 204 : Température du matériau composite sur la face opposée à l'échangeur

Au cours des cycles, nous avons remarqué une déformation du matériau composite suivant l'axe  $y$  avec une courbure de la plaque (Figure 205). Ceci malgré la pression imposée par les vérins.

Cette déformation est due aux contraintes mécaniques survenues lors de la solidification du matériau. En effet, le refroidissement unilatéral engendre un gradient thermique dans l'épaisseur de la plaque, provoquant un retrait différentiel lors de la solidification.

La Figure 205 et Figure 206 nous montrent une comparaison entre l'aspect de la plaque à l'état initial et la plaque déformée au cours des premiers cycles. Une déformation des bords, avec une flèche de 2mm a été observée par rapport à la plaque initiale.

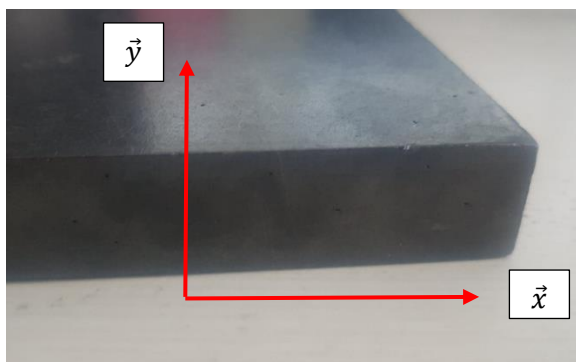


Figure 205 : Image du matériau composite avant l'étude de vieillissement



Figure 206 : Image du matériau composite déformé après 2 cycles

Cette déformation a engendré des problèmes de contact entre l'échantillon et l'échangeur. Ainsi, le flux de chaleur imposé par l'échangeur est pénalisé par une résistance thermique additionnelle. Ceci peut expliquer le temps de cyclage assez long, comparé au temps de fusion et de solidification observé dans le démonstrateur Mosca [2] qui était de l'ordre de 3 minutes. Aussi, compte tenu du transfert thermique qui a été appliqué suivant la direction transverse,

le temps de diffusion est plus lent car la conductivité thermique suivant la direction plane est quatre fois plus importante que celle suivant la direction transverse.

Après 1500 cycles, on remarque une migration de la paraffine au niveau des surfaces supérieure et inférieure de la plaque (Figure 207). Une perte de 4% en masse a été mesurée. Cette migration a été visualisée à la surface de la plaque, au cours des premiers essais pour se stabiliser au cours du 4<sup>ème</sup> cycle. Ceci pourrait être expliqué par le niveau de pression appliquée à l'échantillon (0.4 bar).

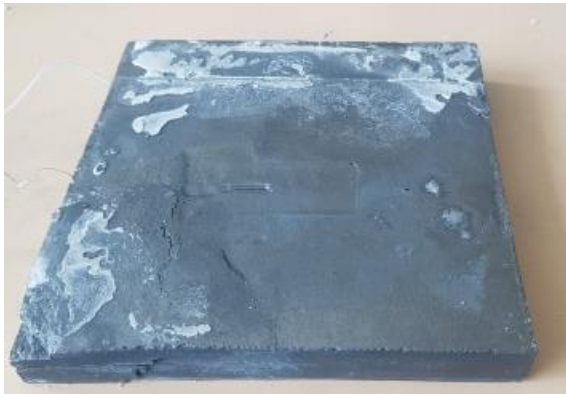


Figure 207 : Apparition de paraffine à la surface du matériau après 1500 cycles



Figure 208 : Fissures du matériau composite après le vieillissement

Après les 1500 cycles, des fissures ont été aussi remarquées dans le plan du matériau composite (Figure 208). Celles-ci sont symptomatiques d'une décohésion des strates consécutive de la dilatation répétée. Ces fissures sont limitées à la périphérie de la plaque.

A noter que, les fissures peuvent entraîner une dégradation de la conductivité thermique, dans le sens transverse et une fragilisation du matériau.

## **V.2.4 Identification des propriétés thermiques**

### **V.2.4.1 Dispositif expérimental développé au chapitre 3**

L'objectif de cette étude est de comparer les propriétés thermiques obtenues avant et après le cyclage du matériau composite avec le dispositif expérimental utilisé dans le chapitre 3.

La conductivité thermique plane, la résistance thermique de contact entre la pièce en cuivre et l'échantillon, ainsi que la résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon ont été identifiées à l'aide de la méthode inverse implémentée sous Matlab. Les valeurs sont calculées en phase solide et liquide.

### V.2.4.1.1 La phase solide

Initialement à 27°C, une température de 50°C a été imposée à l'aide du fluide caloporteur circulant à l'intérieur de la pièce en cuivre au matériau.

Numériquement, plusieurs paramètres sont initialement imposés dans le modèle direct 3D ( $i=0$ ) pour la première itération, et seront identifiés par la méthode inverse. D'autres paramètres identifiés dans les chapitres 3 et 4, sont fixés dans le modèle (Tableau 20).

Tableau 20 : Les paramètres imposés dans le modèles 3D

	Paramètres	Valeurs
i=0	Conductivité thermique plane	20.3 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
	Résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre	1.7 10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
	Résistance thermique entre l'échantillon et la plaque en téflon	0.016 m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
∀i	Résistance thermique de contact entre la pièce de cuivre et les plaque en téflon	0.0015 m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
	Résistance thermique de contact entre les deux plaques en téflon	2.5 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>
	Coefficient d'échange convectif	1 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
	Masse volumique	878 Kg.m <sup>-3</sup>
	Conductivité thermique transverse	6.4 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Les conditions aux limites basées sur les températures obtenues expérimentalement, ont été imposées dans le modèle direct 3D développé sous Comsol.

L'évolution de la température  $T_1$  a été utilisée comme condition à la limite à l'interface cuivre et échantillon, associé à une résistance thermique de contact entre cuivre et l'échantillon. La condition à la limite des pièces de téflon supérieure et inférieure est imposée en température, par la mesure du thermocouple  $T_6$ , associé à la résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon.

Concernant la méthode inverse, rappelons que la minimisation du critère de convergence  $J$  a été réalisée en utilisant les températures  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$ .

La Figure 209 montre un rappel de l'emplacement des thermocouples dans la plaque.

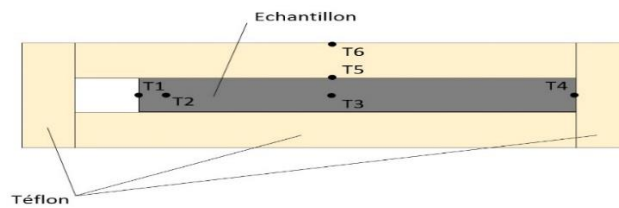


Figure 209 : Emplacement des thermocouples dans l'échantillon et les plaques en téflon

Après résolution de la méthode inverse, une valeur de conductivité thermique plane de  $20.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , une résistance thermique de contact entre l'échantillon et le cuivre de  $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ , et une résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon de  $0.81 \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$  sont trouvées. La convergence des paramètres calculés a été rapide et a, à chaque fois, été obtenue après une dizaine d'itérations.

Les valeurs identifiées à l'aide de la méthode inverse sont utilisées pour la résolution du modèle direct sous Comsol. Une comparaison entre les thermocouples T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> a été réalisée (Figure 210).

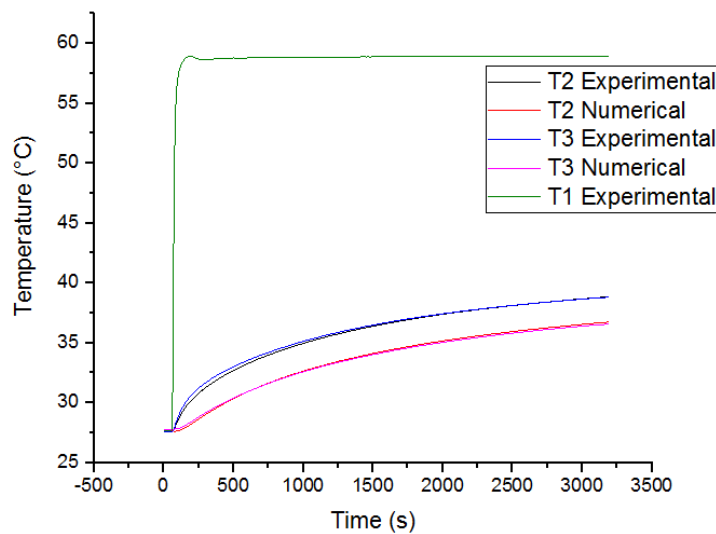


Figure 210 : Températures T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> en fonction du temps obtenues expérimentalement et numériquement (Phase solide).

Les résultats montrent un bon accord, avec un écart quadratique d'environ 0.07K.

Le Tableau 21 montre une comparaison entre les résultats obtenus avant et après le cyclage de la plaque, en phase solide.



Tableau 21 : Propriétés thermiques avant et après le cyclage en phase solide.

<b>Pamamètres</b>	<b>Avant cyclage</b>	<b>Après cyclage</b>
<b>Conductivité thermique plane [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	20.3	20.7
<b>Résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre [m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>]</b>	1.7 10 <sup>-4</sup>	2 10 <sup>-3</sup>
<b>Résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon [m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>]</b>	0.016	0.08

On remarque que la valeur de la conductivité thermique plane est quasi-identique après 1500 cycles. Néanmoins une augmentation des valeurs de la résistance thermique de contact a été observée.

L'augmentation de la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre peut être expliquée par la présence de la paraffine aux extrémités de la plaque, et aussi par l'état de surface déformé au cours du vieillissement qui a engendré un mauvais contact avec la pièce en cuivre.

Ainsi, comme attendu, la résistance thermique entre l'échantillon et la plaques en téflon a montré une augmentation, en raison de la déformation de la plaque qui a créé une lame d'air entre l'échantillon et la plaque de téflon.

#### **V.2.4.1.2 La phase liquide**

Initialement le matériau composite est à 82°C, et une température de 92°C a été imposée sur sa tranche.

Les conditions initiales imposées dans le modèle numérique 3D, en phase liquide, sont les mêmes qu'en phase solide.

La minimisation du critère J dans la méthode inverse, est aussi effectuée à l'aide des températures T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub>.

Après résolution de la méthode inverse, une valeur de conductivité thermique plane de 20.8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, une résistance thermique de contact entre l'échantillon et le cuivre de 1.3 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup> et une résistance thermique entre l'échantillon et les plaques en téflon de 4.9 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup> sont trouvées.

Le Tableau 22 montre une comparaison entre les résultats obtenus avant et après le cyclage du matériau composite en phase liquide.

Tableau 22 : Propriétés thermiques avant et après le cyclage en phase liquide.

	Avant cyclage	Après cyclage
<b>Conductivité thermique plane [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	20.9	20.8
<b>Résistance thermique de contact entre l'échantillon et la pièce en cuivre [m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>]</b>	9.4 10 <sup>-5</sup>	1.4 10 <sup>-3</sup>
<b>Résistance thermique entre le matériau composite et les plaques en téflon [m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>]</b>	2.7 10 <sup>-5</sup>	4.9 10 <sup>-2</sup>

On remarque que la conductivité thermique plane obtenue avant et après le cyclage est quasi-identique. Néanmoins, comme attendu, les valeurs des résistances thermiques sont plus importantes.

Les valeurs identifiées à l'aide de la méthode inverse sont aussi utilisées pour la résolution du modèle direct sous Comsol. Une comparaison entre les thermocouples T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> a été réalisée (Figure 211). Les courbes montrent un très bon accord, avec une erreur quadratique de 0.03K.

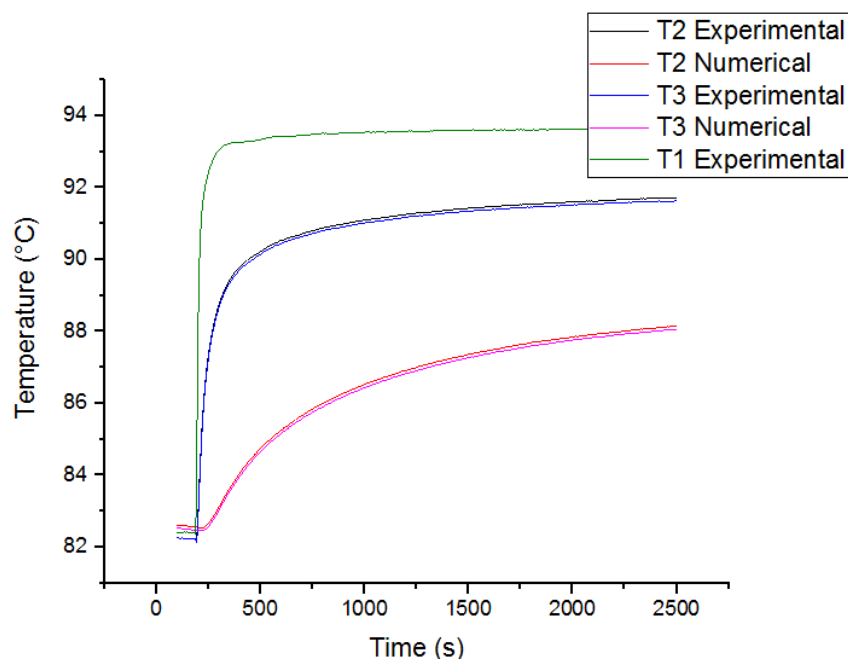


Figure 211 : Température T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> en fonction du temps, obtenues expérimentalement et numériquement (Phase liquide)

#### V.2.4.2 Dispositif de plaque chaude gardée

Une étude de la conductivité thermique transverse de la plaque vieillie a été réalisée à l'aide du dispositif de plaque chaude gardée. Ce dispositif a été utilisé dans le chapitre 2.

La conductivité thermique transverse a été mesurée en phase solide et liquide du matériau composite.

### V.2.4.2.1 Phase solide

Expérimentalement, la température du matériau composite a été fixée à 30°C. La conductivité thermique transverse, a été ensuite calculée.

Le Tableau 23 montre une comparaison entre la conductivité thermique transverse du matériau composite avant et après le cyclage

Tableau 23 : Conductivité thermique transverse avant et après cyclage du matériau composite, en phase solide

Phase	Conductivité thermique transverse [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
Avant le cyclage	6.2
Après le cyclage	6.1

Les résultats montrent que la conductivité thermique suivant la direction transverse du matériau composite avant et après le cyclage sont quasi-identiques, malgré les fissures apparues en périphérie de l'échantillon.

### V.2.4.2.2 Phase liquide

Expérimentalement, la température du matériau composite a été fixée à 90°C. Le Tableau 24 montre les résultats obtenus en phase liquide :

Tableau 24 : Conductivité thermique transverse avant et après cyclage du matériau composite, en phase liquide.

Phase	Conductivité thermique transverse [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
Avant le cyclage	6.4
Après le cyclage	6.4

La conductivité thermique transverse du matériau composite est restée constante après le vieillissement.

La conductivité thermique de la plaque du matériau composite vieillie, suivant la direction transverse ne semble donc pas s'être dégradée.

## V.3 Etude du vieillissement d'un cylindre de matériau composite GNE-MCP

L'objectif de cette partie est d'étudier la dégradation thermique du matériau composite, sous forme d'un cylindre encapsulé d'aluminium. L'échange thermique du matériau composite avec le fluide caloporteur, est réalisé par convection. Cette étude est basée sur une comparaison entre les propriétés thermiques du matériau avant et après le cyclage.

### V.3.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental réalisé à l'Icam de Nantes permet d'imposer de nombreux cycles de chauffage et de refroidissement dans un lit fixe composés de capsules de forme cylindrique.

Le matériau composite GNE-MCP est composé de 80% de fraction massique de paraffine RT70 HC, contre 20% de GNE. Celui-ci, est sous forme d'un cylindre de diamètre 18mm et de hauteur 22mm (Figure 212). Ce cylindre est encapsulé de 0.5mm en épaisseur d'aluminium (Figure 213). Un soudage par laser a été réalisé pour rendre la capsule étanche.

Afin de permettre la dilatation du MCP-GNE dans la capsule, un espacement entre le matériau composite et la capsule a été laissé. Cet espacement a été effectué suivant la direction radiale et axiale du matériau. Une pâte thermique est ajoutée, afin de minimiser la résistance thermique de contact entre le MCP-GNE et la paroi de la capsule.

L'imprégnation du matériau composite a été effectuée dans les locaux de l'Icam. Néanmoins, l'usinage du matériau et l'encapsulation ont été réalisés par la société Hutchinson.



Figure 212 : Image du matériau composite avant le cyclage.



Figure 213 : Capsule en aluminium contenant le matériau composite

Le principe de l'étude est d'imposer successivement un fluide caloporteur (eau) chaud et froid, passant à travers un échangeur stockeur rempli de 1400 cylindres de ½ pouce de diamètre, d'environ 3 grammes chacune. Pour cela, le système est équipé d'un réservoir d'eau chaude chauffée grâce à une résistance de 6kW, et d'un réservoir d'eau froide, refroidi par un aérotherme. Le banc d'essai est composé de deux modules, l'un pour la phase de chauffage et l'autre pour la phase de refroidissement. Les deux modules peuvent être observés sur la Figure 215. La partie en bleu présente le module de refroidissement. La partie en rouge présente le module de chauffage.

Les capsules sont déposées dans le réservoir de manière aléatoire (Figure 214). Le réservoir est sous forme d'un cylindre de dimensions 182mm x 142,5mm. Deux grilles sont ajoutées en entrée et en sortie du réservoir afin d'assurer un écoulement uniforme dans le stock.



Figure 214 : Images de l'échangeur-stockeur remplie de cylindres de matériau composite

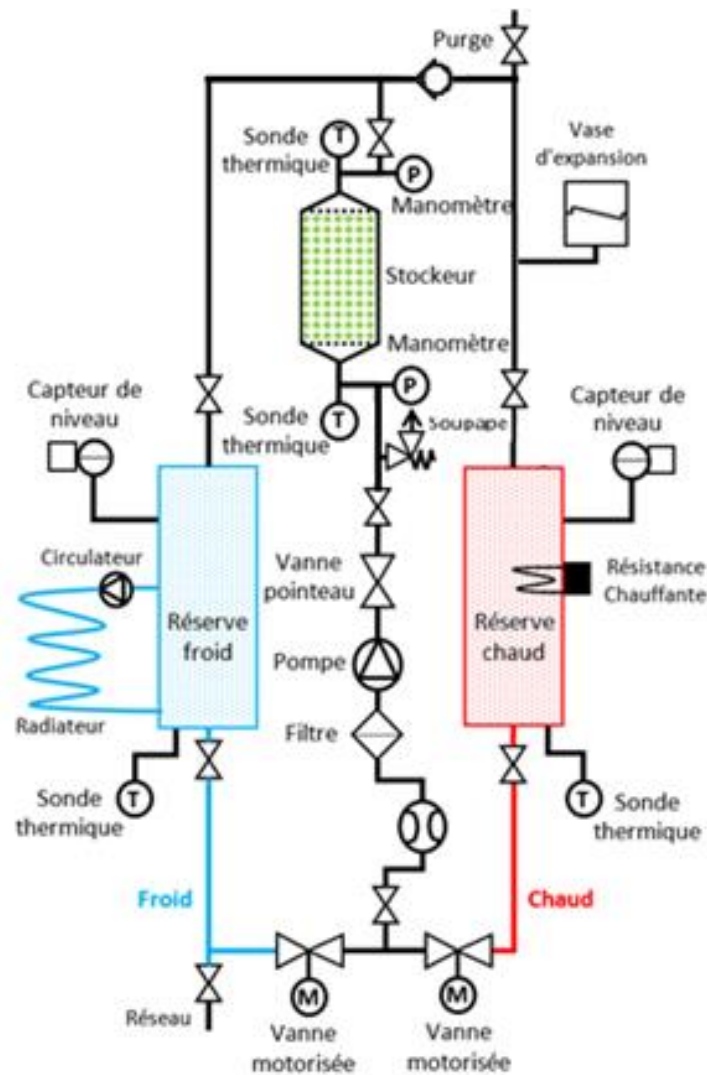


Figure 215 : Schéma de fonctionnement du dispositif expérimental de vieillissement des cylindres

Le dispositif expérimental est équipé de plusieurs composants. Parmi lesquelles, on trouve :

- Deux électrovannes qui pilotent les arrivées du fluide caloporteur depuis les réservoirs chaud et froid.

- Une pompe centrifuge principale
- Un aérotherme assurant le refroidissement de l'eau du réservoir froid, par l'air à température ambiante.
- Un circulateur qui permet la recirculation de l'eau dans le réservoir froid.
- Une vanne pointeau permettant d'ajuster le débit du système entre 5 et 12 l/min.
- Un vase d'expansion pour limiter les surpressions dans le circuit.
- Une soupape permettant l'évacuation de l'eau s'il y a une surpression dans le système (déclenchement à 3 bars).
- Une purge permet de vider l'air dans le banc lors du remplissage et pour le mettre sous pression.
- Un débitmètre électromagnétique.

### **V.3.2 Instrumentation**

Une instrumentation a été réalisée afin d'évaluer l'évolution de la température du fluide caloporteur à l'intérieur du stock. Pour cela, deux sondes de température PT100 avec une précision de  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$  et de  $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  ont été installées respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur-stockeur.

A l'intérieur du réservoir d'eau chaude et d'eau froide, des thermocouples de type K, de diamètre 1mm, sont fixées afin de connaître l'évolution de la température d'eau dans les réservoirs.

### **V.3.3 Principe de fonctionnement**

Le débit d'eau est ajusté manuellement par une vanne pointeau à 12.6 l/min.

Lors d'un cycle de charge (chauffage), l'eau chauffée par le thermoplongeur est mise en circulation par l'ouverture d'une électrovanne. La circulation d'eau est autorisée que si l'eau est à une température de  $90^{\circ}\text{C}$ . Cette eau passe à travers l'échangeur-stockeur en restituant sa chaleur au matériau composite.

Une fois l'écart de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur-stockeur inférieure à 0.4K, indiquant une puissance échangée faible, le processus de refroidissement est déclenché.

Pour cela, l'eau refroidie par l'aérotherme est mise en circulation par l'ouverture d'une électrovanne. Cette eau vient donc refroidir le stockeur avant de retourner dans le réservoir d'eau froide.

Comme dans le cas du chauffage, une fois l'écart de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur-stockeur atteint les 0,4K, le processus de chauffage est déclenché.

Afin d'assurer un cyclage thermique 24h/24, un programme d'automatisation a été réalisé. Le vieillissement des cylindres a été réalisé en imposant 8500 cycles thermiques.

### V.3.4 Exploitation des résultats

#### V.3.4.1 Etat des capsules après le cyclage

A la fin des essais (après les 8500 cycles), et après l'ouverture de l'échangeur-stockeur, on observe une présence de paraffine dans l'échangeur-stockeur (Figure 216). Cette fuite de paraffine est due à une déformation de sept capsules (Figure 217). Cette déformation peut être liée, soit à une forte pression à l'intérieur de la capsule, ou soit, à un problème de soudage de la capsule lors de la fabrication.



Figure 216 : Images de l'échangeur-stockeur après les 8000 cycles



Figure 217 : Image d'une capsule déformée après le vieillissement

En conséquence, de la paraffine a été aussi retrouvée à l'intérieur du réservoir d'eau chaude, comme à l'intérieur du réservoir d'eau froide (Figure 218). Cette perte de paraffine a été relevée à 12 grammes au total, sur les 1.3kg de MCP initialement présents dans le stockeur. Soit, un peu moins de 1% de perte.



Figure 218 : Paraffine trouvée dans les réservoirs d'eau

#### V.3.4.2 Mesures expérimentales

Des mesures ont été effectuées au cours de l'expérience, dans l'optique de calculer l'évolution de la puissance et l'énergie échangée entre le fluide caloporteur et les capsules de stockage. Ceci va permettre de juger l'évolution du transfert thermique du matériau au cours du cyclage.

Les paramètres relevés expérimentalement sont :

- Le débit du fluide caloporteur qui varie entre 12 à 12.6 l/min.
- Les températures d'entrée et de sortie du fluide caloporteur dans l'échangeur-stockeur
- Les températures dans le réservoir d'eau chaude et d'eau froide

A noter que la température du réservoir froid varie en fonction de la température ambiante. La température du réservoir chaud, reste constante.

### **V.3.4.3 Evaluation des pertes thermiques du stock**

L'échangeur-stockeur est entouré par une mousse de polyuréthane de 30mm d'épaisseur afin de minimiser les pertes de chaleur. Les pertes ont été évaluées en réalisant un essai avec le stock vide à température constante de 85°C à l'entrée de l'échangeur.

Les pertes sont calculées avec le stock vide en mesurant le débit et les températures entre l'entrée et la sortie de l'échangeur-stockeur. Une fois la température imposée au stock stabilisée, la puissance la puissance moyenne échangée a été calculée. Une valeur 100W a été obtenue. La valeur est assez faible comparée aux puissances de stockage à mesurer.

### **V.3.4.4 Comparaison entre les puissances du cycle froid et chaud**

La puissance thermique échangée avec le fluide caloporteur a été calculée par la formule suivante :

$$P = \dot{m} \cdot C_p \cdot (T_1 - T_2) \quad \text{Équation 93}$$

avec P la puissance échangée en W,  $\dot{m}$  le débit massique en kg/s,  $C_p$  la capacité thermique massique de l'eau, et  $T_1-T_2$  la différence de température entre l'entrée ( $T_1$ ) et la sortie ( $T_2$ ) du stockeur.

La Figure 219 montre un exemple de l'évolution de la puissance thermique ainsi que la température du fluide caloporteur à l'entrée et à la sortie du stock en fonction du temps, au cours d'un cycle.



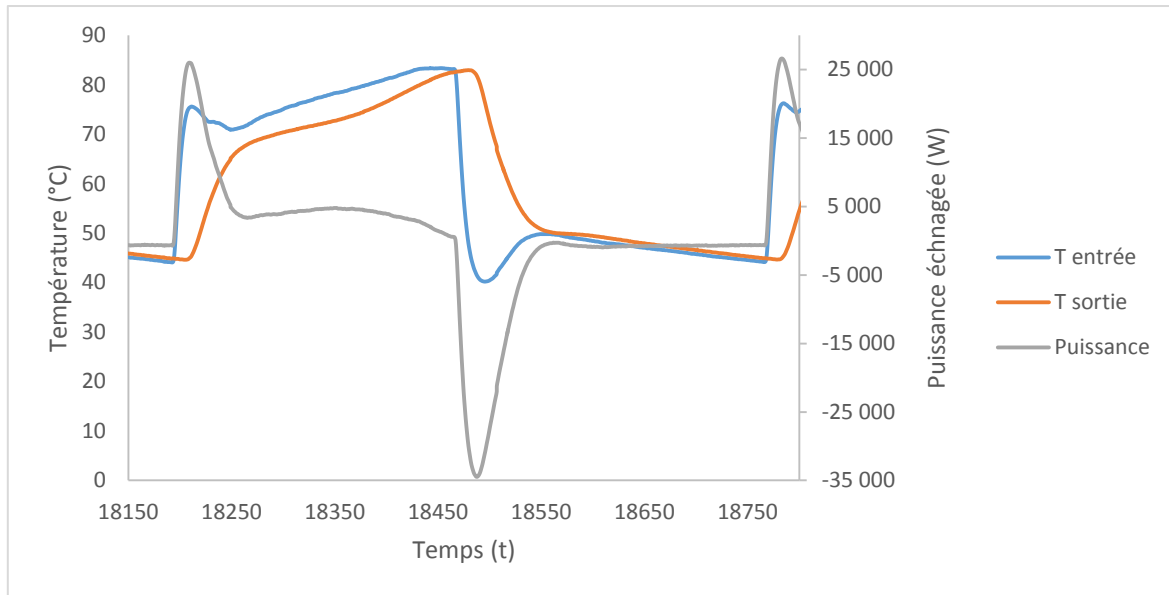


Figure 219 : Puissance et des températures en fonction du temps lors d'un cycle thermique.

L'interprétation de la courbe de température et de puissance échangée dans l'échangeur-stockeur se traduit de la manière suivante :

- Augmentation de la puissance ainsi que la température. L'écart de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur dans le stock est maximal lorsque le nouveau fluide entre dans le stock et n'a pas atteint la sortie.
- Baisse de la puissance : l'écart de température entre l'eau chaude (/froide) en entrée du stockeur et la température du matériau diminue, indiquant que le matériau-stockeur absorbe de la chaleur et commence à atteindre la température du fluide caloporteur.
- Début du palier (puissance). La variation de température est faible, indiquant le palier de chaleur latente.
- Diminution de la puissance. La température du matériau tend vers la température d'entrée. La puissance échangée est de l'ordre des pertes thermiques.

Le déroulement d'un cycle (chauffage et refroidissement) dure environ 8 minutes.

### V.3.4.5 Comparaison entre les puissances moyennes du cycle froid et chaud

Afin de pouvoir évaluer l'évolution du transfert thermique du matériau composite pendant les cycles, la puissance moyenne a été calculée en prenant des valeurs moyennes sur le cycle :

$$P_{moyenne} = m_{moyen} \times C_p \times (T_{1\ moyen} - T_{2\ moyen}) \quad \text{Équation 94}$$

avec  $m_{moyen}$  le débit massique moyen au cours d'un demi-cycle,  $C_p$  la capacité calorifique, et  $T_{1\ moyen} - T_{2\ moyen}$  respectivement les températures moyennes à l'entrée et la sortie du fluide caloporteur sur un demi-cycle de chauffage ou de refroidissement.

La diminution de la puissance d'échange pourra indiquer la dégradation du matériau.

La Figure 220, montre l'évolution de la puissance moyenne échangée entre le fluide caloporteur et le matériau en fonction du nombre de demi-cycles.

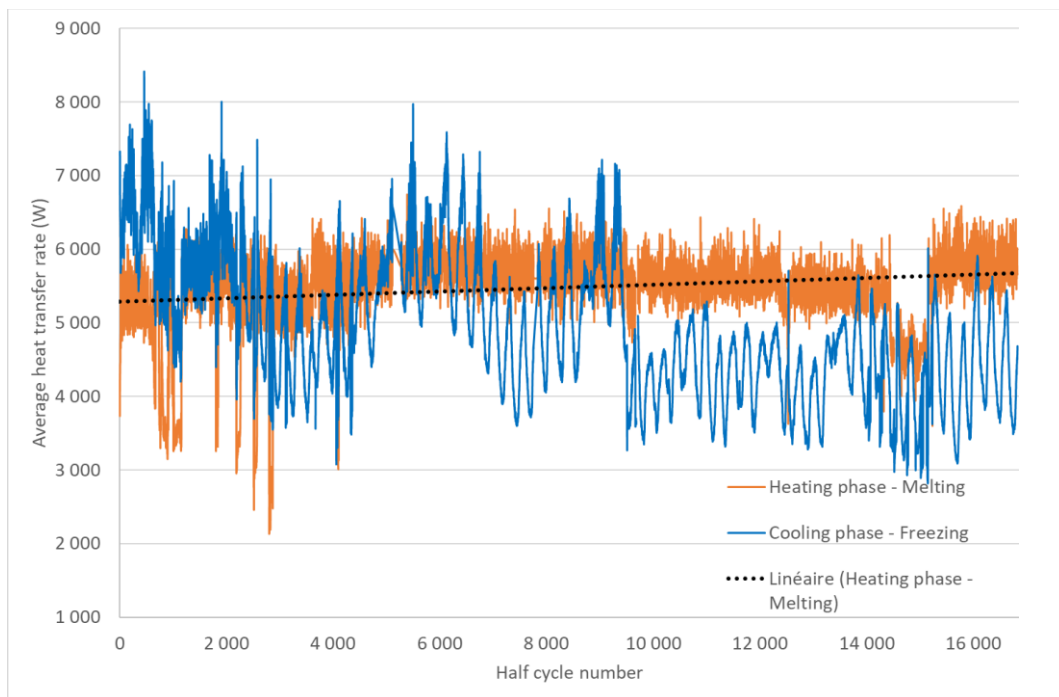


Figure 220 : Puissance échangée en fonction de nombre de demi-cycles

La puissance thermique au cours de la décharge (demi-cycle froid) montre des fluctuations assez importantes. Ces fluctuations correspondent à l'alternance entre le jour et la nuit. En effet, la température du jour est plus importante que celle de la nuit. Ceci affecte la température du réservoir froid qui est refroidie par un aérotherme. Ainsi, la puissance en décharge est en fonction de la température du réservoir froid et par conséquent de la température extérieure. Chaque oscillation représente une journée.

La puissance thermique au cours de la charge ne varie que très peu. Néanmoins on remarque quelques oscillations qui sont dues aux arrêts pour maintenance ou pannes rencontrés lors de l'essai. La majorité des dysfonctionnements a été provoquée par une non-fermeture de

l'électrovanne du circuit froid lors d'un cycle de chauffage. Ceci a entraîné un mélange entre l'eau du circuit froid et celle du circuit chaud. L'expérience a été stoppée lors des demi-cycles: 3600, 4365, 9509, 9685, 9709 et 15150, pour un nettoyage des électrovannes et une maintenance électrique.

Il est à noter que malgré les dysfonctionnements de l'électrovanne, le cyclage a bien été effectué sur l'intégralité des cycles.

On observe que, malgré une forte variation de la puissance de décharge (cycle de refroidissement) dépendant directement de la température extérieure, la puissance de charge ne varie que peu entre le début et la fin des essais de vieillissement et que la ligne de tendance du taux de transfert de chaleur moyen reste quasi constante depuis le début du test de vieillissement jusqu'à la fin. Donc, on peut supposer que le matériau n'a pas connu de dégradation notable qui se serait manifestée par une diminution de la puissance d'échange au cours des cycles.

#### V.3.4.6 Comparaison entre l'énergie moyenne échangée en chauffage et en refroidissement

L'évolution de l'énergie échangée en chauffage et en refroidissement (Figure 221), a été calculée à partir de la relation suivante :

$$E_{moyenne} = \int_{demi-cycle} P_{moyenne} \times \Delta t \quad \text{Équation 95}$$

avec  $E_{moyenne}$  l'énergie moyenne échangée pendant un demi-cycle,  $P_{moyenne}$  la puissance thermique moyenne calculée pendant un demi-cycle, et  $\Delta t$  le pas de temps d'acquisition.

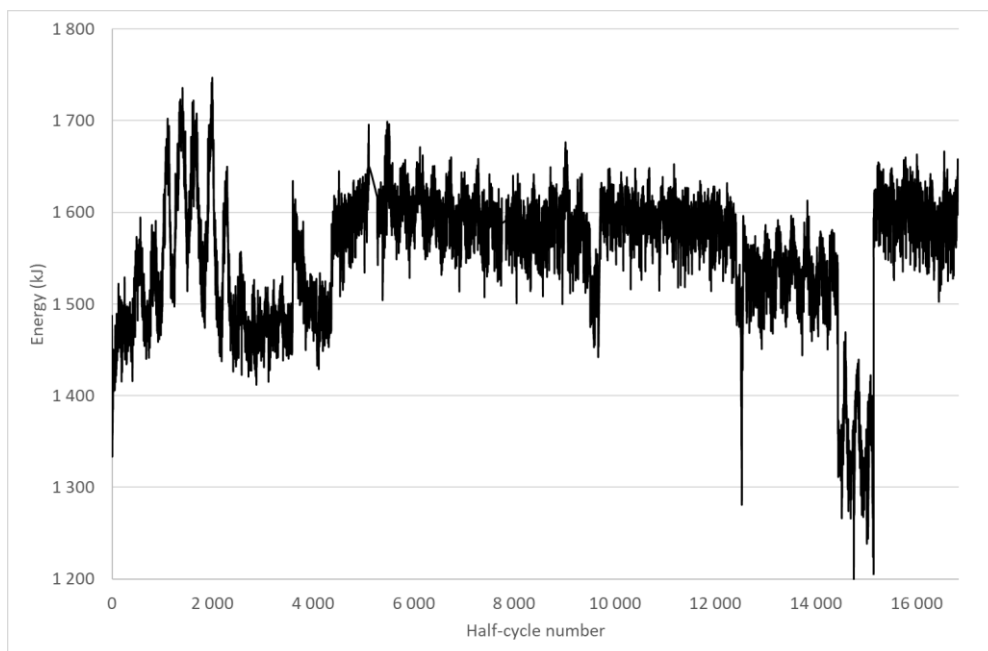


Figure 221 : Energie thermique échangée en chauffage et en refroidissement, en fonction du temps.

On remarque, encore une fois, une variation d'énergie, principalement causée par les températures de refroidissement incontrôlées ainsi que les arrêts rencontrés lors des essais. Cependant, nous ne remarquons aucun changement significatif entre les premiers cycles et les derniers cycles. Ceci nous permet de prédire que la conductivité thermique du matériau composite n'a pas subi une dégradation au cours des cycles de vieillissement.

#### **V.3.4.7 Identification de la chaleur latente de la paraffine**

L'objectif de cette partie est de comparer les propriétés thermiques de la paraffine RT70 HC neuve fournie par Rubitherm et la paraffine obtenue après les 8500 cycles.

L'identification de la chaleur latente a été réalisée à l'aide de la DSC. Pour cela, une extraction de la paraffine imprégnée dans la matrice de GNE a été réalisée. La Figure 222 montre une image du matériau composite retiré de la capsule en aluminium. On remarque, une migration de paraffine à la surface de la matrice de GNE. La partie blanche ne présente pas que de la paraffine, mais aussi de la graisse conductrice.



Figure 222 : Matrice GNE imprégnée avec de la paraffine après l'étude de vieillissement

On remarque aussi un délaminage des plans de graphite suivant la direction plane. Cette évolution a été aussi visualisée au cours du vieillissement d'une plaque de matériau composite. Ceci confirme ainsi l'intérêt de l'encapsulation du matériau composite.

L'extraction de la paraffine de la matrice de GNE a été réalisée en plaçant le matériau composite dans une étuve chauffée à 90°C. Ensuite, le matériau a été placé dans une presse afin d'extraire la paraffine. Cependant, la paraffine obtenue n'était pas pure, et on observait des particules de graphites mélangées avec de la graisse thermique dans l'échantillon. Une masse de 3.5mg a été obtenue et testée en DSC.

Le traitement thermique appliqué à l'échantillon en DSC est le suivant :

- L'échantillon est chauffé d'une température initiale de 30°C à une température 90°C. La vitesse de chauffage imposée est de 8K/min.
- Cette température a été maintenue pendant 5 minutes de façon à effacer l'histoire thermique du MCP.
- L'échantillon a été ensuite refroidi d'une température de 90°C à une température de 30°C avec une vitesse de refroidissement de 8K/min.

Pour chaque échantillon, deux cycles de chauffage et refroidissement ont été appliqués. Le premier cycle permet de faire fondre le MCP et donc de le répartir au fond de la capsule. Le second cycle permet de relever les propriétés thermiques du MCP.

La Figure 223 montre une comparaison entre l'évolution du flux de chaleur massique en fonction du temps obtenu pour la paraffine neuve et pour la paraffine vieillie.

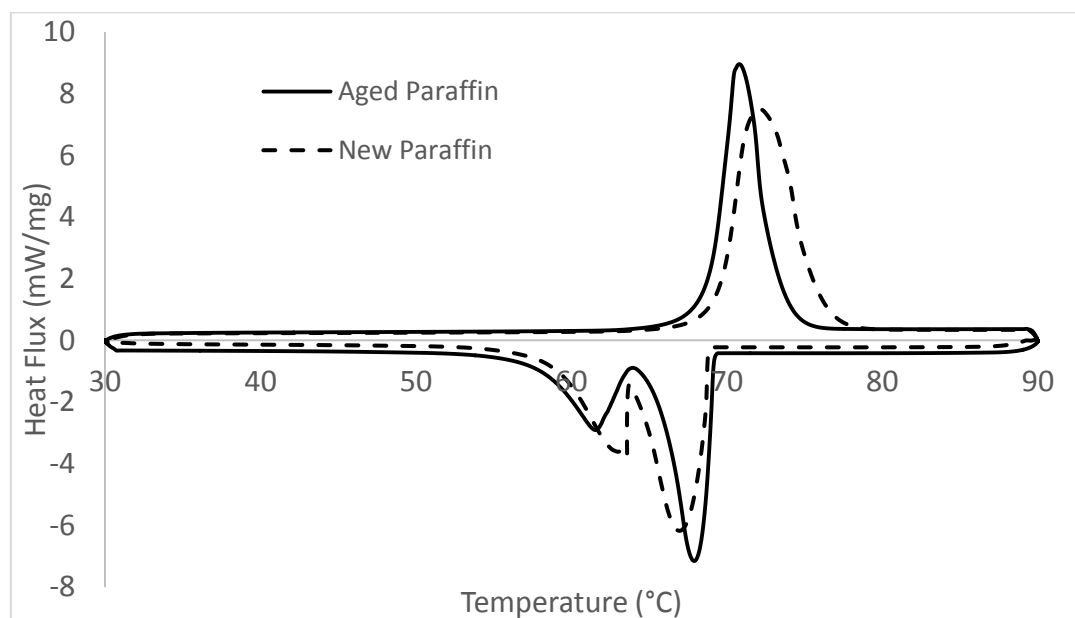


Figure 223 : DSC pour RT70 HC neuve et après cyclage thermique.

Le Tableau 25 montre une comparaison entre les propriétés thermiques obtenues à l'aide la DSC de la paraffine neuve, et de la paraffine vieillie.

Tableau 25 : Températures de changement de phase et la chaleur latente pour de la paraffine vieillie et neuve.

	Température de fusion	Température de solidification	Chaleur latente
<b>RT 70 HC neuve</b>	69.5 °C	68.8 °C	257 J.g <sup>-1</sup>
<b>RT70 HC vieilli</b>	69.2 °C	69 °C	230 J.g <sup>-1</sup>

On remarque que les températures de changement de phase sont quasi-identiques. La chaleur latente de l'échantillon vieilli est inférieure de 10% à la paraffine neuve. Cependant, comme nous l'avons constaté lors de l'extraction de la paraffine vieillie du graphite, des particules de graphite et la graisse conductrice ont été observées. Ceci influence défavorablement la valeur d'enthalpie obtenue de l'échantillon. On peut donc conclure que la perte de capacité de stockage est inférieure à 10%.

### V.3.4.8 Etude spectrométrique

Une analyse spectrométrique infrarouge a été réalisée dans l'objectif de voir l'influence du vieillissement sur la composition chimique de la paraffine. Cette étude est basée sur la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette dernière dépend principalement de la nature des atomes, de la nature de la déformation, du type de liaison (simple, double ou triplé), et aussi du solvant utilisé.

La Figure 224 montre une comparaison entre les spectres de la paraffine neuve et de la paraffine vieillie.

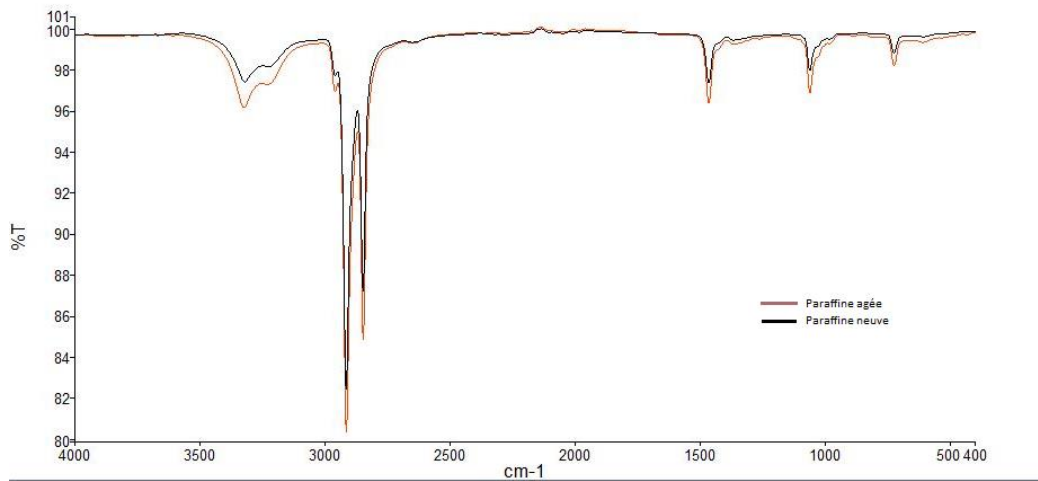


Figure 224 : Analyse spectrométrique de paraffine neuve et vieillie

D'après la Figure 224, la forme des pics est identique et apparaissent au même nombre d'onde, ce qui signifie que la structure chimique du matériau n'a pas été altérée par les 8500 cycles de chauffage et de refroidissement imposés.

#### **V.4 Conclusion partielle**

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés dans ce chapitre afin d'observer l'effet d'un cyclage thermique sur la dégradation de la performance thermique du matériau composite. Le premier dispositif de vieillissement a permis d'imposer 1500 cycles sur une plaque. Une migration de la paraffine à la surface du GNE, et des fissures suivant le plan de la plaque ont été observées après le cyclage. Les propriétés thermiques de la plaque vieillie ont été identifiées à l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le chapitre 3. Cette caractérisation a montré que la conductivité thermique plane n'a pas variée, alors que les résistances thermiques entre l'échantillon et la pièce de cuivre et entre l'échantillon et la plaque de téflon ont augmentées. Ceci est dû à la déformation de la plaque observée au cours du cyclage. L'encapsulation de la plaque pourrait s'avérer une solution intéressante pour limiter ces effets. La conductivité thermique transverse a été aussi étudiée dans ce chapitre à l'aide du dispositif de plaque chaude gardée. Les résultats ont montré que la conductivité thermique n'a pas varié après 1500 cycles.

Le second dispositif de vieillissement a permis d'imposer 8500 cycles sur des cylindres de matériau composite, encapsulés d'aluminium. Comme précédemment, des fissures de la structure du matériau composite ont été observées après le vieillissement. La puissance thermique échangée ainsi que l'énergie ont été calculées tout au long des essais montrant que cette dernière ne varie que peu entre le début et la fin des essais de vieillissement.

La variation de température de changement de phase, ainsi que la chaleur latente de la paraffine vieillie ont été relevées et comparées avec les propriétés thermiques de la paraffine non vieillie. Les résultats ont montré que les températures de changement de phase sont quasi-identiques après le vieillissement du matériau. La chaleur latente a diminué de moins de 10%.

Une analyse spectrométrique infrarouge a été réalisée afin de voir l'effet du vieillissement sur les composants du MCP. Les résultats ont montré que la structure chimique du matériau n'a pas été altérée par les 8500 cycles de chauffage et de refroidissement imposés.





## **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux réalisés au cours de la thèse ont permis d'effectuer une étude fine des transferts thermiques dans un échangeur-stockeur, comportant un MCP et une structure conductrice de type graphite naturel expansé compressé. Ce matériau composite a été utilisé pour un système de stockage thermique par chaleur latente, compatible avec une application industrielle, permettant un stockage et un déstockage rapide de l'ordre de la minute, à une température de l'ordre de 70°C. Dans ce contexte, le MCP utilisé est de type paraffine RT70 HC ayant une température de fusion d'environ 70°C, une chaleur latente de 260 kJ.kg<sup>-1</sup> et une conductivité thermique de 0.2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. La conductivité thermique du MCP a été augmentée par l'utilisation d'une matrice de graphite de type Graphite Naturel Expansé compressé (GNE) possédant une densité de 0.2 et une conductivité thermique d'environ 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Une caractérisation des propriétés thermiques du matériau composite a été réalisée. Celle-ci est basée sur l'identification des températures de fusion/solidification, capacité thermique massique, chaleur latente, conductivité thermique, masse volumique, expansion du matériau et la surfusion. Ces propriétés ont été identifiées par une méthode directe en utilisant plusieurs dispositifs expérimentaux. La mesure de la conductivité thermique réalisée en plaque chaude gardée a confirmé le caractère orthotrope, avec des valeurs de conductivités thermiques de l'ordre de quatre fois plus élevées suivant la direction plane par rapport à la direction transverse. Ce caractère est dû au mode de fabrication du GNE. D'autre part, la conductivité thermique plane du matériau composite obtenue a montré une augmentation de cent fois par rapport au MCP seul.

L'originalité du travail est que le MCP utilisé possède une cinétique de cristallisation présentant deux transformations différentes. Dans ce cadre, deux études ont été menées utilisant deux approches différentes. La première est basée sur l'identification de la fonction de cinétique de cristallisation du pic majoritaire, en cas anisotherme. La seconde a permis d'identifier pour chaque transformation, une fonction de cinétique de cristallisation, en cas isotherme. Cette étude a permis aussi de connaître la forme des entités cristallines et le type de germination pour chaque transformation. Ceci a été validé par visualisation sous microscope. Il a été montré que les entités cristallines sont sous forme de bâtonnets présentant une germination sporadique pour la première transformation, et instantanée pour la seconde transformation.

L'expansion thermique du matériau composite a été mesurée à l'aide du dispositif de PVT-alpha et confirmé à l'aide du dilatomètre. Les résultats ont montré que la dilatation thermique du matériau se produit principalement suivant l'épaisseur de la plaque avec une augmentation d'environ 9% dans la direction transverse contre 0,7 % suivant le plan. Il a été aussi observé que la dilatation thermique augmente d'une manière abrupte, une fois la température de fusion est atteinte.

Un dispositif expérimental couplé à une méthode inverse a été développé pour une identification de la conductivité thermique plane. Celle-ci a été réalisée dans l'optique de confirmer la valeur obtenue à l'aide du dispositif de plaque chaude gardée. Ce modèle a

également été utilisé pour identifier et étudier les différentes résistances thermiques de contact avec le matériau en fonction de la phase solide et liquide du matériau. Les résultats ont permis de confirmer les mesures en plaque chaude gardée et soulignent l'intérêt d'un tel dispositif pour une identification multi-paramètres.

L'ensemble des résultats obtenus dans la partie caractérisation, ont été utilisés pour modéliser le comportement thermique d'une plaque de matériau composite, et d'un cylindre encapsulé d'aluminium, pendant le changement de phase. Pour chaque géométrie un dispositif expérimental a été conçu et modélisé. Les résultats expérimentaux ont permis de valider le modèle numérique de changement de phase en utilisant trois formulations de conservation d'énergie : la méthode  $C_p$  apparent, la méthode enthalpique et une méthode introduisant la fonction de cinétique de cristallisation. L'évolution des températures obtenues expérimentalement ont été confrontées à celle obtenue numériquement. En phase de fusion, la méthode enthalpique a montré les résultats les plus satisfaisants et en parfaite concordance avec les résultats obtenus expérimentalement. Et, en phase de solidification, c'est la méthode de cinétique de cristallisation, utilisant le modèle de Nakamura qui a montré les résultats les plus satisfaisants. Cette dernière a été modélisée, en prenant en compte la fonction de cinétique pour chaque transformation. Or, dans le cas des cylindres encapsulés, une extrapolation des valeurs de  $K_{Nakamura}$  dans une large plage de températures pour la seconde transformation, s'est avérée nécessaire. En effet, la fonction a été mesurée expérimentalement à l'aide de la DSC, dans un intervalle incomplet de température. Nous avons montré par ailleurs que l'identification de la cinétique par méthode inverse est possible sur les cylindres de taille centimétrique, en installant un thermocouple à cœur et un fluxmètre en surface.

Les propriétés thermiques obtenues à l'aide des méthodes directes ainsi que celles obtenues en utilisant la méthode inverse, ont été utilisées pour modéliser numériquement le changement de phase d'un échangeur-stockeur, composé d'un réseau de (20) plaques traversés par cinq tubes en cuivre, où circule un fluide caloporteur. Le modèle numérique repose sur la simulation par éléments finis dans deux directions de l'espace, celles de la plaque de composite, associée à une méthode analytique qui couple les plaques de matériau composite dans la direction du fluide caloporteur. En phase de fusion, la méthode enthalpique a montré des résultats satisfaisants, et en phase de solidification, la méthode enthalpique et la méthode de cinétiques de cristallisation ont montré des résultats quasi-identiques. Ceci montre qu'à l'échelle d'un stock, une approche par méthode enthalpique est suffisante en termes énergétiques pour dimensionner un système. A noter, que les deux méthodes de cinétiques de cristallisation utilisant deux approches différentes ont été testées et ont montré des résultats identiques.

Afin de donner des informations sur la dégradation thermique de la plaque et du stock constitué de cylindres encapsulés, une étude de vieillissement a été réalisée. Deux dispositifs expérimentaux ont été conçus et testés pour chaque configuration. Le premier dispositif de vieillissement a permis d'imposer 1500 cycles sur une plaque de matériau composite. Le

système a montré une légère modification de la structure du matériau composite, en observant une migration de la paraffine à la surface, et des fissures dans la tranche à la périphérie de la plaque ont été observées. Une comparaison entre les propriétés thermiques identifiées avant et après le vieillissement a montré que la conductivité thermique plane et transverse n'a pas varié, néanmoins, les résistances thermiques entre l'échantillon et son environnement ont été augmentées. L'encapsulation de la plaque pourrait s'avérer une solution intéressante pour limiter ces effets. Le second dispositif de vieillissement a permis d'imposer 8500 cycles sur des cylindres de matériau composite, encapsulés d'aluminium. Des fissures de la structure du matériau composite ont été aussi observées après le vieillissement. Une comparaison entre la puissance thermique et l'énergie entre le début du cyclage et la fin du cyclage a été réalisée. Les résultats ont montré que la performance thermique n'était pas significativement affectée par le cyclage thermique.

Des perspectives nombreuses sont ouvertes par ces travaux. Tout d'abord, réaliser une étude paramétrique des propriétés du matériau composite, telles que la densité du GNE, ou l'utilisation d'un autre type de paraffine peut être proposé. Ainsi, une modélisation et validation des modèles de changement de phase dans un stock de plus grande dimension est aussi envisagée. Par ailleurs, une optimisation des performances de l'échangeur-stockeur, en modifiant l'espacement des tubes, ou en augmentant le nombre de plaques est imaginée. Le développement de la méthode de détermination de la cinétique sur un cylindre et une plaque instrumentée en utilisant une méthode inverse constitue aussi une piste prometteuse, et une alternative à des mesures DSC fastidieuses.

Concernant le stock de type lit fixe avec cylindres, une caractérisation plus fine, notamment en identifiant la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la paroi, en fixant un fluxmètre est envisagée. Et enfin, il serait intéressant de réaliser une modélisation du stock rempli d'un grand nombre de cylindres encapsulés.

## Références bibliographiques

- [1] Kevin MERLIN, "Caractérisation thermique d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice," thèse de doctorat, Université de Nantes, 2016.
- [2] K. Merlin, J. Soto, D. Delaunay, and L. Traonvouez, "Industrial waste heat recovery using an enhanced conductivity latent heat thermal energy storage," *Appl. Energy*, vol. 183, pp. 491–503, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.007.
- [3] H. Nazir *et al.*, "International Journal of Heat and Mass Transfer Recent developments in phase change materials for energy storage applications : A review," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 129, pp. 491–523, 2019, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126.
- [4] H.Mehling et L.F.Cabeza, "Heat and cold storage with PCM," *Springer - Verlag Berlin Heidelb. ed*, 2008.
- [5] Dincer, I., "On thermal energy storage systems and applications in buildings," *Energy Build.*, vol. 34, pp. 377–388, 2002.
- [6] S. M. Hasnain, "Review on sustainable thermal energy storage technologies, part 1 : heat storage materials and techniques," *Energy Conver*, vol. 39(11), pp. 1127–1138, 1998.
- [7] J. P. A. Lopez, "Méthodologie de conception des matériaux architectures pour le stockage latent dans le domaine du bâtiment," Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2013.
- [8] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, and L. Luo, "A review of potential materials for thermal energy storage in building applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 327–349, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.025.
- [9] R. Tiskatine *et al.*, "Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 169, no. October 2016, pp. 245–257, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.033.
- [10] L. EL-Kaddadi, M. Asbik, N. Zari, and B. Zeghmati, "Experimental study of the sensible heat storage in the water/TiO<sub>2</sub> nanofluid enclosed in an annular space," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 122, pp. 673–684, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.05.054.
- [11] Á. G. Fernández and J. C. Gomez-Vidal, "Thermophysical properties of low cost lithium nitrate salts produced in northern Chile for thermal energy storage," *Renew. Energy*, vol. 101, no. 3, pp. 120–125, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.08.052.
- [12] L. Doretto, F. Martelletto, and S. Mancin, "A simplified analytical approach for concrete sensible thermal energy storages simulation," *J. Energy Storage*, vol. 22, no. October 2018, pp. 68–79, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.029.
- [13] E. Oró, A. Gil, A. de Gracia, D. Boer, and L. F. Cabeza, "Comparative life cycle assessment of thermal energy storage systems for solar power plants," *Renew. Energy*, vol. 44, pp. 166–173, 2012, doi: 10.1016/j.renene.2012.01.008.

- [14] Ambassade de France en Allemagne, "BE Allemagne numéro 404 – <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/56064.htm>," 2008.
- [15] L. Andre, "Stockage thermochimique de l' énergie solaire concentrée à partir de matériaux innovants par réactions solide-gaz réversibles To cite this version : HAL Id : tel-01806335 Présentée par Stockage thermochimique de l' énergie solaire concentrée à partir de," 2018.
- [16] D. Verdier-gorcias, "Stockage thermique de protection à chaleur latente intégré à un récepteur solaire à air pressurisé To cite this version : HAL Id : tel-01315613 Spécialité : Energétique et Génie des Procédés Présentée par," 2016.
- [17] N. L. Ferber, "Validation expérimentale d' un système de stockage thermocline air/céramique à échelle pilote - développement d' un matériau céramique issu de sous-produits industriels To cite this version : HAL Id : tel-02052245 Préparée au sein de l' école doctora," Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE PERPIGNAN, 2019.
- [18] J. G. L. Frank S. Barnes, *Large Energy Storage Systems*, Book. 2011.
- [19] A. I. F. J. Giro-Paloma, M. Martínez, L.F. Cabeza, "Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM)," *Energy Rev*, no. a review, *Renew. Sustain*, pp. 1059–1075, 2016.
- [20] H. M. L. Cabeza, "Heat and cold storage with PCM," *Springer - Verlag Berlin Heidelb. ed*, 2008.
- [21] M. DUQUESNE, "RÉSOLUTION ET RÉDUCTION D'UN MODÈLE NON-LINÉAIRE DE STOCKAGE D'ÉNERGIE PAR ADSORPTION SUR DES ZÉOLITHES," Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2013.
- [22] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, "A review on long-term sorption solar energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.05.008.
- [23] P. Dolado, A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. La, and L. F. Cabeza, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation . Part 1 — Concepts , materials and modellization," vol. 14, pp. 31–55, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.035.
- [24] T. K. D. Singh, W. Zhao, W. Yu, D.M. France, "Analysis of a graphite foam– NaCl latent heat storage system for supercritical CO2 power cycles for concentrated solar power," *Sol. Energy*, pp. 232–242, 2015.
- [25] N. M. S. Rajendrasiva, T. Senthil, kuma, "Experimental investigation on phase change materials," *Conf. Energy Effic. Technol. Automob. (EETA' 15)*, pp. 127–132, 2015.
- [26] I. E. Agency, *Energy Statistics*, Book. 2014.
- [27] Sacha RIGAL, "Stockage par matériaux à changement de phase de l'énergie thermique rejetée par l'industrie à basse température," Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2015.
- [28] F. CORDEIRO CAVALCANTI, "Caractérisation thermique de produits de l'état liquide à l'état solide," Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon,

2006.

- [29] J. WU, "Modélisation dynamique d'un système couplé pompe à chaleur – stockage thermique par matériaux à changement de phase. Approche systémique et validation expérimentale.," vol. 1, 2015.
- [30] D. Chandra, R. Chellappa, and W. Chien, "Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials," vol. 66, pp. 235–240, 2005, doi: 10.1016/j.jpccs.2004.08.047.
- [31] Y. Quanying and L. Chen, "The thermal storage performance of monobasic , binary and triatomic polyalcohols systems," vol. 82, pp. 656–662, 2008, doi: 10.1016/j.solener.2007.12.008.
- [32] Q. Cao and P. Liu, "POLYMER Hyperbranched polyurethane as novel solid – solid phase change material for thermal energy storage," vol. c, pp. 2931–2939, 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.07.020.
- [33] Z. Du X. Du, H. Wang, X. Cheng, "Synthesis and thermal energy storage properties of a solid–solid phase change material with a novel combpolyurethane block copolymer structure," pp. 42643–42648., 2016.
- [34] W. Kong, X. Fu, Z. Liu, C. Zhou, and J. Lei, "A facile synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 117, pp. 622–628, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.10.088.
- [35] Q. Li, C. Wang, and X. Lan, "silica gel for thermal energy storage," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, no. 1, pp. 49–54, 2017, doi: 10.1016/j.ccllet.2016.05.024.
- [36] K. P. et K. Pielichowski, "Phase change materials for thermal energy storage," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 123, pp. 65 67-, 2014.
- [37] F. Roget, "Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température," 2012.
- [38] L. F. C. et H. M. B. Zalba, J. M. Marin, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, pp. 251–83, 2003.
- [39] A. de G. et A. I. F. L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 1675–95, 2011.
- [40] B. C. et N. Leon, "High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 724–37, 2013.
- [41] A. Nematpour Keshteli and M. Sheikholeslami, "Nanoparticle enhanced PCM applications for intensification of thermal performance in building: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 274, pp. 516–533, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.151.
- [42] M. M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, and B. Tang, "Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for

- thermal energy storage—A review,” *Appl. Energy*, vol. 235, no. November 2018, pp. 846–873, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.11.017.
- [43] Z. Huaichen, R. van Wissen, S. Nedea, and C. Rindt, “Characterization of sugar alcohols as seasonal heat storage media – experimental and theoretical investigations,” *Eurotherm Semin. #99 - Adv. Therm. energy storage Technol.*, no. May, pp. 1–11, 2014.
- [44] M. M. Kenisarin, “High-temperature phase change materials for thermal energy storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, pp. 955–70, 2010.
- [45] A. Soupart-caron, “Stockage de chaleur dans les Matériaux à Changement de Phase,” Université Grenoble Alpes, 2015.
- [46] M. Martinelli, “Stockage d’énergie thermique par changement de phase – Application aux réseaux de chaleur,” Thèse de doctorat, Université grenoble alpes, 2017.
- [47] R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V Tyagi, H. S. C. Metselaar, and S. C. Sandaran, “Developments in organic solid – liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage,” vol. 95, pp. 193–228, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.01.084.
- [48] K. S. S.D. Sharma, H. Kitano, “Phase change materials for low temperature solar thermal applications,” *ResRepFacEngMie Univ*, vol. 29, pp. 31–64, 2004.
- [49] S. N. Gunasekara, V. Martin, and J. N. Chiu, “Phase equilibrium in the design of phase change materials for thermal energy storage : State-of-the-art,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. January, pp. 558–581, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.108.
- [50] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [51] E. Leang, P. Tittlein, L. Zalewski, and S. Lassue, “Numerical and Experimental Investigations of Composite Solar Walls Integrating Sensible or Latent Heat Thermal Storage,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 5, p. 1854, 2020, doi: 10.3390/app10051854.
- [52] Z. Huang, Z. Luo, X. Gao, X. Fang, Y. Fang, and Z. Zhang, “Investigations on the thermal stability , long-term reliability of LiNO<sub>3</sub> / KCl – expanded graphite composite as industrial waste heat storage material and its corrosion properties with metals,” *Appl. Energy*, vol. 188, pp. 521–528, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.010.
- [53] G. Nardin, A. Meneghetti, F. D. Magro, and N. Benedetti, “PCM-based energy recovery from electric arc furnaces,” vol. 136, pp. 947–955, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.052.
- [54] A. S. Varnaite` -Z`uravliova, L. Stygiene` , S. Krauledas, G. Minkuviene` and A. A. Sankauskaite` , “The dependance of effectiveness of incorporated microencapsulated phase change materials on different structures of knitted fabrics,” *Fibers Polym*, pp. 1125–1133, 2015.
- [55] M. R. I. Dincer, “Thermal Energy Storage Systems and Applications,” *Second ed.*, WILEY, 2011.



- [56] S. V. G. Æ, "Advances in mesoscale thermal management technologies for microelectronics," vol. 37, pp. 1165–1185, 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2005.07.017.
- [57] Y. C. et Al., "The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials," *Energy Mater*, 2011.
- [58] I. Tavman, Y. Aydogdu, M. Kök, A. Turgut, and A. Ezan, "Measurement of heat capacity and thermal conductivity of HDPE/expanded graphite nanocomposites by differential scanning calorimetry," *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 50, no. 1, pp. 56–60, 2011.
- [59] S. Pincemin, R. Olives, X. Py, and M. Christ, "Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage," vol. 92, pp. 603–613, 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2007.11.010.
- [60] M. Li, "A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity," *Appl. Energy*, vol. 106, pp. 25–30, 2013.
- [61] T. Xu, Q. Chen, G. Huang, Z. Zhang, X. Gao, and S. Lu, "Preparation and thermal energy storage properties of d-Mannitol/expanded graphite composite phase change material," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 155, pp. 141–146, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.003.
- [62] A. Sari and A. Karaipekli, "Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 8–9, pp. 1271–1277, 2007, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004.
- [63] X. Xiao, P. Zhang, and M. Li, "Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material," *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 1357–1366, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.050.
- [64] H. T. et Al, "Enhanced thermal conductivity of ternary carbonate salt phase change material with Mg particles for solar thermal energy storage," *Appl. Energy*, vol. 204, pp. 525–530, 2017.
- [65] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Y. Li, and L. Chen, "Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers," *Sol. Energy*, vol. 84, no. 2, pp. 339–344, 2010, doi: 10.1016/j.solener.2009.12.004.
- [66] S. Harish, D. Orejon, Y. Takata, and M. Kohno, "Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 80, pp. 205–211, 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.01.056.
- [67] T. Oya, T. Nomura, M. Tsubota, N. Okinaka, and T. Akiyama, "Thermal conductivity enhancement of erythritol as PCM by using graphite and nickel particles," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 61, no. 2, pp. 825–828, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.05.033.
- [68] X. Liu and Z. Rao, "Experimental study on the thermal performance of graphene and exfoliated graphite sheet for thermal energy storage phase change material," *Thermochim. Acta*, vol. 647, pp. 15–21, 2017, doi: 10.1016/j.tca.2016.11.010.
- [69] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer, "Heat transfer

- enhancement in a latent heat storage system,” *Sol. Energy*, vol. 65, no. 3, pp. 171–180, 1999, doi: 10.1016/S0038-092X(98)00128-5.
- [70] Z. A. Qureshi, H. M. Ali, and S. Khushnood, “Recent advances on thermal conductivity enhancement of phase change materials for energy storage system: A review,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 127, pp. 838–856, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.049.
- [71] T. X. Li, D. L. Wu, F. He, and R. Z. Wang, “Experimental investigation on copper foam/hydrated salt composite phase change material for thermal energy storage,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 115, pp. 148–157, 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.056.
- [72] D. J. A. G. and Hoogendoorn, “Thermal Storage of Solar Energy Improvement of Heat Transport in Paraffines for Latent Heat Storage Systems,” *Ed. Springer Netherlands*, pp. 123–33, 1981.
- [73] C. Wang, T. Lin, N. Li, and H. Zheng, “Heat transfer enhancement of phase change composite material: Copper foam/paraffin,” *Renew. Energy*, vol. 96, pp. 960–965, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.04.039.
- [74] M. L. X. Xiao, P. Zhang, “Preparation and thermal characterization of paraffin/ metal foam composite phase change material,” *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 1357–1366, 2013.
- [75] X. Huang, Y. Lin, G. Alva, and 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*, vol. 170, no. March, pp. 68–76, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.059.
- [76] C. Y. C. A. Hussain, C.Y. Tso, “Experimental investigation of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using nickel foam-paraffin composite,” *Energy*, vol. 115, pp. 209–218, 2016.
- [77] A. K. A. Sari, “Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, pp. 1271–1277, 2007.
- [78] R. Tamme, T. Bauer, J. Buschle, D. Laing, and W. Steinmann, “Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, pp. 264–271, 2008, doi: 10.1002/er.
- [79] Z. Tao, H. Wang, J. Liu, W. Zhao, Z. Liu, and Q. Guo, “Dual-level packaged phase change materials – thermal conductivity and mechanical properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 169, no. December 2016, pp. 222–225, 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.030.
- [80] Z. Ling, J. Chen, T. Xu, X. Fang, X. Gao, and Z. Zhang, “Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 102, pp. 202–208, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.11.040.
- [81] K. Merlin, D. Delaunay, J. Soto, and L. Traonvouez, “Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage systems : Comparative study of different solutions and

- thermal contact investigation between the exchanger and the PCM," *Appl. Energy*, vol. 166, pp. 107–116, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.01.012.
- [82] X. Py, R. Olives, and S. Mauran, "Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, pp. 2727–2737, 2001.
- [83] F. Agyenim, P. Eames, and M. Smyth, "A comparison of heat transfer enhancement in a medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 9, pp. 1509–1520, 2009, doi: 10.1016/j.solener.2009.04.007.
- [84] E. Fleming, S. Wen, L. Shi, and A. K. Da Silva, "Experimental and theoretical analysis of an aluminum foam enhanced phase change thermal storage unit," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 82, pp. 273–281, 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.11.022.
- [85] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer, "Experimental analysis and numerical modelling of inward solidification on a finned vertical tube for a latent heat storage unit," *Sol. Energy*, vol. 60, no. 5, pp. 281–290, 1997, doi: 10.1016/S0038-092X(96)00167-3.
- [86] A. Gil *et al.*, "Experimental analysis of hydroquinone used as phase change material (PCM) to be applied in solar cooling refrigeration," *Int. J. Refrig.*, vol. 39, pp. 95–103, 2014, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.05.013.
- [87] F. L. Tan, S. F. Hosseinizadeh, J. M. Khodadadi, and L. Fan, "Experimental and computational study of constrained melting of phase change materials (PCM) inside a spherical capsule," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 15–16, pp. 3464–3472, 2009, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.02.043.
- [88] C. J. Ho and R. Viskanta, "Heat transfer during inward melting in a horizontal tube," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 27, no. 5, pp. 705–716, 1984, doi: 10.1016/0017-9310(84)90140-6.
- [89] A. F. Regin, S. C. Solanki, and J. S. Saini, "An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules : Numerical investigation," vol. 34, pp. 1765–1773, 2009, doi: 10.1016/j.renene.2008.12.012.
- [90] N. Calvet, X. Py, R. Olivès, J. P. Bédécarrats, J. P. Dumas, and F. Jay, "Enhanced performances of macro-encapsulated phase change materials (PCMs) by intensification of the internal effective thermal conductivity," *Energy*, vol. 55, pp. 956–964, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.03.078.
- [91] S. J. et S. D. Pohekar, "Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, pp. 2225–2244, 2009.
- [92] A. F. et I. M. Karkri, M. Lachheb, Z. Nogellova, B. Boh, B. Sumiga, M. A. AlMaadeed and Krupa, "Thermal properties of phase-change materials based on high-density polyethylene filled with micro-encapsulated paraffin wax for thermal energy storage," *Energy Build.*, 2015.
- [93] L. Vorbeck, S. Gschwander, P. Thiel, B. Lüdemann, and P. Schossig, "Pilot application of phase change slurry in a 5m<sup>3</sup> storage," *Appl. Energy*, vol. 109, pp. 538–543, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.019.

- [94] S. J. et S. D. Pohekar, "Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, pp. 2225–2244, 2009.
- [95] H. M. et R. Pitz-Paal, "Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants," *Sol. Energy*, vol. 81, pp. 829–837, 2007.
- [96] G. Peiró, J. Gasia, L. Miró, and L. F. Cabeza, "Experimental evaluation at pilot plant scale of multiple PCMs (cascaded) vs. single PCM configuration for thermal energy storage," *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 729–736, 2015, doi: 10.1016/j.renene.2015.05.029.
- [97] C. Le Bot and D. Delaunay, "Rapid solidification of indium : Modeling subcooling," vol. 59, 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2007.03.010.
- [98] H. J.-D. LAURITZEN J-I., "Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem.*, vol. 64A, pp. 73–102, 1960.
- [99] N. Brahmia, "Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins," Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [100] Baptiste PIGNON, "Cristallisation des polymères semi-cristallins en condition thermique extrême," Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2015.
- [101] J. FARAJ, "Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)," Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2016.
- [102] D. H. and L. Miller, "Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment," *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, pp. 3151–3212, 1997.
- [103] M. Zinet, "Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques," Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2010.
- [104] S. Karpp-Pfordt, "Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibre de verre)," Université "Claude Bernard" Lyon 1, 2016.
- [105] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres," Université de Nantes, 2006.
- [106] E. Koscher, "Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques," Université de claudes bernard - Lyon 1, 2002.
- [107] M. Avrami, "Kinetics of phase change II : transformation-time relations for random distribution of nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 224, 1940.
- [108] M. Avrami, "Kinetics of phase change III : granulation, phase change, and microstructure," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [109] A. M., "Kinetics of phase change. I : General theory," *J. Chem. Physics*, vol. 7, pp. 1103–

- 1112, 1939.
- [110] A. M., "Kinetics of phase change. II : Transformation-Time for random distribution of nuclei," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212–224, 1940.
- [111] A. M., "Kinetics of phase change. III : Granulation, phase change, and microstructure.," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177–184, 1941.
- [112] T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal," *Polymer (Guildf)*., vol. 12, pp. 150–158, 1971.
- [113] T. Nakamura, K. Wantanabe, K., Katayama, K., and Amano, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers I : relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [114] A. T. NAKAMURA K., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymer II: consideration of the isokinetic condition.," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, pp. 1031–1041, 1973.
- [115] S. J. E. PATEL R.M., "Crystallization kinetics during polymer processing analysis of available approaches for process modelling," *Polym. Eng. Sci*, vol. 31, pp. 730–738, 1991.
- [116] D. Delaunay, P. Carré, D. Delaunay, P. Carré, and D. De, "Dispositif de mesure automatique de la conductivité thermique des matériaux à changement de phase To cite this version : HAL Id : jpa-00244990," 1982.
- [117] J. D. M. and R. B. Prime, "Thermal analysis of polymers : Fundamentals and Applications," 2009.
- [118] G. L. and C. Naddeo, "Some issues on polymer crystallization kinetics studied by DSC non isothermal tests," *Polym. Bull.*, vol. 56, no. 6, pp. 591–598, 2006.
- [119] C. Vélez, M. Khayet, and J. M. O. De Zárate, "Temperature-dependent thermal properties of solid / liquid phase change even-numbered n- alkanes : n- Hexadecane , n- octadecane and n- eicosane," vol. 143, pp. 383–394, 2015.
- [120] Z. T. L. Wange, S. Metcalf, R.E. Critoph, R. Thorpe, "Thermal conductivity and permeability of consolidated expanded naturel graphite teated with sulphuric acid," *ELSEVIER*, vol. 49, pp. 4812–4819, 2011.
- [121] J. D. M. R. B. PRIME, *Thermal Analysis of polymers*, Book. 2009.
- [122] O. T., "Kinetics if non-isothermal crystallization," *Polymer (Guildf)*., vol. 12, pp. 15–158, 1971.
- [123] T. Ozawa, "Kinetics of nonisothermal crystallization," *Polymer (Guildf)*., vol. 12, p. 150, 1971.
- [124] A. T. NAKAMURA K., WATANABE K., KATAYAMA K., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymer I : relationship between crystallization temperature, crystalinity, and cooling conditions.," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 1077–1091, 1972.
- [125] V. M. S. Van Herwaarden, E. Lervolino, F. van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenars,

- “Design , performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1,” *Thermochim. Acta*, vol. 522, pp. 46–52, 2011.
- [126] Y. C. S.-P. Rwei, Y. Tseng, K. Chiu, S. Chang, “The crystallization kinetics of Nylon 6/6T and Nylon 66/6T copolymers,” *Thermochim. Acta*, vol. 555, pp. 37–45, 2013.
- [127] X. Tardif, “Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression,” Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2012.
- [128] M. Villière, “Analyse des transferts de chaleur couplés à la saturation pendant l’imprégnation d’un renfort fibreux,” Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2013.
- [129] J. S. Mariam Jadal, Kevin Merlin, Didier Delaunay, Lingai LUO, “Etude d’un dispositif de caractérisation thermique de matériaux composites : application à un matériau à changement de phase dans une structure conductrice,” in *Compte rendu du Congrès de la Société Française de la Thermique SFT*, 2016.
- [130] L. E. Goodrich, “Efficient numerical technique for one-dimensional thermal problems with phase change,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 21, pp. 615–621, 1978.
- [131] M. A. S. et L. A. C. S.R. Idelsohn, “Numerical methods in phase change problems. Archives of Computational Methods in Engineering,” *Arch. Comput. Methods Eng.*, 1994.
- [132] Y. M. et A. Chait, “An alternative formulation of the apparent heat capacity method for phase-change problems,” *J. Numer. Heat Transf. Part B Fundam. Int. J. Comput. Methodol.*, vol. 4, pp. 273–300, 1993.
- [133] J. P. A. L, “Méthodologie de conception des matériaux architectures pour le stockage latent dans le domaine du bâtiment,” 2013.
- [134] H. H. and S. A. Argyropoulos, “Mathematical modelling of solidification and melting: a review,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 4, 1996.
- [135] R. W. L. and K. Ravindra, “Finite element simulation of metal casting,” *Int. J. Numer. Engng*, pp. 29–59, 2000.
- [136] P. Universit *et al.*, “Modélisation de la solidification par la méthode d’enthalpie,” pp. 2012–2013.
- [137] A. Levy, “A Novel Physics Node for Nakamura Crystallization Kinetics,” *Int. J. Theor. Appl. Math.*, 2017.
- [138] D. Maillet and M. Sablier, “Spectrométrie de en masse - Principe Problèmes inverses diffusion thermique - Formulation et résolution du et appareillage problème des moindres carrés Par : Problèmes inverses en diffusion thermique Formulation et résolution du problème des moindres carr,” 2015.
- [139] B. J. V. et A. K. J, “Parameter Estimation in Engineering and Science.,” *New York John Wiley Sons Inc.*, p. 502, 1977.
- [140] S. A. N. et R. N. C. PINHEIRO R. P. F., “Solução do problema inverso de transferência

radiativa com momentos de q-discrepância,” in *In : Proceedings of the 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ENCIT), CIT04-0604*, 2004.

- [141] R. Le Goff, N. Boyard, V. Sobotka, N. Lefvre, and D. Delaunay, “Inverse estimation of the crystallization kinetic function of semi-crystalline polymers and short fibre reinforced composites in moderate cooling conditions,” *Polym. Test.*, vol. 30, no. 6, pp. 678–687, 2011, doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.05.010.
- [142] J. T. Dawid Taler, “Simple heat transfer correlations for turbulent tube flow,” in *4th Scientific and Technical Conference on Modern Technologies and Energy Systems*, 2017.





## Annexe 1

L'algorithme pour la solution d'un problème inverse d'estimation par la méthode de Levenberg-Marquardt est organisé suivant 8 étapes [138] :

### Etape 0 :

Attribution des valeurs initiales pour :

- Le vecteur des paramètres à estimer  $P^k$
- Le scalaire  $\mu^k$

### Etape 1 :

Résolution du modèle direct avec les valeurs de  $P^k$ . Ceci va permettre d'obtenir la réponse théorique du système  $R(t, P^k)$

### Etape 2:

Calcul la matrice  $S(P^k)$ . Cette fonction représente la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées par le modèle direct.

$$S(P) = \sum_{i=1}^I [Y_i - R_i(P)]^2$$

Cette fonction peut être simplifiée et écrite sous la forme matricielle suivante :

$$S(P) = [Y(t) - R(t, P)]^T \cdot [Y(t) - R(t, P)]$$

Avec :

$Y(t)$  sont les mesures expérimentales pour les temps  $t$

$P$  est le vecteur des paramètres qui intervient dans le modèle direct

### Etape 3 :

Détermination de la matrice de sensibilité  $J(t, P^k)$  ou matrice Jacobienne. Cette matrice est la dérivée première de la réponse théorique du système  $R(t, P)$  par rapport au vecteur des paramètres  $P$ .

$$J(t, P) = \left[ \frac{\partial R^T(t, P)}{\partial P} \right]^T$$

Ensuite la matrice diagonale  $\Omega^k$  de la matrice de sensibilité est calculée :

$$\Omega^k = \text{diag} [J^T(t, P^k) \cdot J(t, P^k)]$$

Etape 4 :

Calcul des valeurs de  $\Delta P^k$ , qui permet de déterminer l'itération suivante :

$$\Delta P^k = [J^T(t, P^k).J(t, P^k) + u^k \Omega^k]^{-1} . J^T(t, P^k) . [Y(t) - R(t, P^k)]$$

Etape 5 :

Ensuite, les nouvelles valeurs des paramètres  $P^{k+1}$  sont calculées :

$$P^{k+1} = P^k + \Delta P^k$$

Etape 6:

Résolution du modèle direct avec les nouvelles valeurs des paramètres  $P^{k+1}$  afin d'obtenir la nouvelle réponse théorique du système  $R(t, P^{k+1})$ .

Ensuite, calcul de  $S(P^{k+1})$  avec la même équation de l'itération précédente :

$$S(P) = [Y(t) - R(t, P)]^T . [Y(t) - R(t, P)]$$

Etape 7 :

Si  $S(P^k) > S(P^{k+1})$ ,  $\mu^k$  est remplacé par  $10 \cdot \mu^k$  et retour à étape 4

Si  $S(P^{k+1}) \leq S(P^k)$ , les nouveaux paramètres estimés  $P^{k+1}$  sont acceptés et  $\mu^k$  est remplacé par  $0,1 \cdot \mu^k$

Etape 8 :

Vérification du critère d'arrêt d'itération :

$$\max \left[ \frac{P_j^{k+1} - P_j^k}{P_j^k + e_2} \right] < e_1, \text{ avec } j = 1, \dots, N$$

Avec N est le nombre total de paramètres à estimer,  $e_1$  est un petit nombre (généralement de l'ordre de  $10^{-4}$ ) qui représente l'erreur relative de convergence et  $e_2 (< 10^{-2})$  permet d'éviter la situation où  $P_j^k = 0$ .

La procédure itérative s'arrête si le critère est satisfait. Dans le cas le contraire, retour à étape 3.

**Titre :** Caractérisation thermique d'un échangeur-stockeur constitué d'un matériau à changement de phase dans une structure conductrice

**Mots clés :** Stockage thermique, Chaleur latente, Matériaux à changement de phase, Graphite naturel expansé, Conductivité thermique, Cinétique de cristallisation

**Résumé :** La récupération de rejet thermique présente un enjeu important pour l'amélioration de l'efficacité énergétique et économique. Le stockage par chaleur latente présente une solution prometteuse pour synchroniser la production, avec la consommation. Nous nous sommes intéressés aux applications à cycles thermiques courts. Cependant les Matériaux à Changement de Phase (MCP) sont peu conducteurs. Un concept à base de paraffine et de Graphite Naturel Expansé (GNE) a été fabriqué et caractérisé. Le MCP possède une cinétique de cristallisation présentant deux transformations différentes. La fonction de cinétique de cristallisation de chaque transformation a été identifiée. La conductivité thermique plane et les résistances thermiques de contact ont été identifiées, en phase solide et

liquide à l'aide d'un dispositif expérimental couplé à un modèle numérique développant une méthode inverse. Ensuite, le changement de phase d'une plaque et d'un cylindre encapsulé d'aluminium a été modélisé numériquement en utilisant trois formulations de conservation d'énergie (méthode enthalpique, capacité thermique apparente, et de cinétique de cristallisation) et a été aussi validé expérimentalement. Une simulation 2D par éléments finis, associée à une méthode analytique d'un échangeur-tubulaire composé d'un réseau de plaques a été réalisée. Enfin, une étude de vieillissement d'une plaque unitaire et de plusieurs cylindres encapsulés a été réalisée et a permis de confirmer la stabilité thermique du matériau composite.

**Title :** Thermal characterization of a latent heat storage exchanger made of a phase change material in a conductive structure

**Keywords :** Thermal storage, Latent heat, Phase change material, Expanded natural graphite, Thermal conductivity, Crystallization kinetic.

**Abstract :** The recovery of thermal waste is an important factor to improve the efficiency and economy of energy. Latent heat storage appears to be a promising solution of this problem and to synchronize the production and consumption of energy. We are interested in industrial applications with short thermal cycles. However, Phase Change Materials have low thermal conductivity. A concept based on paraffin and Expanded Natural Graphite (ENG) was manufactured and characterized. PCM has crystallization kinetics with two different transformations. The crystallization kinetics function of each transformation has been identified. The planar thermal conductivity, and the thermal contact resistance was identified in

solid and liquid phases, using an experimental device coupled with a numerical model developing an inverse method. A phase change study of a plate and of an encapsulated aluminum cylinder was carried out using three energy conservation methods (enthalpy method, apparent specific heat, and crystallization kinetics), and experimentally validated. A 2D finite element simulation, associated with an analytical method was used for a tubular exchanger composed of a network of plate. Finally, an aging study of a single plate and encapsulated cylinders was carried out. The study confirms the thermal stability of the composite material.