

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Génie Mécanique
Option : Mécanique, Structures et Energétique

Titre

ÉLABORATION DE NOUVEAUX COMPOSITES POUR
L'AMÉLIORATION DE L'INERTIE THERMIQUE DES MATÉRIAUX DE
CONSTRUCTION

Présentée par

SOUAD KHEDACHE

Devant le jury :

LAMROUS Omar	Professeur	UMMTO	<i>Président</i>
MAKHLOUF Saïd,	Professeur	UMMTO	<i>Rapporteur</i>
LEFEBVRE Gilles	Professeur	UPEC, France	<i>Co-rapporteur</i>
BOUTOUDJ M ^{ed} Saïd	Professeur	UMMTO	<i>Examineur</i>
MOHAMMEDI Kamal	Professeur	UMBB	<i>Examineur</i>
BILEK Ali	Professeur	UMMTO	<i>Examineur</i>

Remerciements

J'aimerais remercier particulièrement les deux personnes qui ont encadré ces travaux. Mon directeur de thèse, Pr MAKHLOUF Saïd (Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou) : J'ai découvert à vos côtés, une thématique de recherche passionnante. Votre confiance, votre appui ainsi que vos compétences scientifiques m'ont permis de mener à bien ces travaux. Vous avez toujours su montrer votre enthousiasme pour mes travaux, me soutenir lorsque j'en avais besoin et avoir su apporter autant de riches idées et de propositions. Mon co-encadrant, LEFEBVRE Gilles : Ce fut un honneur de travailler avec l'un des « Cadors » de la thermique en France et je suis fière d'avoir contribué à votre renouement, après tant d'années, avec le stockage thermique. Votre bonne humeur et votre pédagogie m'ont permis d'évoluer et de rester toujours motivée au cours de ces années de thèse. Pour finir, je dirai simplement que grâce à vous deux, ma passion pour la recherche n'en aura été que renforcée.

Je tiens à remercier Monsieur Boutoudj M^{ed} Said (Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou), Monsieur Bilek Ali (Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou) ainsi que Monsieur Mohammedi Kamal (Professeur à l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail en tant qu'examineurs.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Lamrous Omar (Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou) qui a accepté de présider ce jury de thèse avec le professionnalisme et la gentillesse qui le caractérisent.

Je remercie le laboratoire CERTES de l'université de Paris-EST de m'avoir accueillie pendant ma période de bourse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Boukharoub (ingénieur de laboratoire de mécanique de sol). J'ai particulièrement apprécié sa patience, sa disponibilité et ses conseils avisés.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont collaboré à l'avancement de ce projet :

Laurent Royon du laboratoire Interdisciplinaire des Énergies de Demain (LIED) de l'Université Denis-Diderot (France) pour toute l'aide qu'il m'a apportée à réaliser mes essais de

caractérisations thermiques : les nombreuses analyses : la DSC, le cylage thermique et le hot disk et pour tous ses précieux conseils qu'il m'a donnés;

Que Mr Ahmed Zaid Amar, trouve ici tous mes remerciements pour sa collaboration sans faille pour les essais mécaniques réalisées au sein du laboratoire de mécanique dont il a la charge.

Je voudrais également saluer toute la famille des LMSE, plus particulièrement les doctorants, passés et présents, qui ont su faire régner une ambiance chaleureuse au laboratoire : Dihia, Lila, Fatiha, Moustafa, Youcef, Amine, Belkacem, Bachir et Oussama : les « anciens » ; Hayat, Rabah et Ferhat : tous dans la même galère... merci pour tous les bons moments passés ensemble ! Je vous souhaite bon courage pour la fin de la rédaction et tout le meilleur pour la suite ;

Enfin je tiens à remercier mes parents et ma famille pour leur soutien constant et leurs encouragements. Je tiens à remercier ceux qui comptent le plus pour moi : ma famille.

A mon très cher père et ma très chère Maman (mon âme), C'est grâce à vous deux que j'en suis là aujourd'hui.

A mes chers frères Farid, Hamid, Karim, Slimane, Marzouk et Amazigh,

A mes très chères sœurs Karima, Djamila, Samia, Hayat, Dihia et Lilia pour leur grande sensibilité, leur grand amour qui n'a jamais cessé de m'entourer, pour tous les sacrifices qu'elles ont consenties,

Le grand remerciement revient à mon très cher et tendre mari Moussa GAAD pour m'avoir permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions et de m'avoir motivée tout au long de ces années de thèse. Merci d'avoir cru en moi, merci d'être compréhensif, merci à mes petits **Adam** et **Aya** pour avoir supporté les moments de séparation.

C'est aussi grâce à vous que j'en suis là aujourd'hui.

Je voudrais exprimer également ma gratitude à ma belle-famille, mes beaux-parents, mes belles sœurs et mes beaux-frères pour leurs encouragements et leur soutien.

A mes belles sœurs Fatima et Djamila pour leurs encouragements et leur affection.

Merci à tous.

Table de matière

Liste des Notation et Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au Bâtiment.	
I.1. Le stockage d'énergie thermique	5
I.2. Stockage par chaleur sensible	6
I.3. Stockage par chaleur latente.....	7
I.4. Stockage thermochimique	9
I.5. Les matériaux à changement de phase (MCPs).....	10
I.5.1. Classification des MCPs	11
I.5.2. Méthodes de conditionnement des MCPs dans les applications de stockage thermique.....	21
I.5.3. Amélioration de la conductivité thermique	28
I.5.4. Critères de choix des MCPs	32
I.5.5. Synthèse des travaux dans le domaine du bâtiment	33
Chapitre II : Modélisation mathématique du phénomène de changement de phase	
II.1. Phénomène de changement de phase	46
II.1.1. Théorie de solidification	47
II.1.2. Problème de Stefan classique en conduction pure	49
II.2. Modélisation mathématique du phénomène de changement de phase	50
II.2.1. Méthode à maillage mobile.....	51
II.2.2. Méthode à maillage fixe	53
II.3. Modélisation et simulation numérique du stockage thermique par chaleur latente dans le bâtiment	57
II.3.1. Le système de stockage d'énergie thermique avec MCP dans les murs de bâtiment.....	57
II.3.2. Le MCP dans la toiture du bâtiment	64
II.3.3. Le MCP dans les planchers chauffants	65
II.3.4. Le MCP dans les systèmes de refroidissement du bâtiment	66
Chapitre III : Matériaux et méthodes de mesure des propriétés Thermo-Physiques	
III.1. Présentation des matériaux utilisés	69

III.1.1. Matériaux à changement de phase	69
III.1.2. Préparation des supports de stockage thermique	70
III.2. Préparation des composites	71
III.3. Méthodes expérimentales	74
III.3.1. Taille des poudres minérales par granulométrie laser par voie sèche	74
III.3.2. Spectroscopie Infra - Rouge (FT-IR).....	76
III.3.3. La microscopie électronique à balayage	79
III.3.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	80
III.3.5. Mesure de la conductivité thermique.....	83
III.3.6. Le cyclage thermique et valise thermique	87
III.3.7. Test de performances thermiques	88
 Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Etude de la distribution de la taille des particules des poudres utilisées	95
IV.2. Détermination de taux d'absorption du matériau à changement de phase pour chaque matrice	97
IV.3. Détermination de la morphologie des matrices et les composites élaborés	98
IV.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	101
IV.4.1. Les MCPs utilisés.....	102
IV.4.2. Composites à base de MCP1	104
IV.4.3. Les différents composites à points de fusion bas	109
IV.5. Propriétés thermiques des MCPs et des composites élaborés.....	111
IV.5.1. Chaleur latente, température changement de phase et capacité thermique massique	111
IV.5.2. Analyse de la conductivité thermique	123
IV.5.3. Fiabilité thermique des composites MCP.....	126
IV.6. Test de performance thermique du mur stockeur	130
IV.6.1. Profil de température du mur témoin (trois plaques de BA13)	130
IV.6.2. Profil de température du mur à composite MCP	132
IV.7. Simulation numérique du comportement de la plaque MCP dans le mur	136
IV.7.1. Hypothèses	136
IV.7.2. Les conditions aux limites imposées sur les faces intérieures et extérieures du mur	138
IV.7.3. Propriétés physiques des matériaux.....	139
IV.7.4. Discrétisation du domaine	140
IV.7.5. Résultats de la simulation.....	141
IV.7.6. Confrontation des résultats de simulation aux mesures en mode de chauffage.....	144
IV.7.7. Synthèse	147
 Conclusion générale	 143
 Résumé	 163

Liste des Notation et Abréviations

Symboles

T	Température	[°C]
H	Enthalpie	[J·kg ⁻¹]
h	Coefficient d'échange	[W·m ⁻² ·°K ⁻¹]
L	Chaleur latente	[J·kg ⁻¹]
t	Variable temporelle	[s]
e	Epaisseur	[m]

Caractères grecques

ΔT	Intervalle de changement de phase	[°C]
Δx	Pas d'espace	[m]
Δt	Pas de temps	[s]
α	Diffusivité thermique	[m ² ·s ⁻¹]
γ	Coefficient constant de la fraction volumétrique	/
λ	Conductivité thermique	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
Φ	Flux de chaleur	[W]
ϕ	Densité de flux thermique	[W·m ⁻²]
ρ	Densité volumique	[kg·m ⁻³]

Indices

tot	Totale
r	Réaction
L	Liquide
S	Solide

<i>f</i>	Fusion
<i>ref</i>	Référence
app	Apparente
Liq	Liquide
Sol	Sol
E	mélange
Diff	Différence
comp1BA13	Différence de température entre interface1 du composite MCP et celles du la BA13(2).
comp2BA13	Différence de température entre interface2 du composite MCP et celles du la BA13(2).
comp12	Diff : Différence de température entre les deux interfaces 1 et 2 du composite MCP.
int1BA13	Différence de température entre interface1 de la BA13 du milieu et celles du la BA13(2).
int2BA13	Différence de température entre interface2 de la BA13 du milieu et celles du la BA13(2).
int12	Différence de température entre les deux interfaces 1 et 2 de la BA13 du milieu.

Abréviations

MCP	Matériau à changement de phase
BE	Bentonite
Ar	Argile expansée
PE	Perlite expansée
BR	Brique rouge
PM	Poudre de marbre
PV	Poudre de verre
GE	Graphite expansé

MCP1	Paraffine
MCP21	CrodaTherm™ 21
MCP24	DEV 2030
MCP29	CrodaTherm™ 29
BA13	Plaque de plâtre
DSC	Differential Scanning Calorimeter
MEB	Microscope électronique à balayage
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
BE/MCP1	Composite Bentonite/paraffine
Ar/MCP1	Composite Argile expansée/paraffine
PE/MCP1	Composite Perlite expansée/paraffine
BR/MCP1	Composite Brique rouge/paraffine
PM/MCP1	Composite Poudre de marbre/paraffine
PV/MCP1	Composite Poudre de verre/paraffine

Liste des figures

Figure I-1 : Evolution de la température d'un corps pur homogène avec changement d'état.	8
Figure I-2 : Variation de l'enthalpie spécifique en fonction de la température : (a) pour un corps pur; (b) pour un mélange.	8
Figure I-3 : Classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique.	9
Figure I-4 : Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermochimique.	10
Figure I-5 : Classification des grandes familles de MCPs	12
Figure I-6: Représentation graphique d'un changement de phase avec surfusion.....	17
Figure I-7: Produits BASF, (a) Smartboard (b) béton cellulaire (c) Micronal liquide et solide (BASF).	20
Figure I-8 : Plaque Energain commercialisé par Dupont de Nemours (Dupont TM Energain).	20
Figure I-9: montre un schéma d'imprégnation sous vide.....	23
Figure I-10: Exemple de technique macro-encapsulation de MCP.	24
Figure I-11 : Les différentes formes d'encapsulation (produits Rubitherm).	26
Figure I-12: a) Processus de micro-encapsulation de BASF, (b) le processus de séchage des MCPs micro-encapsulés : à l'état liquide et sous forme de poudre (BASF).	26
Figure I-13 : Image microscopique MEB de la paraffine / polyéthylène haute densité de forme stabilisée.	28
Figure I-14: Microcapsules MCP dispersée dans le plâtre intérieur, B) image MEB de microcapsules MCP dans le plâtre.	31
Figure I-15: Plan des chambres d'essai.....	34
Figure I-16: Structure de parois avec et sans MCP testés dans le bâtiment HELIOS.	35
Figure I-17: Photo de la cabine de dimensions 2.4 m × 2.4 m × 2.4 m.	36
Figure I-18: Toit PV-MCP.....	39
Figure I-19: Illustration d'une fenêtre remplie de MCP à l'état solide (à gauche) et l'état liquide (à droite). ..	41
Figure I-20: Immeuble de bureaux Zéro énergie à partir de Kempen, Suisse.	42
Figure I-21 : Capsules coniques contenant un MCP appliquées au chauffage par le sol 43	43
Figure II-1 : Représentation de l'enthalpie en fonction de la température.....	47
Figure II-2 : Solidification d'une substance pure dans un milieu semi-infini.....	48
Figure II-3 : Solidification d'un produit homogène.....	49
Figure II-4 : Un diagramme schématique montrant les couches de la paroi de la paroi (mur composite de base) typique externe utilisés dans les simulations.....	58
Figure II-5 : (A) Schéma de la paroi avec MCP et modèle de l'enceinte étudiée (b) Schéma électrique équivalent du modèle dynamique simplifié de l'enceinte.	60
Figure II-6 : La composition du mur expérimental étudié par Gowreesunker et al.	61
Figure II-7 : Profil de température intérieure et extérieure.	62
Figure II-8 : La structure de mur trombe MCP.	63
Figure II-9 : Schéma représentatif de la cellule de test modélisée.	64
Figure II-10 : Schéma de la pièce simulée: (a) l'emplacement de la pièce simulée A dans le bâtiment et (b) le	

<i>profil de la pièce A avec MCP.</i>	64
<i>Figure II-11 : Schéma représentatif du système de polyéthylène à haute densité dans la chambre d'essai.</i>	65
<i>Figure II-12 : Concept du système proposé par K. Nagano et al.</i>	67
<i>Figure III-1 : Matériaux de construction et MCPs utilisés pour l'élaboration des matériaux composites pour le stockage thermique</i>	72
<i>Figure III-2 : Les étapes de préparation de composite MCP</i>	73
<i>Figure III-3 : Le granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument.</i>	75
<i>Figure III-4 : Le principe de la mesure par la granulométrie laser.</i>	75
<i>Figure III-5 : Interaction entre un faisceau lumineux et une particule.</i>	76
<i>Figure III-6 : La spectroscopie IR-8400 SHIMADZU</i>	78
<i>Figure III-7 : la forme finale des pastilles composite KBr pour le test FT-IR</i>	78
<i>Figure III-8 : La spectroscopie IR Perkin Elmer</i>	79
<i>Figure III-9: Microscope Electronique à Balayage environnemental (MEBE)</i>	80
<i>Figure III-10 : Les différentes étapes de préparation des échantillons pour mesure DSC</i>	81
<i>Figure III-11 : Calorimètre Différentiel utilisé</i>	83
<i>Figure III-12 : Hot Disk TPS 2500</i>	83
<i>Figure III-13 : Principe de mesure de Hot Disk</i>	84
<i>Figure III-14 : Configuration de la mesure avec le système Hot Disk</i>	86
<i>Figure III-15: Valise thermique</i>	87
<i>Figure III-16 : Elaboration de plaque de composite MCP</i>	88
<i>Figure III-17 : Réalisation du mur stockeur</i>	89
<i>Figure III-18 : Les étapes de réalisation du bloc d'orientation de rayonnement</i>	89
<i>Figure III-19 : Thermocouple type K</i>	90
<i>Figure III-20 : Fluxmètre</i>	90
<i>Figure III-21 : L'enregistreur et le programme de traitement de données</i>	91
<i>Figure III-22 : a) Schéma de descriptif du montage expérimental, b) Schéma simplifié de prises de mesures de température.</i>	92
<i>Figure IV-1 : Distribution de la taille des particules des matrices utilisées pour le stockage thermique</i>	96
<i>Figure IV-2 : Images MEB de (a) BE (grossissement x250) et (b) composite BE /MCP1(x500) (c) Ar (x1000)et (d) composite Ar /MCP1(x250).</i>	99
<i>Figure IV-3 : Images MEB de (a) PE (x500) et (b) composite PE /MCP1(x500).</i>	100
<i>Figure IV-4 : Images MEB de (a) BR (x1000) et (b) composite BR /MCP1 (x500).</i>	100
<i>Figure IV-5 : Images MEB de (a) PV (x100) et (B) composite PV/ MCP1 (x1000).</i>	101
<i>Figure IV-6 : Spectre FT-IR du MCP1</i>	102
<i>Figure IV-7 : Spectre FT-IR des acides gras utilisés (MCP21, MCP24 et MCP29).</i>	103
<i>Figure IV-8 : Spectre FT-IR de la bentonite, du MCP1 et du composite BE/MCP1.</i>	104
<i>Figure IV-9 : Spectre FT-IR de l'argile expansée et du composite Ar/MCP1</i>	105
<i>Figure IV-10 : Spectre FT-IR de la brique rouge, du MCP1 et du composite BR/ MCP1</i>	106

<i>Figure IV-11 : Spectre FT-IR de la poudre de marbre, du MCP1 et du composite PM/ MCP1</i>	<i>107</i>
<i>Figure IV-12 : Spectre FT-IR de poudre de verre et du composite PV/MCP1</i>	<i>108</i>
<i>Figure IV-13 : Spectre FT-IR de la perlite expansée, du MCP1 et du composite PE/MCP1</i>	<i>109</i>
<i>Figure IV-14 : Spectre FT-IR de la perlite expansée, des MCPs à basse température de fusion (a).....</i>	<i>110</i>
<i>Figure IV-15 : Courbe DSC du MCP1 : Paraffine</i>	<i>113</i>
<i>Figure IV-16 : Capacité calorifique massique de la paraffine en chauffe à 2 °C/min.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure IV-17 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) BR/MCP1 et (b) BE/MCP1</i>	<i>115</i>
<i>Figure IV-18 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) PE/MCP1 et (b) PV/MCP1</i>	<i>116</i>
<i>Figure IV-19 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) Ar/MCP1 et (b) PM/MCP1.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure IV-20 : Capacité calorifique massique des composites MCP1 en chauffage à 2 °C/min.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure IV-21 : Etude DSC des acides gras à différentes vitesses de chauffe.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure IV-22 : Courbe DSC des composites MCP, (a) PE/MCP21, (c) PE/MCP24, (c) PE/MCP29</i>	<i>122</i>
<i>Figure IV-23 : Courbes DSC des composites avant et après traitement thermique.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure IV-24 : courbes FT-IR des composites préparés avant et après le traitement thermique.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure IV-25: Profil de température du mur témoin de l'extérieur vers l'intérieur</i>	<i>131</i>
<i>Figure IV-26 : Profil de température du e mur avec une couche de composite a) MCP21, b)MCP24 et c)MCP29 allant de l'intérieur vers l'extérieur.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure IV-27 : Evolution temporelle de la température interface 1 du composite MCP29</i>	<i>133</i>
<i>Figure IV-28 : Différence de température entre les interfaces de composites MCP et celle de la BA13(2).....</i>	<i>135</i>
<i>Figure IV-29 : Mur stockeur simulé sous COMSOL.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure IV-30: Conditions aux limites en flux de chaleur pour le composite MCP</i>	<i>139</i>
<i>Figure IV-31 : Maillage sous COMSOL.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure IV-32 : Evolution des températures par simulation numérique pour les trois mursstockeurs d'énergie. 141</i>	<i>141</i>
<i>Figure IV-33 : Evolution des températures par simulation numérique pour les trois murs stockeurs.</i>	<i>142</i>
<i>Figure IV-34 : Confrontation de la température de l'interface 1 simulée à celle mesurée.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure IV-35: Confrontation de la température de l'interface2 simulée à celle mesurée.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure IV-36 : Confrontation de la température de composites MCP de BA13(2) simulée à celle mesurée.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure IV-1 : Moule utilisé dans l'élaboration de composite MCP.....</i>	<i>158</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Propriétés thermo-physiques de quelques matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie par chaleur sensible [7].</i>	6
<i>Tableau I-2: Température de fusion et chaleur latente de quelques composés organiques paraffiniques [5].</i>	13
<i>Tableau I-3: Température de fusion et chaleur latente de quelques acides gras [5].</i>	15
<i>Tableau I-4: Température de changement de phase et chaleur latente de fusion de quelques sels hydratés [24].</i>	18
<i>Tableau I-5: Une liste de quelques Eutectiques [5].</i>	19
<i>Tableau III-1 : Etiquette utilisée pour représenter les matériaux.</i>	71
<i>Tableau IV-1 : Paramètres de taille des poudres.</i>	97
<i>Tableau IV-2 : Fraction massique optimale du MCP1 pour chaque matrice</i>	98
<i>Tableau IV-3 : Fraction massique optimale absorbée par PE pour chaque MCP</i>	98
<i>Tableau IV-4 : Résultat DSC de la paraffine et les composites à forme stabilisés des composites MCP.</i>	117
<i>Tableau IV-5a : Cycle endothermique (fusion)</i>	117
<i>Tableau IV-6 : Capacité thermique liquide et solide de composites MCP1.</i>	118
<i>Tableau IV-7 : Propriétés thermiques des acides gras à différentes vitesses de chauffe.</i>	121
<i>Tableau IV-8 : Propriétés thermiques par DSC des composites d'acides gras.</i>	123
<i>Tableau IV-9 : Conductivité thermique du MCP1 et des composites MCP1 avec le graphite expansé.</i>	124
<i>Tableau IV-10 : Comparaison de composites à base d'acides gras avec différentes fractions massiques du graphite expansé</i>	125
<i>Tableau IV-11 : Propriétés thermiques de changement de phase des composites MCP avec différentes fractions massiques du graphite expansé</i>	126
<i>Tableau IV-12 : Propriétés thermiques des composites préparés avant et après traitement thermique.</i>	127
<i>Tableau IV-13 : Différence de température entre les interfaces de composites MCP, celle de la BA13(2) et celle du témoin.</i>	135
<i>Tableau IV-14 : Propriétés thermophysiques du placoplâtre.</i>	139
<i>Tableau IV-15 : Propriétés thermophysiques de la perlite expansée PE.</i>	139
<i>Tableau IV-16 : Propriétés thermophysiques du MCP29 (Point de fusion 18.93°C)</i>	140
<i>Tableau IV-17 : Propriétés thermophysiques du MCP24 (Point de fusion 21.3°C)</i>	140
<i>Tableau IV-18: Propriétés thermophysiques du MCP21 (Point de fusion 16.78 °C)</i>	140

Introduction

L'accroissement des émissions de gaz à effet de serre et l'augmentation des coûts des carburants fossiles, sont à la base des efforts actuels visant à améliorer l'utilisation multiple de sources d'énergie. Les économistes, les scientifiques, les ingénieurs et les pouvoirs publics de par le monde cherchent :

- de nouvelles sources d'énergies renouvelables pour remplacer les carburants fossiles.
- de nouvelles stratégies visant à réduire la demande en consommation d'énergie;
- des méthodes visant à assurer la sécurité d'approvisionnement en énergie;
- des technologies visant à accroître l'efficacité de la production d'énergie;

Une manière simple, qui permet d'améliorer l'efficacité énergétique, est de développer des systèmes de stockage afin de réduire l'écart entre l'offre et la demande en matière d'énergie. Les performances thermiques atteintes aujourd'hui sur l'enveloppe du bâtiment permettent de diminuer fortement les besoins énergétiques. Le label Passiv Haus (en Allemagne) est un très bon exemple puisqu'il impose des consommations inférieures à 15 kWh/m² par an (pour le chauffage et la climatisation).

À l'échelle planétaire, le secteur du bâtiment représente 30 à 40 % de la consommation totale d'énergie et participe à une forte part des impacts environnementaux d'origine humaine qui en est responsable. Il présente, de ce fait, un fort potentiel pour l'amélioration à la fois sur les plans énergétiques et environnementaux. Pour répondre à ces défis, plusieurs solutions (isolations, parois vitrées, gestion de l'éclairage, pilotage des installations de chauffage/ventilation/climatisation, ...etc) efficaces peuvent être mises en œuvre permettant ainsi de maintenir une température intérieure souhaitée.

Des applications dans le bâtiment amènent à travailler simultanément sur la consommation d'énergie, son enveloppe et les divers équipements, dès la phase de conception [1]. Elles ont fait évoluer l'enveloppe et les systèmes vers des niveaux de performance permettant de réaliser des bâtiments à basse consommation. Les murs, souvent isolés par l'intérieur, ont connu une diminution de leur inertie thermique, paramètre jouant un rôle stabilisateur et permettant de conserver des ambiances confortables [2].

La stratégie du bâtiment économe en énergie consiste à appliquer le principe de la chaleur latente en utilisant des matériaux à changement de phase (MCP) à des éléments de stockage

d'énergie capables de faire face à la demande en électricité ou à réduire les pics de charge thermique [3-4].

Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) peut être considérée comme une solution attrayante. La première étude concernant les matériaux à changement de phase date de 1940 mais ce type de matériaux connaît un regain d'intérêt dès la fin de l'année 1970 et au début de l'année 1980, en partie à cause des crises liées à l'énergie. Cette approche est particulièrement intéressante car elle offre la possibilité de stocker de la chaleur à température constante ou dans un intervalle de température réduit [5 à 7 °C] correspondant à la transition de phase du matériau utilisé. Ces MCPs sont un remède au manque d'inertie avec l'avantage supplémentaire de pouvoir stocker les apports solaires à certains moments de la journée et de les restituer lors de la période de forte demande. Les MCPs permettent de profiter au maximum des apports solaires pendant l'hiver et d'absorber les chocs thermiques en été. Leur intégration dans les parois de bâtiment permet de réduire de quelques degrés l'amplitude du signal de température de la paroi intérieure mais également de décaler, de quelques heures (vers le coucher du soleil) l'amplitude maximale.

Différents types de matériaux, dans des conditionnements extrêmement variés, sont apparus récemment (sels hydratés, intégration de paraffines dans des polymères, microbilles, ...etc) et avec un large panel de températures de fusion [2].

Dans ce contexte, notre étude est de concevoir et réaliser une paroi légère économe en énergie en utilisant des matériaux disponibles commercialement, dont l'inertie thermique est renforcée par l'utilisation des MCPs qui permettent de profiter également des apports solaires. Des matrices minérales sous forme de poudre, qui font partie des matériaux de construction sont utilisées. Des matériaux à changement de phase tels que la paraffine et les acides gras sont incorporés dans des matrices minérales poreuses pour obtenir un matériau composite à forme stabilisée.

Dans ce travail de thèse, le manuscrit est organisé en deux parties :

Une partie théorique qui regroupe deux chapitres : le premier chapitre porte sur l'analyse bibliographique dans laquelle nous classons les différents matériaux à changement de phase en fonction de leurs propriétés et des objectifs à atteindre. Nous présentons également leurs applications en mettant en exergue celles concernant le bâtiment.

Le deuxième chapitre qui présente une synthèse bibliographique sur les différentes approches de modélisation des phénomènes de changement de phase solide/liquide ainsi que la

méthode d'enthalpie et son application générale dans les problèmes de solidification.

Une partie expérimentale qui est constituée du troisième et du quatrième chapitres. Dans le troisième, nous présentons les matériaux utilisés pour l'élaboration des composites MCPs ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques, la méthode d'élaboration des composites qui est basée sur le malaxage, le moulage et la compression à froid. Le dispositif expérimental utilisé pour les tests en conditions réelles est décrit de façon détaillée.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la caractérisation des composites ainsi que ceux des essais réalisés sur le dispositif expérimental.

Dans ce chapitre, nous présentons également la modélisation des parois et la simulation numérique associée. Le logiciel « COMSOL Multiphysics » est utilisé avec les conditions aux limites des expériences décrites dans le chapitre précédent. Les résultats expérimentaux sont conformes à ceux obtenus par la simulation numérique. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'effet des MCPs sur la réponse thermique de la paroi.

Enfin, nous concluons par la synthèse des résultats obtenus et en indiquant quelques directions de la recherche future.

**Chapitre I : Généralités sur les matériaux à
changement de phase : Application au Bâtiment.**

Le développement économique et la croissance démographique dans le monde aidant conduisent à une demande fortement croissante en énergie. Cependant, le niveau des sources d'énergie fossiles conventionnelles est constamment en baisse et leur utilisation est liée à l'émission de gaz à effet de serre qui sont responsables des changements climatiques et de la pollution environnementale. L'un des moyens qui permet d'économiser cette énergie est le stockage thermique. Il permet en effet d'adapter la production aux besoins et de créer des conditions plus favorables à cette gestion en réalisant une relation constante entre l'énergie demandée et celle fournie. De nos jours, les systèmes de stockage d'énergie thermique sont essentiels pour réduire la dépendance sur les combustibles fossiles et contribuer à une utilisation plus efficace de l'énergie respectueuse de l'environnement.

Il y a trois façons de stocker l'énergie thermique : le stockage thermo-chimique (réactions réversibles), le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente. Parmi ces formes de stockage, le stockage par chaleur latent s'avère la solution la plus attrayante. Lors du stockage latent, le changement de phase d'un corps pur s'effectue à température constante. Ceci constitue la caractéristique principale des matériaux à changement de phase (MCP). L'utilisation des MCPs pour le stockage latent de l'énergie dans les parois de bâtiment peut s'avérer intéressent pour les économies d'énergie aussi bien en climatisation qu'en chauffage, grâce à la forte chaleur latente échangée avec le fluide caloporteur. La première étude, concernant les matériaux à changement de phase, date des années 1940 [5], mais ce type de matériaux connaît un regain d'intérêt à travers le monde dès la fin des années 1970 et le début des années 1980, en partie à cause des crises liées à l'énergie.

Dans ce chapitre, nous passons en revue les différents types de stockage d'énergie thermique en identifiant le type de matériau associé au mode de stockage.

I.1. Le stockage d'énergie thermique

Le stockage d'énergie thermique consiste à emmagasiner une quantité d'énergie lorsque celle-ci est disponible en abondance et à moindre coût, en un lieu donné afin de la restituer ultérieurement lorsqu'elle devient rare ou plus chère [5]. A titre d'exemple, il est nécessaire pour les énergies renouvelables intermittentes, telles que le solaire ou l'éolien, de stocker l'énergie immédiatement disponible car celle-ci est variable avec le temps. Ainsi, le principal intérêt d'une unité de stockage est la réduction de la consommation d'énergie. Dans la littérature scientifique (Dincer et Rosen [6] par exemple), divers types de stockage de chaleur sont décrits : le stockage sensible, le stockage latent, le stockage chimique, le stockage

thermochimique...etc.

I.2. Stockage par chaleur sensible

Ce mode de stockage est le moyen le plus ancien utilisé pour emmagasiner de l'énergie sur des durées plus au moins longues par l'utilisation d'une source de chaleur pour élever la température d'un matériau sans changement d'état. Les propriétés thermo-physiques à savoir la conductivité thermique (λ), la chaleur spécifique (C) et la masse volumique (ρ) de quelques matériaux sont données dans le tableau I.1. Le stockage par chaleur sensible est réalisé par un apport thermique augmentant la température du milieu récepteur « monophasé » (liquide ou solide). La restitution (ou soutirage) de la chaleur entraînera une diminution de la température de ce milieu (Fig I.1). Considérons le réchauffement d'un corps à haute température qu'on place ensuite dans un système d'utilisation dont la température est plus basse. À pression constante, pour l'élévation de la température T_1 à T_2 d'un corps de masse m et de capacité thermique massique $C(T)$, l'énergie stockée est donnée par la variation d'enthalpie [6] :

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} m C(T) dT \tag{I.1}$$

En supposant la capacité calorifique indépendante de la température (ce qui est le cas dans une plage de température réduite), cette relation devient :

$$H_2 - H_1 = m C (T_2 - T_1) \tag{I.2}$$

Tableau I-1 : Propriétés thermo-physiques de quelques matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie par chaleur sensible [7].

	λ (W/m.K)	C (77 °C) (J/kg.K)	ρ (kg/m ³)
Eau liquide (0 °C<T<100 °C)	0,6	4180	1000
Eau vapeur (T = 300 °C)	0,04	2,026	0,3652
Granite	2,79	775	2630
Céramique réfractaire (programme WESPE, T<400 °C)	1,35	866	3500
Béton haute température (programme WESPE, T<400 °C)	1	916	2750
Béton haute température (programme WANDA, T<400 °C)	1,3	1100	2250

I.3. Stockage par chaleur latente

Ce mode de stockage permet d'emmagasiner l'énergie par chaleur latente dans une plage réduite de température constante qui correspond à la plage de changement de phase ou de changement d'état physique. Les systèmes de stockage latent utilisent des matériaux dénommés dans la littérature matériaux à changement de phase (MCP). Ces matériaux changent de phase à une température précise, ou dans une plage de température limitée (cas des mélanges non eutectiques). Les MCPs permettent de stocker par unité de volume en moyenne, dix fois plus d'énergie que les systèmes de stockage par chaleur sensible. Lors de la solidification, les MCPs dégagent une quantité importante de chaleur ; inversement, lors de la fusion, la même quantité de chaleur est absorbée. Le changement d'état à température constante permet de réguler la température essentiellement dans des applications de chauffage ou de climatisation des bâtiments. L'énergie massique stockée entre la température initiale T_1 et la température finale T_2 s'écrit de la manière suivante [8] :

$$\Delta h_{tot} = \int_{T_1}^{T_f} C_s dT + L_f + \int_{T_f}^{T_2} C_l dT \quad (I.3)$$

où Δh_{tot} est l'enthalpie massique totale avec changement d'état.

C_s est la capacité thermique massique à l'état solide et C_l la capacité thermique à l'état liquide. L_f est la chaleur latente de fusion.

Dans le cas d'un corps pur, on trouve une courbe de variation des températures analogue à celle présentée dans la figure I.1. Pendant le chauffage du matériau avant sa température de fusion, on observe une variation linéaire de la température en fonction du temps tandis que pendant le changement d'état la température reste constante. Si l'on représente l'enthalpie spécifique en fonction de la température, on obtient alors la courbe (a) de la figure I.2 [9]. On remarque une discontinuité due au changement d'état (pas de variation de température). Dans le cas d'un mélange (alliage,...), la variation d'enthalpie ne présente plus de discontinuité (courbe (b) de la figure I.2).

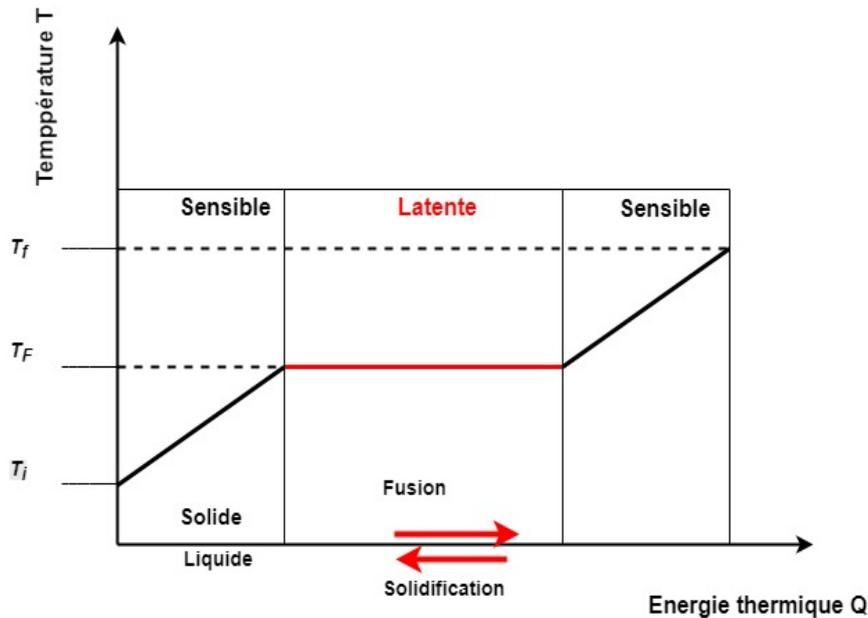


Figure I-1 : Evolution de la température d'un corps pur homogène avec changement d'état.

Le changement d'état d'un matériau pur se fait à température constante et l'énergie est stockée par chaleur latente jusqu'à la transformation complète d'un état à un autre. Généralement, le matériau continue à recevoir de l'énergie au cours du temps, ce surplus d'énergie est stocké sous forme de chaleur sensible [7]. La possibilité d'introduire ce mode de stockage est un verrou fondamental dans la problématique du chauffage et de climatisation des bâtiments. En effet, le recours à ce type de stockage dans le bâtiment permet de maintenir une température quasi-constante à l'intérieur d'une pièce et en cas de besoin l'énergie stockée est libérée [8].

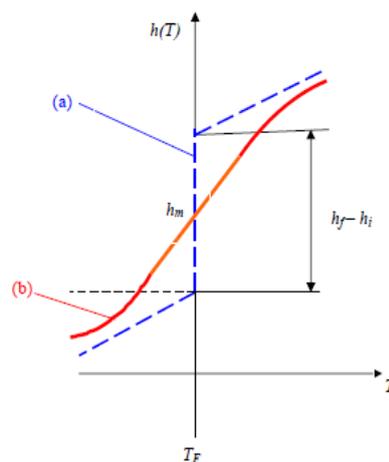


Figure I-2 : Variation de l'enthalpie spécifique en fonction de la température : (a) pour un corps pur; (b) pour un mélange.

I.4. Stockage thermochimique

Le terme de stockage thermochimique recouvre deux phénomènes : la sorption et la réaction chimique (Fig. I-3). Le stockage de chaleur par sorption est intéressant pour le stockage à basse température ($T \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$) tandis que pour des applications de type solaire concentré ($T \approx 200 \text{ à } 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), ce sont les réactions de synthèse chimique qui semblent être les plus adaptées. La Figure I-3 présente la classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique [10]. Les gammes de température de stockage pour une application dans une centrale solaire thermodynamique sont de l'ordre de 300 à 550 $^\circ\text{C}$. Ainsi, seuls les phénomènes de stockage thermochimique sans sorption seront étudiés.

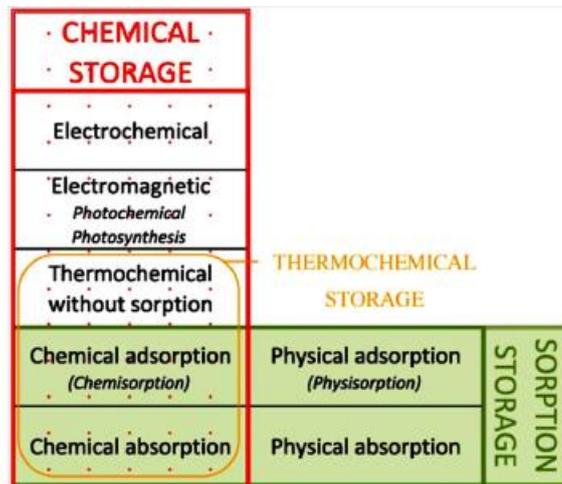


Figure I-3 : Classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique.

La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques pour stocker l'énergie. De façon générale, les réactions sont de la forme :



Les réactions les plus couramment rencontrées sont de la forme suivante :



Pour ce type de stockage, la réaction mise en jeu doit être totalement réversible afin que le procédé ne perde pas sa capacité de stockage au cours des cycles. Le schéma de principe du stockage de chaleur par voie thermochimique est présenté sur la Figure I.4.

Lors de l'étape de charge, l'énergie thermique issue du champ solaire permet de mettre en

œuvre la réaction endothermique. Les produits de cette réaction (B et C) sont séparés et stockés. Lorsque l'énergie thermique doit être restituée, les produits stockés (B et C) sont mis en contact afin de réaliser la réaction exothermique réversible et restituer ainsi la chaleur et régénérer le produit initial (A).

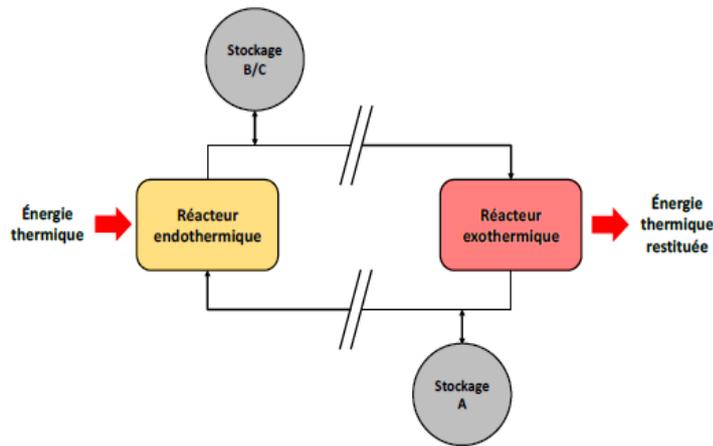


Figure I-4 : Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermo-chimique.

La quantité d'énergie qui peut être stockée dans une réaction chimique de type $A + \Delta H_r \Leftrightarrow B + C$ est la somme des énergies sensibles des matériaux et de la chaleur de réaction. La quantité d'énergie stockée est exprimée par la relation ci-dessous :

$$E = \sum_{i=1}^N \int_{T_i}^{T_f} m_i \cdot C_i \cdot dT + n_A * \Delta H_r \quad (I.6)$$

où, E est la quantité d'énergie stockée (J), n_A est le nombre de moles du produit A (mol), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ($J \cdot mol_A^{-1}$).

Parmi les trois types de stockage présentés précédemment, le stockage par chaleur latente semble être le plus adapté pour stocker l'énergie thermique. Les matériaux utilisant ce type de stockage sont qualifiés de "Matériaux à Changement de Phase (MCP)".

I.5. Les matériaux à changement de phase (MCPs)

Les matériaux souvent utilisés pour le stockage thermique par chaleur latente sont appelés Matériaux à Changement de Phase (MCP). Dans des systèmes de stockage avec MCP,

un matériau devient liquide au moment de la charge et se solidifie, au moment de la restitution de la chaleur, dans une gamme de températures bien définie (changement de phase).

I.5.1. Classification des MCPs

Les matériaux à changement de phase couramment utilisés sont des corps avec changement d'état solide/liquide dans la gamme de température considérée. On peut classer les MCPs couramment utilisés selon trois catégories ; à savoir les MCPs organiques (paraffines, corps non-paraffiniques, polyalcools), les inorganiques (hydrates salins, sels, métaux, alliages) et les eutectiques (corps inorganiques et/ou organiques).

Il existe quatre types de transformations de MCPs : gaz/liquide, gaz/solide, solide/solide et solide/liquide. Dans les systèmes de stockage d'énergie, on utilise en général les transformations solide/liquide qui ont des enthalpies de changement de phase élevées et des expansions volumiques réduites (<10%) lors de la fusion. Parmi les MCPs subissant cette transformation, nous avons trois groupes de matériaux : les organiques, les inorganiques et les eutectiques.

La Figure I-5, inspirée d'un diagramme initialement proposé par Abhat en 1981 [11] puis repris et complété par Zalba et al. en 2003 [12] , présente une classification pertinente et désormais classique dans la littérature des différents MCPs.

I.5.1.1 Les MCPs organiques

Les matériaux organiques ont une température de fusion comprise entre 0°C et 150°C. Les plus utilisés sont essentiellement à base de paraffine et des acides gras. Ils sont disponibles dans une large gamme de températures et sont compatibles avec les matériaux conventionnels de construction et ont un bon taux de nucléation. Ces matériaux sont chimiquement stables, simples à mettre en œuvre et contribuent à un renforcement thermique de la structure grâce à leur forte chaleur latente qu'ils échangent au moment du changement d'état. Dans les matières organiques, on distingue les paraffines et les non-paraffines [13].

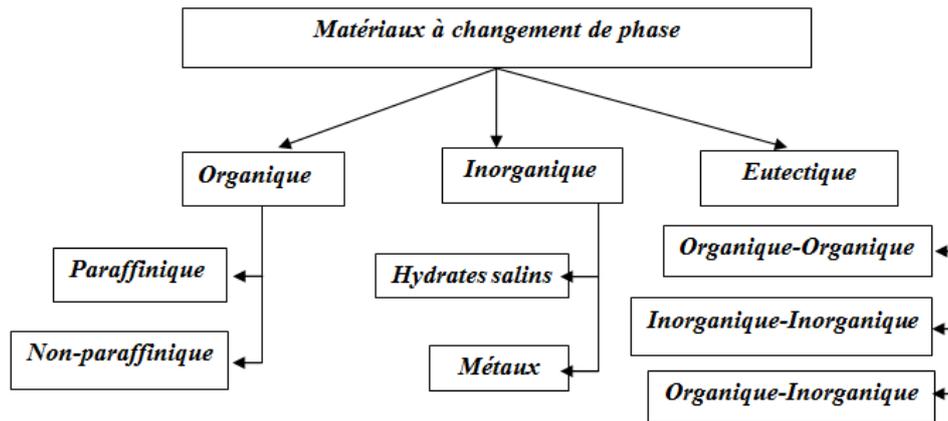


Figure I-5 : Classification des grandes familles de MCPs .

I.5.1.1.a) Les composés organiques paraffiniques

➤ Les paraffines

Les paraffines sont une famille d’hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2} , aux propriétés très similaires. Parmi les MCPs solide-liquide, elles sont les plus utilisées, surtout pour les applications à basse et moyenne température (de -10 à 100 °C) car elles offrent l’avantage d’avoir une chaleur latente qui dépend de la masse molaire et des températures de changement de phase variables, donnant de la flexibilité pour choisir le MCP approprié à chaque application.

Dans cette catégorie, on peut citer notamment les paraffines n-Hexadecane ($T_{\text{fusion}} = 22 \text{ °C}$), n-Nonacosane ($T_{\text{fusion}} = 63,4 \text{ °C}$) ou encore le n-Triacontane ($T_{\text{fusion}} = 65,4 \text{ °C}$) [14].

Les paraffines sont soit fabriquées à partir du pétrole brut [15] soit synthétisées à l’aide du procédé Fischer-Tropsch. Après raffinage, elles sont inodores, non toxiques et sans saveur. Toutefois, les paraffines ont une faible conductivité thermique d’environ $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui limite leurs applications [15] et elles ont une variation de volume importante pendant la transition de phase [16].

Il existe deux types de paraffine, soit les paraffines pures ou un mélange, le tableau ci-dessous représente quelques exemples de paraffines avec leurs propriétés physiques.

Tableau I-2: Température de fusion et chaleur latente de quelques composés organiques paraffiniques [5]

MCP	Température de fusion (°C)	Chaleur latente (J/kg.K)
Propyl palmitate	16-19	186
Glycerin	17.9	198.7
Hexadecane	18.1	236
Butyl stearate	19	140
Propyl palmitate	19	186
Paraffin C ₁₆ -C ₁₈	20-22	152
Heptadecane	20.8-21.7	171-172
Dimethyl sabacate	21	120-135
Octadecyl3-encaptopropylate	21	143
Paraffin C ₁₇	21.7	213
Polyglycol E600	22	127.2
Paraffin C ₁₃ -C ₂₄	22-24	189
Octadecyl thioglyate	26	90
Dodecanol	26	200

Les avantages des cires paraffiniques :

- Les paraffines ordinaires sont souvent des mélanges d'hydrocarbures et ont un coût raisonnable. En fonction de leur composition, elles présentent des points de fusion variés. Par contre, les cires paraffiniques pures sont très coûteuses (procédé de séparation très coûteux).
- Les cires paraffiniques ne présentent aucun danger écologique. Elles n'ont pas d'effets négatifs sur les plantes, les animaux, l'eau ou les micro-organismes. Elles sont non-toxiques et 100% recyclables.
- Les cires paraffiniques sont chimiquement inertes et stables en dessous de 500 °C. Il y a donc peu de problèmes de corrosion avec les paraffines et leur conteneur. En effet, les cires paraffiniques sont utilisées pour protéger les matériaux de la corrosion.

- La surfusion est négligeable, ainsi les agents de nucléation ne sont pas nécessaires. Elles sont compatibles avec tous les récipients en métal et facilement incorporées aux systèmes de stockage de chaleur [14].
- Pas de dégradation des propriétés thermiques du matériau après plusieurs cycles de fusion/solidification.
- L'enthalpie de fusion varie entre 180 et 230 kJ.kg⁻¹. Cette valeur est grande par rapport à celle des autres matériaux organiques dont la capacité thermique est de 2.1 kJ/kg. K. En tenant compte des deux valeurs (chaleur sensible et chaleur latente), on obtient une densité importante d'énergie de stockage.
- Pas de ségrégation de phase.

Les inconvénients des cires paraffiniques

- Les cires paraffiniques sont facilement inflammables. L'inflammabilité est le principal inconvénient pour les MCPs organiques dans les applications bâtiment [13]; ceci peut être résolu par un conditionnement approprié.
- Les paraffines présentent une très faible conductivité thermique (de 0.18 à 0.25 W.m⁻¹.K⁻¹). Cette propriété diminue le taux de stockage/restitution de la chaleur pendant les cycles fusion/solidification [14]. Pour résoudre ce genre de problème, on utilise une grande surface d'échange ou un conditionnement adapté (nodules, microencapsulation...) [17].

➤ Les non-paraffiniques

Il s'agit de la plus grande famille de matériaux à changement de phase dont les propriétés sont très différentes. Elles sont considérées comme la plus grande catégorie pouvant servir de stockage de l'énergie thermique. Plusieurs études ont été menées en profondeur sur les composés organiques non-paraffiniques pour le stockage thermique [11] et [18 - 21]. Ils incluent plusieurs matériaux organiques comme les acides gras, les esters, les alcools et les glycols. Hale *et al.* [22] a recensé au moins 70 composés organiques non-paraffiniques qui ont des points de fusion entre 7 et 187 °C. Ces composés ont une importante chaleur de fusion et une faible conductivité thermique.

➤ **Les acides gras**

Les acides gras sont des matériaux ayant pour origine les huiles végétales ou animales. Les acides gras ont la formule chimique générale suivante : $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$. Comme il est facile de les imprégner ou de les incorporer directement dans les structures conventionnelles, ils sont considérés comme de bons candidats pour les applications concernant la structure des bâtiments. Sur le Tableau I.3 sont résumées quelques propriétés physiques de composés organiques non- paraffiniques.

Tableau I-3: Température de fusion et chaleur latente de quelques acides gras [5]

Composant	Domaine de fusion [°C]		Chaleur latente [kJ/kg]		Chaleur massique solide C_s [kJ/kg°C]	Chaleur massique liquide (C_L) [kJ/kg°C]
	Mesuré	Littérature	Mesuré	Littérature		
Acide caprique	-	31,3	-	163	-	-
Acide laurique	40-43	42-44	167-171	178	-	-
Acide myristique	50,4-53,6	54 ou 58	189	190 ou 200	-	-
Acide palmitique	57,8-61,8 60-61 55-63	- 62 ou 63 -	-201ou -194 - 198 -193	-164 ou 212 -	- 2,20 -	- 1,7 -
Acide stéarique	-62,2-68,5 -55-71	- 69 ou 70 -	- 210 - 191	- 199 ou 209 -	- - 2,07	- - 1,90

➤ **Les esters d'acides gras**

Les esters d'acides gras sont des matériaux obtenus par estérification directe des acides gras séparés des huiles végétales. Ils ont une grande chaleur latente et une grande chaleur spécifique (de 1.9 à 2.1 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour absorber la chaleur sensible. Le changement de volume est négligeable. Ils sont stables chimiquement, non corrosifs et non toxiques. Ils ont d'excellentes caractéristiques de fusion/solidification sans surfusion. Ce dernier point leur donne un avantage

important en tant que MCP [23]. Leurs points de fusion les rendent aptes aux applications de chauffage.

I.5.1.2 Les MCPs inorganiques

Dans cette catégorie on distingue les sels hydratés et les métaux.

I.5.1.1.b) Hydrates salins

Les hydrates salins sont des composés obtenus par mélange d'un sel et d'une quantité d'eau en principe parfaitement définie dont la formule générale est $AB \cdot nH_2O$. Les hydrates salins possèdent l'avantage d'avoir une conductivité thermique élevée, et une forte densité de stockage par unité de volume (diminution de la taille du système de stockage). En outre, ils sont non inflammables et sont moins coûteux que les composés organiques.

A la différence des composés organiques non recyclables, les inorganiques sont eux recyclables. Cependant ils sont plus ou moins corrosifs ; ce qui les rend incompatibles avec de nombreux matériaux utilisés dans les bâtiments.

En revanche, ils présentent de forts inconvénients comme le mélange incongruent, (le sel n'est pas totalement soluble dans l'hydratation de l'eau lors du point de mélange), la ségrégation (formation d'hydrates ou des sels déshydratés qui ont tendance à se déposer et réduire le volume actif disponible pour le stockage de la chaleur) et le sous-refroidissement (surfusion). Le phénomène de surfusion (Fig. I-6) peut être limité en insérant des agents de nucléation. Ces agents modifient le comportement autour du point de fusion tout en respectant les propriétés du MCP à la température de fusion pour favoriser l'absorption ou la restitution de la chaleur. Le tableau I.4 présente un récapitulatif des principaux hydrates salins avec leurs caractéristiques.

I.5.1.1.c) Les métaux

Quelques auteurs se sont attardés sur l'utilisation de métaux en tant que MCP, notamment J. P. Kotzé *et al.* [24] ou encore H. Ge *et al.* [25] On peut citer notamment le Potassium ($T_{\text{fusion}} = 63.2 \text{ }^\circ\text{C}$), le Bi58Sn42 ($T_{\text{fusion}} = 138 \text{ }^\circ\text{C}$) ou encore le Lithium ($T_{\text{fusion}} = 186 \text{ }^\circ\text{C}$)[25]. Ils présentent deux principaux avantages qui sont : leur conductivité thermique bien plus grande que les autres types de MCP et leur chaleur latente très élevée mais également leur stabilité à long terme. Toutes ces caractéristiques permettent un stockage rapide de la chaleur

Chapitre I Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au bâtiment.

avec une faible expansion volumique. Mais leur utilisation est encore à un stade de recherche et ils ne sont pas encore sérieusement envisagés pour une application industrielle en raison de la contrainte de masse [25]. De plus, ils présentent également des problèmes de corrosion. Les quelques MCPs métaux envisagés sont le gallium ou encore le plomb-bismuth.

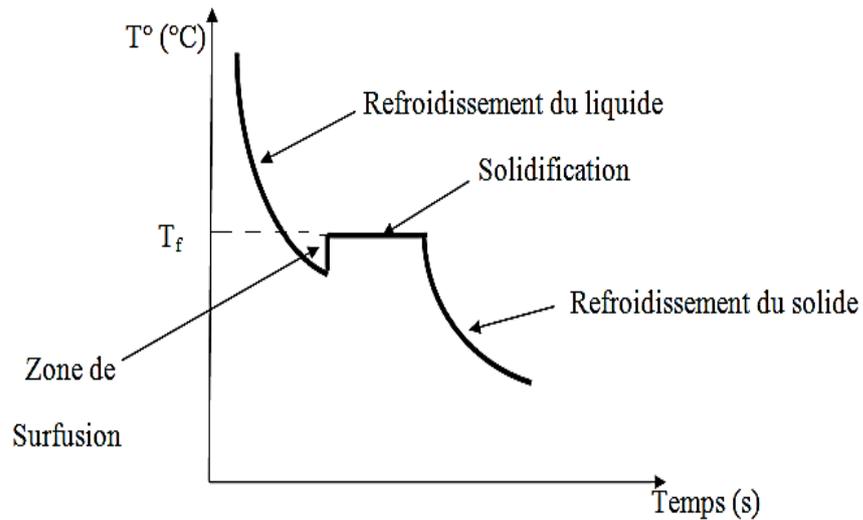


Figure I-6: Représentation graphique d'un changement de phase avec surfusion

Chapitre I Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au bâtiment.

Tableau I-4: Température de changement de phase et chaleur latente de fusion de quelques sels hydratés [24].

Matériau	Température de mélange (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ · kg ⁻¹)
Sel de Glauber(Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O)	32,4	252
Chlorure de calcium, hexa hydrate (CaCl ₂ .6H ₂ O)	27 - 30	190
Acétate de sodium tri hydrate (Na CH ₃ COOH.3H ₂ O)	58	170 - 264
NH ₄ .Al(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	95	238,5
Phosphahte de sodium Dodécahydrate (Na ₃ .PO ₄ .12H ₂ O)	77	213
Pyrophosphate de sodium déca hydrate sous forme de capsules (calotherm70)	70	184
Nitrate de calcium tétra hydrate Ca (NO ₃) ₂ .4H ₂ O	40 - 43	140

I.5.1.1.d) Les eutectiques

Les MCP eutectiques sont des mélanges de deux ou plusieurs corps purs qui fondent et se solidifient à température constante. Ils ont un comportement similaire à celui des hydrates salins à fusion congruente. Les MCPs eutectiques sont classés suivant la nature chimique de chaque composant, en eutectiques inorganiques, eutectiques organiques et eutectiques organiques-inorganiques. Certains eutectiques ont des températures de fusion optimales pour une application dans le cadre du stockage d'énergie thermique [26]. Ils peuvent être utilisés comme matériaux de stockage dans les collecteurs destinés au chauffage et au rafraîchissement des bâtiments. Sur le tableau suivant (Tableau I.5) est présenté un récapitulatif des principaux eutectiques avec leurs caractéristiques.

Tableau I-5: Une liste de quelques Eutectiques [5]

Eutectiques Inorganiques	Point de fusion [°C]	Chaleur latente fusion [kJ/kg]
49.3% MgCl ₂ .6H ₂ O + 50.7% Mg(NO ₃).6H ₂ O CaCl ₂ .6H ₂ O + CaBr ₂ .H ₂ O	58	132,3
Na ₂ SO ₄ (32.5%) H ₂ O (41.4%), NaCl (6.66%), NH ₄ Cl(6.16%)	13	146
61.5% Mg(NO ₃)6H ₂ O + 38.5%NH ₄ NO ₃	51	131,1
58.3%Mg(NO ₃)6H ₂ O +41.7%MgCl ₂ .6H ₂ O	58	106
CaCl ₂ .6H ₂ O + CaBr ₂ .H ₂ O	14	140
Eutectiques organiques		
Acides Caprique –Laurique	18	120
Acides Palmitique – Laurique	33	145
Acides Stéarique – Laurique	34	150

I.5.1.3 Les matériaux à changement de phase « Commerciaux »

Plusieurs fabricants proposent aujourd’hui des produits composites sous plusieurs formes pour différentes applications. Les plus connus sont les suivants :

BASF : Leader mondial dans l’industrie chimique, la société allemande BASF aide les architectes, les ingénieurs et les urbanistes à accroître l’efficacité énergétique et la durée de vie des bâtiments [27]. Ils développent aussi des solutions qui réduisent la quantité de ressources nécessaires dans la construction et contribuent à un plus grand confort de vie. BASF a commercialisé plusieurs types de produits, présentés ci-dessous (Fig. I.7).

Climator Sweden AB : Il s’agit d’une société suédoise de production et de R&D concernant les matériaux à changement de phase. Ainsi, depuis 1979, ils proposent leurs produits *ClimSel TH* à base de sels hydratés.

Chapitre I Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au bâtiment.

Dupont de Nemours : C'est une société américaine qui propose des produits et des services relatifs aux MCPs. Fondée en 1802, Dupont développe des solutions propices au développement durable. Le produit Dupont se présente sous la forme d'une plaque (Fig. I-8) 1 m x 1.2 m et d'une épaisseur de 5.26 mm [29-30] .

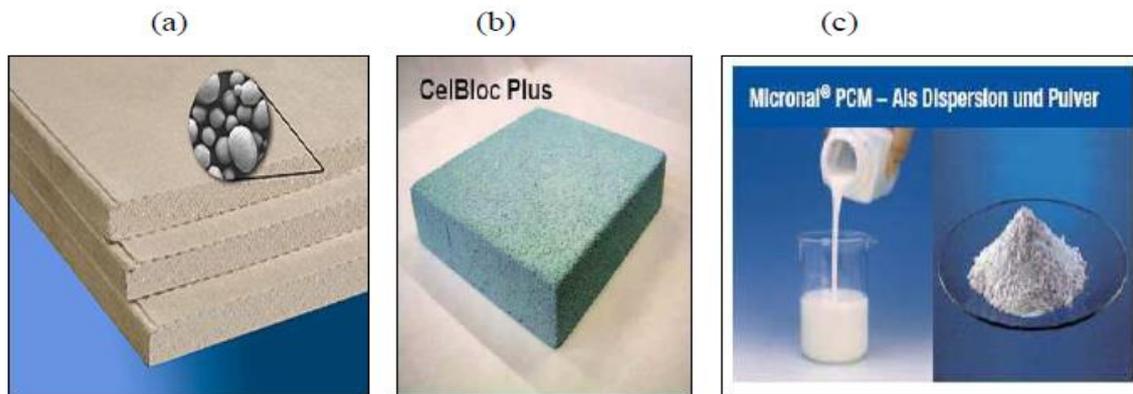


Figure I-7: Produits BASF, (a) Smartboard (b) béton cellulaire (c) Micronal liquide et solide (BASF).



Figure I-8 : Plaque Energain commercialisé par Dupont de Nemours (DupontTM Energain).

CRODA : est une entreprise britannique en tant que producteur de Lanoline (extrait de laine des moutons). Puis, année après année, le Groupe CRODA fait partie des plus grands fabricants au monde de dérivés de lanolines, d'amides d'acides gras, de dérivés d'acides gras en tant que matériaux à changement de phase. CRODA a commercialisé plusieurs types de produits sous forme liquide ou solide [30].

I.5.2. Méthodes de conditionnement des MCPs dans les applications de stockage thermique

L'introduction des matériaux à changement de phase dans les éléments de construction du bâtiment présente un intérêt important pour les chercheurs. Il existe une large gamme de matériaux tels que les plaques de plâtre, les briques et le béton. Rappelons quelques principes pour le conditionnement des MCPs:

- Le matériau conteneur de stockage et le MCP doivent être compatibles.
- Le conteneur de stockage doit assurer la rigidité, la flexibilité, la résistance à la corrosion, la stabilité thermique, la réversibilité sur un grand nombre de cycles et l'étanchéité pour éviter toute fuite de MCP (effusion, fuite de liquide... etc) quand il devient liquide.
- Le changement de phase produit un changement de volume ; donc le conteneur doit être bien adapté pour absorber ces modifications de volume.

Il existe de nombreuses techniques dans la littérature pour conditionner les MCPs :

I.5.2.1. L'incorporation directe

L'incorporation directe est une méthode relativement simple, dans lequel le MCP sous forme liquide ou solide est ajouté directement au mélange des matériaux de construction, par exemple du béton, du mortier ou du plâtre, pendant la production. Feldman et al. [31] a mené une étude dans laquelle un des panneaux de gypse de stockage d'énergie a été produit par l'incorporation directe de 22% de qualité commerciale stéarate de butyle à l'étape de la production du mélange de plaques de plâtre. Des agents de dispersion ont dû être utilisés pour assurer une distribution uniforme. Les propriétés physiques et mécaniques de la plaque de plâtre MCP de gypse et une plaque de plâtre ordinaire sont comparées et la capacité de stockage d'énergie a montré une amélioration de dix fois plus. Cependant, Soares et coll.[32] ont signalé que des problèmes de fuite et d'une éventuelle incompatibilité avec certains matériaux de construction peuvent se produire. Pour utiliser avec succès cette méthode avec du béton, il est important de veiller à la compatibilité du MCP avec les matériaux de construction et le processus d'hydratation [31] et de ne pas affecter négativement sur les propriétés mécaniques et la durabilité du béton [32].

I.5.2.2. Immersion

Dans la technique d'immersion, les éléments de construction en béton poreux (blocs, plaques de plâtre, d'agréats poreux, bois... etc.) sont immergés dans un récipient rempli d'un MCP fondu. Le MCP est absorbé par capillarité. Le temps nécessaire pour une absorption efficace du MCP liquide dépend de la capacité d'absorption des matériaux de construction, la température et de la viscosité du MCP. Le processus d'immersion prend normalement un certain nombre d'heures [33].

Hawes et al. [34] ont étudié la capacité d'absorption des blocs de béton autoclave et blocs de béton ordinaire du MCP à une température de 80 ° C. Le temps nécessaire pour imprégner complètement les blocs de béton autoclave avec du stéarate de butyle et de paraffine est compris entre 40 min et 1 h. Les blocs de béton ordinaire ont pris 6 heures d'immersion pour être complètement imbibé de paraffine. L'étude a conclu que les blocs autoclaves sont un meilleur conteneur pour l'immersion, en raison de leur porosité et de taux d'absorption élevé.

Lee et al. [35] a également incorporé le stéarate de butyle et de la paraffine dans des blocs de béton et autoclaves réguliers. Cependant, ils ont observé qu'une partie de la paraffine a coulé au cours des cycles thermiques résultant en une mince pellicule de paraffine restant sur la surface des blocs en béton ordinaires.

Bentz et Turpin [36] ont étudié un certain nombre d'introduction des MCPs dans le béton. L'une des méthodes qu'ils ont adoptée pour incorporer les MCPs dans le béton consistait en l'immersion d'un agrégat poreux (schiste expansé, 3 mm de diamètre) dans la paraffine sous forme liquide. Cet agrégat MCP était ensuite utilisé dans un mélange de béton pour un certain nombre d'applications. Une découverte intéressante de leur étude est que le transfert de chaleur entre la matrice de béton et le MCP était meilleur dans les échantillons de béton qui sont réalisés avec agrégat MCP par rapport aux échantillons préparés par incorporation directe du MCP dans le béton frais. La paraffine présente une faible conductivité thermique mais l'incorporation dans un matériau plus conducteur thermiquement améliore considérablement le transfert de chaleur entre le MCP et la matrice.

En plus de la méthode d'incorporation directe, la méthode d'immersion a signalé certains problèmes de fuite pouvant survenir en particulier après avoir été soumis à un grand nombre de

cycles thermiques [32], et aussi le problème d'incompatibilité avec certains matériaux de construction [34].

II.2.3 L'imprégnation sous vide

Le procédé d'imprégnation sous vide implique tout d'abord d'évacuer l'air à partir d'agréats poreux en utilisant une pompe à vide. Les agrégats poreux sont ensuite trempés dans un MCP liquide sous vide. Zhang et al. [37] a étudié l'imprégnation sous vide du MCP dans un matériau granulaire qui peut être ajouté aux matériaux de construction tel que le béton. La figure I-9 montre un schéma de l'imprégnation sous vide mis en place.

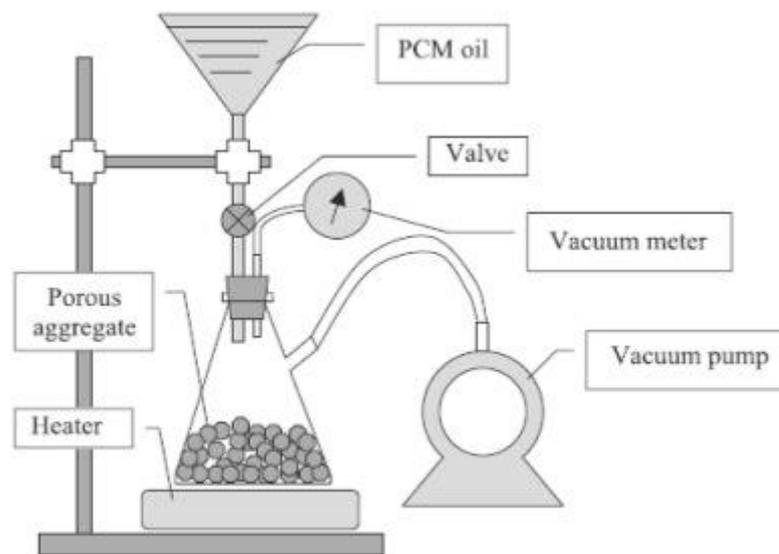


Figure I-9: montre un schéma d'imprégnation sous vide.

Dans une étude comparative est présentée par Barreneche et al. [38], plusieurs échantillons de gypse avec différentes méthodes d'incorporation MCP (micro-encapsulation, incorporation directe et d'imprégnation) sont étudiés. Ils ont trouvé que la conductivité thermique a diminué dans tous les échantillons, sauf ceux imprégnés. Cela est dû à la substitution de l'air par le MCP à l'état liquide et par conséquent la diminution de la porosité de l'échantillon.

I.5.3.2 Encapsulation de matériaux à changement de phase

Les matériaux à changement de phase peuvent être encapsulés avant de les incorporer dans des éléments de construction. Il existe deux formes d'encapsulation, macro-encapsulation et micro-encapsulation. Un MCP à forme stabilisée est également conçu pour être utilisé dans la construction de murs. Ces méthodes d'intégration sont illustrées dans la figure I.10 à la figure 12.

I.5.2.2.a) Macro-encapsulation

Dans la macro-encapsulation des matériaux à changement de phase sont emballés dans des récipients tels que des tubes, des billes ou des panneaux (> 10 mm de diamètre / épaisseur Cabeza et al. [39]). Ces différents récipients sont illustrés dans la figure I.10 [40]. Par la suite, ils sont incorporés dans des éléments de construction. Les capsules doivent être conçues pour convenir à l'application particulière. Les paramètres thermiques et géométriques du récipient ont une influence directe sur les caractéristiques de transfert de chaleur du MCP. Par conséquent, la capsule doit être conçue pour optimiser la vitesse de transfert de chaleur et également pour éliminer les fuites, la corrosion et les problèmes liés à la variation du volume du MCP [31].



Figure I-10: Exemple de technique macro-encapsulation de MCP.

Des recherches antérieures sur la macro-encapsulation ont échoué en raison de la mauvaise conductivité du matériau à changement de phase. Lorsque l'énergie thermique est libérée de la capsule, le MCP se solidifie autour des bords de la capsule et empêche un transfert de la chaleur [41]. De plus, le transfert de chaleur à partir du MCP est limité par la surface de la capsule et par conséquent, il peut être difficile d'obtenir une surface suffisante pour le transfert de chaleur requis. D'autres inconvénients pratiques existent dans le bâtiment, comme l'introduction dans la structure qui nécessite un travail supplémentaire : ces capsules peuvent être endommagées lors de l'utilisation, par exemple, par des clous de forage dans les murs.

I.5.2.2.b) Micro-encapsulation

Les murs et les planchers des bâtiments fournissent une grande surface pour faciliter le transfert de chaleur. La méthode la plus utilisée pour l'incorporation des MCPs dans les matériaux de construction reste la micro-encapsulation [42] où les petites particules des MCPs (1µm-1000 µm) sont encapsulées dans une coque mince solide qui est fabriqué à partir de polymères naturels et synthétiques (Fig I.12 (a)). Elles peuvent aussi être sous forme de poudre ou dispersées dans un liquide (Fig I.12 (b)). Ces différentes formes de microcapsules peuvent alors être ajoutées directement au matériau de construction tels que le béton ou le plâtre, au cours de leur processus de fabrication (Fig. I.11). Cette méthode permet la possibilité de fournir un composite MCP sur une grande surface et donc un meilleur transfert de chaleur par unité de volume. De plus, les capsules empêchent les fuites et résistent au changement de volume lors du changement de phase. La stabilité chimique, la fiabilité thermique et la ségrégation de phase sont améliorées du fait que la transition de phase soit limitée à des volumes microscopiques. Néanmoins, les microcapsules peuvent affecter les propriétés mécaniques du béton et elles sont aussi relativement coûteux [40]. Il est important que la capsule soit stable physiquement et chimiquement dans la matrice de béton. Elle doit être dure et durable pour éviter d'être endommagée pendant le processus de mélange et la coulée du béton. Park et al. [43] ont étudié l'utilisation de la zéolite et zeo-carbon pour renforcer les microcapsules et pour leur permettre de résister à des frottements et à des chocs pendant le processus de mélange de béton.

Un certain nombre de chercheurs ont réalisé des études utilisant des micro-encapsules MCPs dans le béton. Hunger et al. ont étudié le comportement et les propriétés des mélanges de béton auto-compactant qui contenait 1%, 3% et 5% (en fraction massique) du MCP micro-encapsulé [44]. Un mélange de béton auto-compactant a été utilisé pour atténuer les dommages aux microcapsules. En outre, le MCP est ajouté au mélange en dernier moment possible de réduire son exposition au processus de mélange. Les auteurs ont recommandé des coquilles

dures pour assurer qu'elles puissent résister à l'environnement alcalin et les agressions .

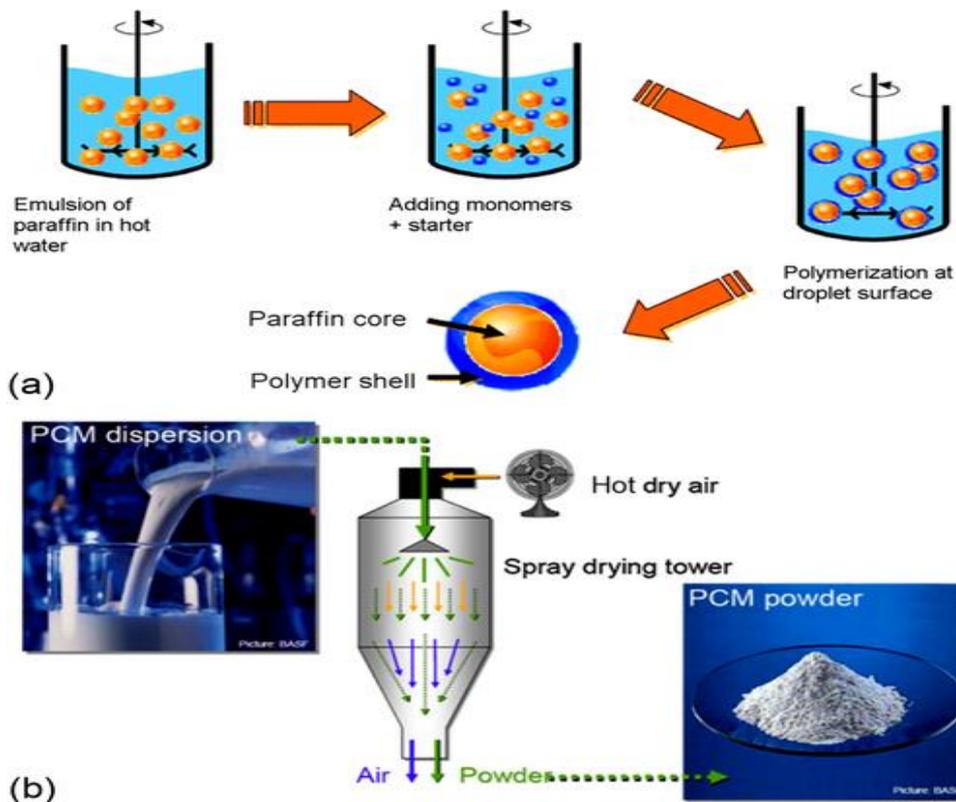


Figure I-12: a) Processus de micro-encapsulation de BASF, (b) le processus de séchage des MCPs micro-encapsulés : à l'état liquide et sous forme de poudre (BASF).



Figure I-11 : Les différentes formes d'encapsulation (produits Rubitherm).

I.5.3.3 Méthode de forme stabilisée

Au cours de ces dernières années, un nouveau type de matériau MCP est apparu qui est un matériau composite MCP à forme stabilisée. Un composite MCP à forme stabilisée conserve un pourcentage optimal de matériau à changement de phase sans fuite au-dessus de la

température de fusion. Dans cette technique, les supports tels que le polyéthylène haute densité, le styrène et le butadiène sont utilisés pour fabriquer des composites à forme stabilisée.

Le MCP fondu et le matériau support sont fondus et mélangés les uns aux autres à haute température suivie d'un refroidissement en dessous de la température de transition vitreuse du matériau de support jusqu'à ce qu'il devienne solide. Cette méthode permet une teneur massique élevée du MCP jusqu'à 80 %. Selon certaines études, Zhang et al. [45] et Sari [46] ont noté que cette méthode permet d'obtenir un matériau composite à une chaleur spécifique élevée, une conductivité thermique bien appropriée et thermiquement fiable sur une longue période. Inaba et Tu [47] ont mené une étude sur la caractérisation des propriétés thermique et physiques du composite MCP à forme stabilisée. Ce composite se compose de paraffine en tant que matériau de stockage thermique et de polyéthylène à haute densité (PEHD) en tant que matériau de support. Ces deux chercheurs ont développé un matériau composite MCP à forme stabilisée avec fraction massique de 74 % de paraffine, a une température de fusion de 54.8 °C et une chaleur latente de fusion de 121.5 kJ/kg. Ils ont montré par l'observation microscopique du composite que la paraffine est dispersée uniformément dans PEHD avec absence de fuite du MCP lors de la fusion.

Sari [46] a préparé des composites MCP à forme stabilisée avec deux types différents de paraffine comme matériau de stockage de chaleur latente et le PEHD comme matériau de support. D'après les résultats des essais, le chercheur a constaté que la paraffine a été bien dispersée dans le réseau du PEHD solide (Fig. I.13) et que la fraction massique optimale retenue des deux types de paraffines est de 77%. En outre, la conductivité thermique est améliorée par l'ajout du graphite expansé avec une fraction massique de 3%. Il a démontré que le composite à forme stabilisée a un grand potentiel pour les applications de stockage d'énergie thermique. Par ailleurs, ce type de composite peut être rentable car il ne nécessite pas l'encapsulation supplémentaire.

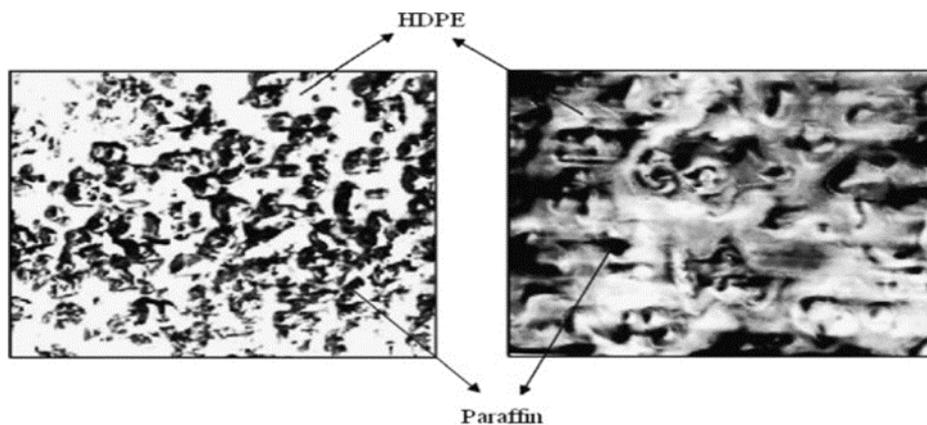


Figure I-13 : Image microscopique MEB de la paraffine / polyéthylène haute densité de forme stabilisée.

Memon [48] a présenté une étude bien détaillée sur les recherches effectuées à l'aide des matériaux MCPs à forme stabilisée. Cependant, il semble y avoir un manque de recherche sur l'application de ces matériaux composites. Ils existent d'autres supports de forme stabilisée tels que la diatomite, la perlite expansée, le graphite expansé, la fumée de silice et le laitier de haut fourneau granulé au sol (GGBS). Le GGBS est couramment utilisé comme un remplacement partiel de ciment dans le béton. Un matériau à changement de phase, l'alcool dodécylé est incorporé dans le GGBS en utilisant une imprégnation sous vide dans l'étude faite par Memon et al. [49]. Le pourcentage maximal du MCP retenu sans fuite était de 11% en masse. Le composite a une température de fusion de 21.51 °C et une chaleur latente de 22 J/g. D'autres recherches sont nécessaires pour établir si ce composite peut être utilisé avec succès pour augmenter efficacement le stockage de l'énergie thermique d'un bâtiment. Comme la quantité de GGBS qui peut être utilisée comme remplacement de ciment dans le béton est généralement limitée à 30% de la teneur totale de ciment, il peut ne pas être possible d'incorporer une quantité suffisante de MCP dans la structure pour faire une différence efficace de la capacité de stockage thermique dans le bâtiment.

D'après les études citées ci-dessus, nous pouvons conclure que la méthode MCP à forme stabilisée est une technique prometteuse et devrait être étudiée dans l'orientation future de son application particulière dans les bâtiments.

I.5.3. Amélioration de la conductivité thermique

Actuellement, les MCPs ont une conductivité thermique assez faible de l'ordre de 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹ en moyenne. Ceci ne permet pas d'avoir un bon transfert thermique.

Une faible conductivité thermique réduit le taux d'absorption ou de libération de la chaleur tout au long du MCP, à savoir la réduction de l'efficacité à laquelle il peut stocker et libérer l'énergie thermique. Par conséquent, une stratégie d'amélioration du transfert de chaleur dans MCPs est nécessaire. Ce problème peut être résolu par l'emploi des matériaux à conductivité thermique élevée. En effet l'utilisation de ces matériaux pour améliorer la conductivité thermique des MCP a fait l'objet de plusieurs recherches à partir desquelles on tire les différentes méthodes utilisées [50].

Plusieurs techniques sont utilisées pour améliorer la conductivité thermique des MCPs classiques [47-48]. Certains chercheurs ont amélioré la conductivité thermique par l'imprégnation de matériau poreux à haute conductivité thermique et par la mise en place des structures métalliques (anneaux moins, perles métalliques, palmes métalliques). Les structures poreuses peuvent être des matrices métalliques construites par de l'aluminium, cuivre, etc., ou bien des matériaux naturellement poreux tel que le graphite. Le graphite est connu pour sa haute conductivité thermique qui varie de 24 à 470 W. m⁻¹. K⁻¹ et son taux élevé d'absorption.

L'implantation de structures métalliques dans les MCP a été considérée comme une technique d'amélioration de leur conductivité thermique par quelques chercheurs.

Récemment, Fiedler et al. [51] ont comparé les matrices en cuivre à celles en aluminium, ils ont trouvé une augmentation de la conductivité thermique effective de 80% pour les matrices en cuivre par rapport à celle des matrices en aluminium.

Des travaux récents numériques et expérimentaux menés par Tian et Zhao [52] ont fait l'objet d'une étude sur transfert de chaleur du MCP intégré dans les métaux poreux. Dans cette étude, les auteurs ont montré, expérimentalement et numériquement, que l'échantillon de mousse métallique ayant une plus petite taille de pores présente de meilleures performances thermiques par rapport à celui ayant une taille de pores plus grande. Ils ont également constaté que l'addition de mousses métalliques peut augmenter de manière significative les performances de transfert de chaleur du MCP.

Dans l'étude menée par Hoogendoorn et Bart [53], l'amélioration de la conductivité thermique de la cire de paraffine est faite par incorporation d'une matrice métallique, qui est connue sous le nom commercial Explofoil. Ils ont constaté que l'amélioration de la conductivité thermique est due à l'introduction de la fraction volumique du métal dans le MCP.

Les candidats à la conductivité thermique ne doivent pas seulement avoir une conductivité élevée thermique mais aussi une compatibilité avec les matériaux de stockage de l'énergie. De plus il est souhaitable que leurs densités soient les plus faibles possibles pour permettre plus de poids pour les MCP. Quelques chercheurs ont employé de l'aluminium, de cuivre, de nikel...etc. Cependant, ces candidats sont toujours limités par leur incompatibilité avec les MCP et non par leur conductivité thermique.

Elgafy et Lafdi [54] ont préparé un composite par addition de nano-fibres de carbone dans une cire de paraffine. Les études ont été focalisées sur le transfert thermique durant la phase de solidification. La conductivité thermique du composite a augmenté quasi-linéairement avec l'augmentation de la fraction massique des nano-fibres. Les auteurs ont mis en évidence que la durée de la solidification est réduite en ajoutant la fraction massique des fibres de carbone. Ils ont également montré que la diminution de la durée de stockage de la chaleur à partir du nano-composite est plus élevée que celle de la cire de paraffine pure.

Une autre méthode pour avoir un matériau MCP avec une conductivité thermique élevée est de disperser des particules hautement conductrices.

Une étude expérimentale sur de l'amélioration la conductivité thermique du MCP est élaborée par Mettawee et Assassa [55]. Les auteurs indiquent que l'addition des fractions de graphite au composite MCP à forme stabilisée a entraîné une forte augmentation de la conductivité thermique. (Ajout de 20% de fraction de masse de graphite, la conductivité thermique était supérieure de 2.21 fois celle du composite sans graphite.

L'étude expérimentale menée par Zhang et al. [56] a montré que l'amélioration la conductivité thermique de la cire de paraffine est due à la présence de la poudre d'aluminium (particules de 80 μm) avec une fraction massique de 0,5 % et le temps de charge du composite est réduit de 60% par rapport à celui de la cire de paraffine pure.

Parmi toutes les méthodes qui sont maintenant proposées pour améliorer les performances thermiques du MCP, la micro-encapsulation est celle la plus utilisée. Cette méthode fait en sorte que l'épaisseur à traverser soit la plus petite possible. Pour cela, on utilise souvent des microcapsules sphériques qui permettent aux MCPs de changer facilement de phase sur l'ensemble de leur volume. Hawlader et al. [57] ont mis en évidence les avantages de l'utilisation

des MCPs micro-encapsulés pour résoudre les problèmes les plus courants dans leur utilisation, en particulier dans le retrait de l'énergie.

Schossig et al. [58] ont travaillé sur les MCPs microencapsulés intégrés dans les matériaux de construction. Ces capsules, de quelques micromètres du diamètre, peuvent être intégrées dans des matériaux de construction. Cela résoud les problèmes mentionnés ci-dessus : l'enveloppe de la capsule empêche toute interaction entre le MCP et la matrice, il n'y a pas de travail supplémentaire sur le chantier pour les intégrer et les capsules sont suffisamment petites et par conséquent on n'a pas besoin de les protéger contre toute destruction. La distribution des petites capsules de MCP dans le mur offre une surface d'échange de chaleur beaucoup plus grande, de sorte que le taux de transfert de chaleur pour charger et décharger la chaleur stockée est amélioré de manière significative. La figure I. 14 (a) montre un dessin schématique de ce concept, avec des micro-capsules de MCP intégrées dans le plâtre, et la figure I.14 (b) montre une image au microscope électronique à balayage (SEM) de ces capsules dans le plâtre.

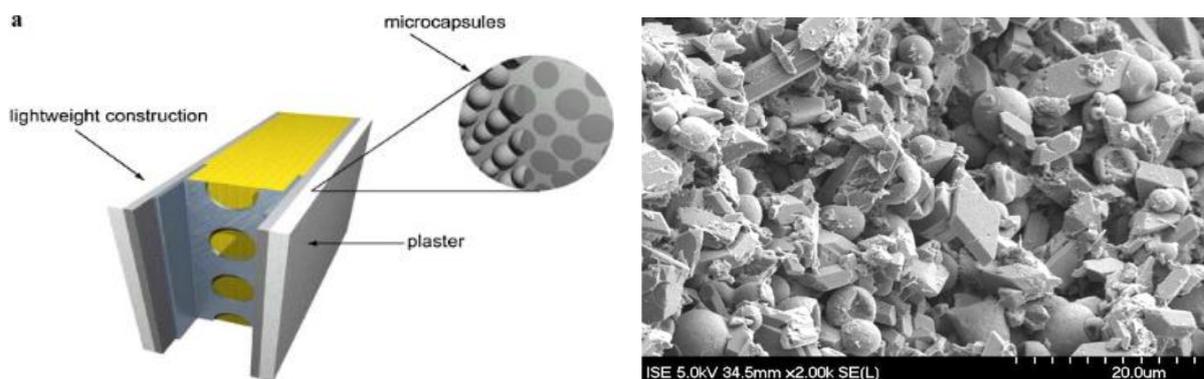


Figure I-14: Microcapsules MCP dispersée dans le plâtre intérieur, B) image MEB de microcapsules MCP dans le plâtre.

D'après les études citées ci-dessus, la conductivité thermique du MCP peut être améliorée en incorporant des matériaux ayant une conductivité thermique élevée. Cependant, l'addition de ces matériaux peut conduire à une diminution de la capacité de stockage du MCP pur. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer la proportion optimale masse/volume de ces additifs qui pourraient entraîner une augmentation substantielle de la conductivité thermique du MCP sans en affecter beaucoup la capacité de stockage du MCP pur.

I.5.4. Critères de choix des MCPs

Les constituants utilisés pour le stockage par chaleur latente sont appelés matériaux à changement de phases ou MCPs. Il est bien évident que le premier critère de choix d'un MCP concerne la température de transformation puisqu'elle doit être conforme au procédé. Parmi tous les produits ayant une température de fusion acceptable, il est plus judicieux de choisir celui qui présentera la plus grande chaleur latente de changement de phase. D'autres critères très importants dans le choix des MCPs sont à considérer :

- Le coût : c'est, bien sûr, un critère déterminant. Le choix ne sera pas le même s'il s'agit de quelques kilogrammes (cas dans des utilisations domestiques) ou de quelques tonnes (utilisations industrielles) ;
- La densité : un corps plus dense demandera un volume de stockage plus faible. Il faudra aussi s'intéresser à la variation de la densité lors du changement d'état. C'est particulièrement vrai pour les MCPs aqueux ;
- La tension de vapeur : elle doit être la plus faible possible ;
- La dangerosité du produit : il est bien évident que l'utilisation de certains produits est soumise à des réglementations et normalisations qu'il faut respecter ;
- La stabilité dans le temps ou au cours de cycles fusion-cristallisation ;
- La fiabilité du matériel de confinement : par exemple, l'utilisation de produits corrosifs doit se faire dans des récipients ou tuyauteries en acier inoxydable ou en matières plastiques ou céramiques. Le coût de ces confinements est aussi à prendre en compte ;
- la surfusion devra être de faible importance : des additifs seront nécessaires. Il faudra en faire le bon choix et se préoccuper de leur coût.

Beaucoup de composés peuvent être envisagés pour être un MCP utilisable et plusieurs solutions sont souvent à priori possibles mais le fait de ne pas respecter un des critères énumérés ci-dessus peut les faire rayer de la liste.

I.5.5. Synthèse des travaux dans le domaine du bâtiment

Au cours de la journée, la consommation d'électricité varie en fonction de la demande par les activités industrielles, commerciales et résidentielles. Elle conduit parfois à un système de prix différencié en périodes de pointe et hors de pointe, généralement après minuit jusqu'au matin. Le déplacement de la consommation de l'énergie électrique à partir des périodes de pointe pour les périodes creuses fournira un avantage économique important. Le développement d'un système de stockage d'énergie en utilisant des matériaux à changement de phase (MCP) peut être l'une des solutions au problème de consommation d'énergie lorsque l'offre et la demande de l'énergie électrique sont déphasées. Le principe de stockage de chaleur latente peut être appliqué à tout matériau de construction poreux, mais la recherche actuelle se base sur l'utilisation des MCPs et leur intégration dans le bâtiment. D'après Sharma et al. [13], il existe trois façons différentes de les intégrer :

- Intégration dans les murs du bâtiment.
- Intégration dans les éléments de constructions autres que les murs.
- Intégration dans les unités de stockages à chaud et /ou à froid.

Les deux premières sont des systèmes passifs dans lesquels le stockage (ou la décharge) de chaleur est actionné quand la température du milieu intérieur ou extérieur (suivant la configuration) est au-dessus (ou en dessous) de la température de changement de phase. La dernière s'applique à des systèmes actifs qui servent à stocker la chaleur ou la fraîcheur, ils ne font pas partie de la structure du bâtiment. En effet ces dispositifs sont séparés du bâtiment par un système d'isolation, ainsi l'énergie stockée n'est délivrée que sur demande. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux systèmes de stockage passifs.

I.5.5.1. Intégration des MCPs dans les murs du bâtiment

Plusieurs auteurs ont proposé l'introduction de matériaux à changement de phase dans les matériaux de construction (béton, brique, verre..., etc.) ou des composants, tels que les panneaux muraux, les planchers, les plafonds et les toits pour servir de régulateurs de température. Les matériaux à changement de phase ont été utilisés pour remplacer la maçonnerie d'un mur trombe. Pour une quantité de stockage de chaleur donnée, les unités de changement de phase nécessitent moins d'espace que des murs d'eau ou des murs de trombe et sont beaucoup plus légers. Ceux-ci sont donc beaucoup plus pratique à utiliser dans des

applications de bâtiments.

Au cours des dernières années, de nombreuses études (numérique/simulation, expérimentales ou les deux) ont été effectuées sur une grande variété de ce type de matériaux. Scalat et al. [59] ont effectués à l'université de Concordia (USA) des essais à grande échelle du système de stockage d'énergie thermique en utilisant du placo-plâtres MCP. Une installation de test, composé de deux chambres adjacentes isolées identiques, est construite pour une évaluation du conseil d'administration de MCP, comme le montre la figure I.15. Le MCP utilisé dans ce projet est un mélange de 52% de stéarate de butyle et de palmitate de butyle et de 48% (Emerest 2326) avec la gamme de température de fusion entre 16,92 et 18,22 ° C et la chaleur de fusion égale à 139,8 J/g. Les plaques de plâtre MCP sont réalisées par immersion de panneaux muraux classiques dans un bain de 2,5 x 1,2 x 0,1 m rempli de 90 ± 5 l de MCP et sa température maintenue à 50 ± 5 ° C. Il a été clairement prouvé que les plaques de plâtre MCP ont eu une meilleur inertie thermique et donc réduction des fluctuations de températures.

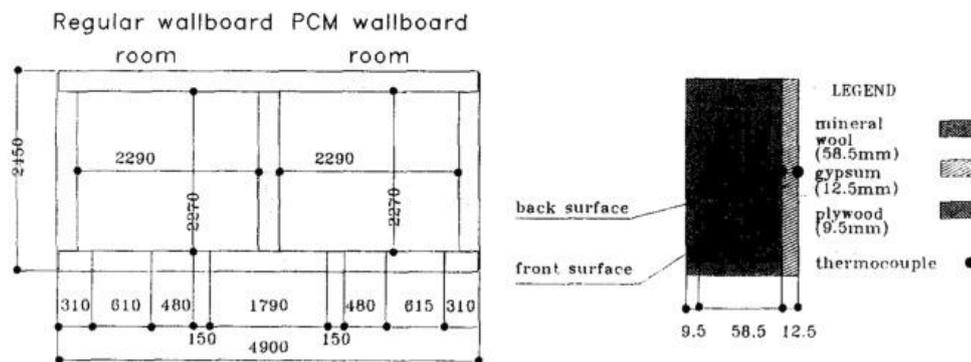


Figure I-15: Plan des chambres d'essai

Kuznik et al. [60] ont étudié un projet de rénovation d'un bureau de bâtiment HELIOS dans le sud de Lyon-France en utilisant des murs trombe MCP (Fig I.16). En testant une chambre dans le même bâtiment qui a été rénovée sans MCP puis le comparer à une chambre avec MCP, ils ont conclu que le MCP a amélioré le confort thermique intérieur, mais ils ont constaté leur incapacité d'utiliser sa capacité de stockage de chaleur latente pour un certain

nombre de durées en raison de la décharge incomplète pendant la nuit.

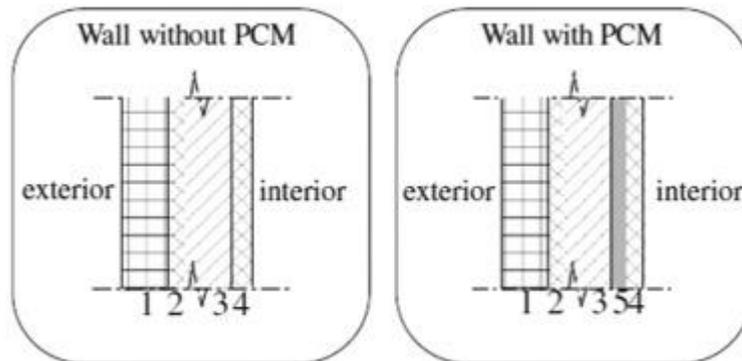


Figure I-16: Structure de parois avec et sans MCP testés dans le bâtiment HELIOS.

Nepper [61] a signalé que les cloisons plâtre-MCP pourraient être installées à la place de cloisons ordinaires lors de nouvelles constructions ou lors de la rénovation d'un bâtiment.

Son argument est que le stockage thermique par chauffage solaire passif permet de diminuer ou de décaler les charges de climatisation. D'autre part, la mise en œuvre de cloisons contenant des MCP ajoute peu ou pas de coût supplémentaire.

Dans une étude détaillée, Feldman et al [62] ont imprégné de plaques de plâtre avec un mélange de palmitate de méthyle / stéarate de méthyle, ayant une température de changement de phase compris entre 23 et 26,5 ° C et une chaleur latente de transition de phase de 180 kJ /kg. Plus tard, les auteurs ont déterminé les effets du cycle de chauffage-refroidissement sur les caractéristiques thermiques du mur stockeur et l'estimation de sa capacité de stockage thermique [59-60]. Dans une étude plus approfondie, des chercheurs ont effectué des tests complets dans une chambre tapissée avec des murs trombe avec MCP. Lors de la comparaison des résultats obtenus sur deux chambres avec murs trombe avec MCP et sans MCP, il a été conclu que le mur trombe avec MCP pourrait fonctionner efficacement en tant que support de stockage thermique pour le décalage de la charge maximale [56-61]. Enfin, les auteurs ont démontré que l'utilisation d'une combinaison appropriée de MCP et de béton pour produire des blocs capables de stocker de la chaleur latente et de la chaleur sensible ainsi que la chaleur sensible du béton peut permettre ainsi de libérer de la chaleur stockée avec un décalage dans le temps [35].

Dans le cadre d'un projet Union Européenne avec MOPCOM comme partenaires, l'Espagne, les Pays-Bas, la Grèce et la France [65]. Une étude est menée sur les principaux

effets des MCPs micro-encapsulés mélangés avec du ciment pour évaluer les performances thermiques d'une petite cabine (Fig. I.17), pour un climat méditerranéen et dans le but de développer un produit qui permettrait d'obtenir des économies d'énergie importantes dans les bâtiments. Le MCP commercial de Micronal PCM (BASF) est utilisé pour cette expérimentation dont la température de changement de phase est de 26 °C et l'enthalpie de changement de phase est de 110 kJ·kg⁻¹. En comparaison avec un mur traditionnel, les résultats de l'étude montrent que le stockage de l'énergie thermique pour le mélange (béton +MCP) a une meilleure inertie thermique et donc il permet de réduire les fluctuations de températures.



Figure I-17: Photo de la cabine de dimensions 2.4 m × 2.4 m × 2.4 m.

Afin de définir la structure des parois des cellules tests et les MCPs qui vont le contenir notamment l'effet de l'épaisseur de la paroi et le type de parois sur l'inertie thermique, une étude expérimentale et numérique en 2D sur différents types de parois est menée dans le cadre des travaux de thèse de M. Ahmed [66]. Les parois étudiées sont réalisées à partir des panneaux commerciaux (polycarbonate, PVC) et sont remplis par la suite par des MCPs conditionnés dans des granulats ou des MCPs purs. Ce travail a montré que l'utilisation des MCPs purs ainsi que la détermination de son épaisseur optimale permettent de garantir un meilleur confort thermique. Par ailleurs, la configuration d'une paroi légère doit prendre en compte de la position des MCPs et de l'isolant.

Kuznik et Virgone [60] ont réalisé une étude expérimentale dans une chambre d'essais à grande échelle pour une journée typique en hiver, en été et la mi-saison avec un mur trombe/MCP. Les panneaux muraux MCP ont été préparés en ajoutant 60% de paraffine micro-encapsulées dans une feuille souple d'une épaisseur de 5 mm. Les résultats ont montré que la température de l'air dans la chambre avec MCP est réduite jusqu'à 4,2 °C. Les murs trombe

MCP améliorent la convection naturelle dans la salle de test.

Ascione et al. [67] ont étudié la possibilité de la rénovation avec du plâtre à MCP sur le côté intérieur et extérieur de l'enveloppe du bâtiment et l'effet que cela pourrait avoir sur les performances énergétiques et le confort intérieur en l'hiver. Les résultats sont simulés en faisant varier la température de changement de phase, l'épaisseur de la plaque de plâtre et l'emplacement de la couche de MCP. Les températures de changement de phase allant de 26 à 29 °C sont testées. Avec une température de fusion de 29 °C, le plus haut potentiel d'économie d'énergie et l'augmentation des heures de confort énergétique sont observés. Toutefois, le bénéfice réalisable sur les économies d'énergie dans les climats simulés à Séville et à Naples n'était pas plus que de 3 %, tandis qu'à Marseille et à Athènes un avantage respectivement de 4,1 et 3,5 % est enregistré. L'effet d'économie d'énergie le plus élevé a été atteint à Ankara, avec des économies d'énergie de 7,2%. Les heures de confort pendant les heures occupées ont augmenté de 15,5% (Séville), 22,9% (Naples), 19,8% (Marseille), 15,8% (Athènes) et 20,6% (Ankara).

Les expériences menées par Ascione et al [68] mettent également en évidence un autre facteur important pour le MCP. Ils ont constaté que pendant l'été, pour une période où la température ambiante est inférieure à celle du changement de phase, à savoir la période où le MCP devrait être en phase solide, ne serait pas toujours suffisante pour que le MCP se solidifie complètement (phénomène de surfusion). Le même phénomène pourrait également se produire pendant la période hivernale, où la chaleur pendant la journée n'est pas suffisante pour faire fondre complètement le MCP. Cela indique que la température optimale de changement de phase est saisonnière, et que le stockage thermique (décharge), est difficile à atteindre pour un seul MCP.

Becker [68] a mené une étude sur l'influence des surfaces intérieures des parois contenant un matériau à changement de phase sur le rendement thermique et énergétique d'un bâtiment dans des conditions estivales. En utilisant le logiciel EnergyPlus pour un modèle simplifié, l'épaisseur de la paroi MCP nécessaire pour stocker les gains provenant du rayonnement solaire qui se produit pendant la journée et la ventilation requise pour la décharge dans la nuit, sont étudiés pour un bâtiment léger, un bâtiment semi-léger et un bâtiment poids lourd bâtiment dans un climat méditerranéen. Dans des constructions lourdes, les MCPs pourraient améliorer les conditions thermiques, mais ont un effet marginal sur les économies d'énergie. Pour les

logements, les bureaux légers et les écoles semi-légères, les analyses ont montré des effets positifs sur la performance thermique et de l'énergie. Le plus grand effet a été observé dans les immeubles de bureaux légers, où des économies d'énergie allant jusqu'à 57% ont été utilisées. Cependant, cette étude a également souligné l'importance des modes d'occupation et l'accent sur l'inclusion de la ventilation de nuit nécessaire pour décharger lors de l'étude des MCPs. Il est toujours important d'obtenir la validation à grande échelle dans les bâtiments occupés dans des conditions de travail et climatiques normales.

I.5.5.2. Les MCPs intégrés à la toiture.

Les sollicitations solaires sont plus importantes au niveau des toitures d'un bâtiment, car il s'agit de la surface la plus exposée au rayonnement solaire. La toiture joue un rôle de tampon thermique entre l'environnement intérieur et extérieur. L'idée est que le MCP placé sur le toit est en mesure d'absorber l'énergie solaire incidente et l'énergie thermique provenant de l'environnement pour réduire les fluctuations de température intérieure. Le stockage thermique avec des MCPs dans les toitures ne semble pas avoir reçu beaucoup d'attention. Seules quelques études sur les effets possibles des MCPs dans les systèmes passifs au niveau des toitures d'un bâtiment sont faites.

Pasupathy et Velraj [69] ont étudié les effets d'une double couche de MCP de gestion thermique à Chennai en Inde. Une expérience est réalisée avec un panneau MCP par rapport à une pièce de référence avec un panneau ordinaire. Le MCP utilisé est un eutectique de sels inorganiques hydratés avec une température de changement de phase comprise entre 26 et 28 °C et une épaisseur de 2,5 cm. L'expérience a montré que la toiture avec MCP réduit les fluctuations de la température ambiante interne, et qu'un tel système pourrait effectuer pendant toutes les saisons lorsque le panneau supérieur a une température de fusion 6-7 °C supérieure à celle de l'ambiance intérieure en début de matinée pendant l'été, et le panneau inférieur a une température de fusion proche de celle intérieure suggérées.

Des travaux ont été menés par Kosny et al. [70] qui ont mis en place un toit ventilé naturellement avec un système photovoltaïque (PV) et un MCP comme un dissipateur de chaleur (Fig. I.18). L'objectif était que le MCP absorbe la chaleur pendant la journée en hiver et la relâche pendant la nuit pour réduire les charges de chauffage. En été, le MCP absorbe la chaleur pour réduire les charges de refroidissement dans le grenier. Une expérience à grande

échelle est réalisée sur une année entière à partir de Novembre 2009 à Octobre 2010 à Oak Ridge, Tennessee. Les données des essais sont comparées avec celles d'une toiture en bardeaux d'asphalte conventionnel. Le grenier PV-MCP a montré une réduction de 30% des charges de chauffage pendant l'hiver et une réduction de 55 % des charges de refroidissement. En outre, une réduction de 90 % des pics de flux de chaleur sur la toiture est observée durant la journée.



Figure I-18: Toit PV-MCP.

Des travaux ont également été menés par Koschenz et Lehmann [71], qui ont développé un panneau plafond pour l'incorporer dans les bâtiments à structures légères et modernisées. Le système permet l'utilisation de sources d'énergie renouvelables pour le chauffage et le refroidissement des immeubles de bureaux et industriels. La réalisation du panneau est faite en utilisant de la paraffine avec une capacité de stockage de l'ordre de $300 \text{ Wh} / (\text{jour} \cdot \text{m}^2)$ pour limiter l'épaisseur totale du panneau à 5 cm. Dans l'optique d'améliorer le transfert de chaleur, ils ont intégré à la masse thermique du panneau des tubes capillaires et des ailettes en aluminium. Au cours de la journée, le panneau plafond MCP est soumis à l'exposition de sources de chaleur internes. Le rôle du panneau au cours de la journée, est de dissiper la chaleur alors qu'en cours de soirée toute la chaleur possible emmagasinée peut être libérée, soit via la circulation d'eau froide circulant dans les tubes capillaires, ou soit par la ventilation d'air.

I.5.5.3. Stockage thermique dans les fenêtres

Les fenêtres représentent les points faibles de l'isolation thermique du bâtiment, qui conduisent à une consommation élevée d'énergie. Cependant, les façades vitrées souffrent encore d'une faible inertie thermique, et n'ont aucun moyen de stocker l'excès de chaleur. Les MCPs

transparents représentent une opportunité qui a été explorée pour une utilisation dans les fenêtres.

La première question à résoudre est de pouvoir disposer de fenêtres suffisamment transparentes tout leur intégrant un MCP pour faire barrière au rayonnement solaire incident. Aujourd'hui, seuls les MCPs translucides sont utilisés pour les fenêtres à MCP, mais celles-ci permettent de passer des quantités relativement élevées de la lumière.

Goia et al. [72] ont comparé un système prototype de vitrage MCP avec une unité traditionnelle isolante à double vitrage à l'égard de l'effet sur le confort thermique en hiver, en été et à la mi-saison. Les deux systèmes de vitrages ont été mesurés sur une campagne de mesures de six mois, et les données ont été utilisées pour évaluer numériquement une salle de bureau intérieur. Les conditions thermiques sont considérablement améliorées pour la plupart des parties de l'année avec le prototype de MCP par rapport au double vitrage ordinaire. Cependant, les jours nuageux, les deux systèmes ont montré des propriétés similaires sur le confort thermique. L'étude a également mis en évidence l'importance de choisir la température de fusion correcte pour le MCP, car cela pourrait affecter négativement le système.

Une étude similaire est réalisée par Weinsläder et al. [73], la comparaison d'une unité à double vitrage combiné avec MCP par rapport à un double vitrage ordinaire (Fig. I-19). Les éprouvettes sont étudiées expérimentalement dans une installation d'essai extérieur et les données tirées de l'expérience sont utilisées pour d'autres simulations. Le coefficient de transmission de la lumière à partir de cette solution a été trouvé à 0,4 en leur donnant la possibilité d'être utilisés comme éléments d'éclairage naturel. Comparé au double vitrage classique, ils ont donné un bilan énergétique plus équilibré, en réalisant des gains de chaleur modérés avec des pertes de chaleur très faibles. Pendant la saison d'hiver, les fenêtres MCP améliorent considérablement le confort thermique. En été, elles décalent (déphasage) les gains de chaleur vers la fin de la soirée. Cependant, les fenêtres MCP ne peuvent pas être utilisées lorsque la visibilité de l'environnement est exigée.

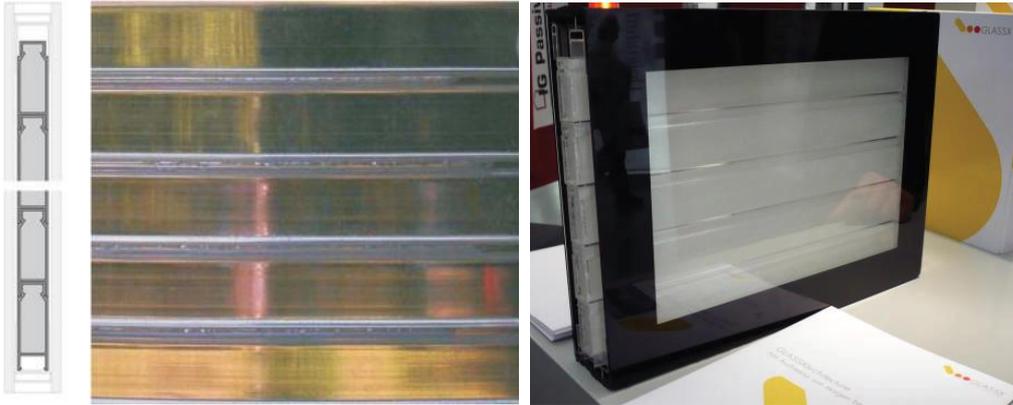


Figure I-19: Illustration d'une fenêtre remplie de MCP à l'état solide (à gauche) et l'état liquide (à droite).

Grynning et al. [74] ont effectué des mesures sur un vitrage commercial, y compris un MCP dans une cellule à grand d'échelle. Le vitrage testé était un vitrage de 4 couches d'un verre prismatique dans le volet externe et un remplissage de MCP dans la cavité entre les vitres intérieures. L'étude a montré que la caractérisation de composants statiques (par exemple le coefficient de transmission thermique surfacique) est insuffisante pour décrire la performance de MCPs en raison de leur nature dynamique.

Un immeuble de bureaux à zéro consommation d'énergie, en utilisant des MCPs translucides dans la construction des fenêtres, a été construit à Kempen, en Suisse [75] (Fig. I-20). Dans ce projet, chaque panneau est équipé de fenêtres MCP. L'objectif est de stocker efficacement l'énergie solaire pendant les périodes les plus chaudes, et de libérer de l'énergie thermique à travers les périodes les plus froides pour réduire l'énergie totale nécessaire pour le chauffage de l'ambiance.

Alawadhi [76] a étudié la possibilité de mettre en œuvre un MCP dans les volets de fenêtres où l'objectif était de voir si la chaleur solaire pourrait être absorbée avant d'atteindre l'espace intérieur. Par rapport à des volets ordinaires, les volets contenant un MCP peuvent conduire à une réduction du gain de chaleur jusqu'à 23,3 %



Figure I-20: Immeuble de bureaux Zéro énergie à partir de Kempen, Suisse.

I.5.5.4. Le chauffage par le sol

Comme le plancher est une partie importante de l'enveloppe du bâtiment, il est intéressant de développer un système de plancher chauffant. Actuellement, un tel système est le mode de chauffage le plus confortable qui émet une chaleur douce et agréable, silencieuse sans occuper l'espace et avec toute la sécurité désirée.

Xu et al. [77] ont effectué une simulation de la performance thermique des MCPs utilisés dans un système de plancher passif pendant l'hiver. La performance des systèmes de stockage est influencée par le choix du matériau, le volume de dilatation du MCP et l'épaisseur du conteneur du MCP. L'étude numérique a montré que l'épaisseur du conteneur ne doit pas dépasser 20 mm car cela a une influence sur le stockage de chaleur.

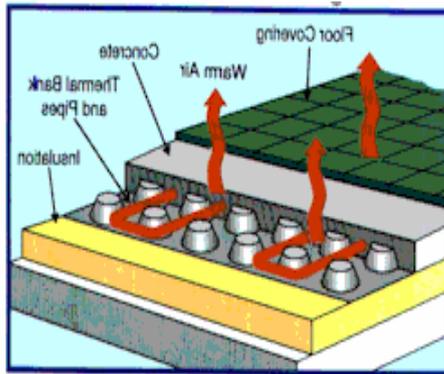
Une des technologies existantes utilise un MCP injecté dans des capsules de formes coniques. Ces capsules sont en polyéthylène haute densité/PVC thermoformé et sont thermiquement scellées avec une feuille de polyéthylène/PVC/polyester [78]. Ce système permet une manipulation aisée et combine à la fois une bonne conductivité thermique et une grande surface d'échange pour une quantité de MCP donnée (Fig. I.21 (a) et (b)).

Des capsules sont fournies sous la forme d'une bande qui est posée directement sur l'isolant, ce dernier peut être omis dans les dalles intérieures. Les tubes ou les câbles passent

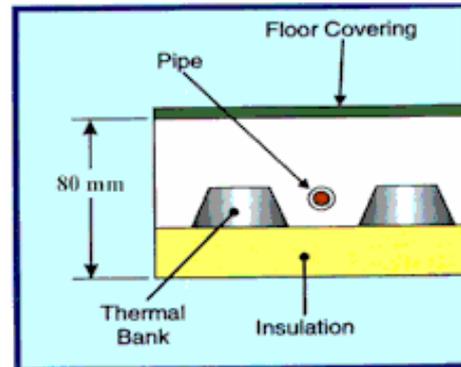
Chapitre I Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au bâtiment.

entre les capsules coniques. Le choix de tubes ou de câbles électriques dépendant de la source d'énergie choisie (chaudière, chauffage solaire, électrique, récupération de chaleur perdu, ...). Ce système semble présenter un certain nombre d'avantages :

Le coût, la disponibilité, la manipulation et l'entretien aisés, la possibilité d'utilisation dans le neuf ou dans l'ancien. Le MCP utilisé est un hydrate salin minéral dont la température de changement d'état est de 29 °C.



a) le chauffage par un radiateur



b) le chauffage par le sol

Figure I-21 : Capsules coniques contenant un MCP appliquées au chauffage par le sol

Conclusion

Dans l'étude qui a été faite au premier chapitre, nous avons pu constater que le stockage d'énergie dans l'habitat présente de nombreux avantages, notamment dans l'objectif de réduire la consommation d'énergie.

Dans un premier temps, on a donné les principes et les avantages du stockage de l'énergie thermique par chaleur latente par rapport au stockage par chaleur sensible. Cependant, on ne retiendra que le stockage par chaleur latente car ce type de stockage permet d'emmagasiner de plus grandes quantités d'énergie avec des masses et des variations de températures très faibles. Les matériaux à changement de phase utilisent ce type de stockage. Au travers de l'analyse des différentes études sur les matériaux à changement de phase (MCP), on a défini les matériaux utilisés et leur conditionnement. Un des points les plus importants est leur conditionnement. Ce dernier a évolué en fonction des technologies disponibles ou sous l'influence d'études spécifiques. Il apparaît que la micro-encapsulation et la méthode de forme stabilisée s'avèrent prometteuses.

Chapitre I Généralités sur les matériaux à changement de phase : Application au bâtiment.

Par la suite, un état de l'art sur les travaux de recherche des matériaux en MCP dans le cas particulier des applications dans le bâtiment a été dressé. On a donné les principaux exemples d'expérimentation concernant, soit l'étude de cloisons ou des murs du bâtiment.

Toutes ces expériences ont mis en exergue l'intérêt d'utiliser des MCPs bien appropriés pour leur utilisation dans différentes applications. En plus, le stockage d'énergie offre une large gamme de possibilités pour combler l'écart entre l'approvisionnement énergétique et la demande d'énergie de plusieurs façons. Les systèmes intégrés dans le bâtiment sont capables de déplacer efficacement les fluctuations de températures ainsi que de limiter la demande de charge de climatisation et du chauffage dans le bâtiment.

En conclusion, la performance énergétique des nouvelles enveloppes de bâtiments existants peut être améliorée avec l'application des technologies de stockage thermique latent, sans sacrifier l'efficacité énergétique et la durabilité environnementale.

Chapitre II : Modélisation mathématique du phénomène de changement de phase

Le transfert de chaleur considérée est lié à un changement de phase, particulièrement de la phase liquide à la phase solide (solidification). Lors de la solidification, le matériau en phase liquide ou solide possède un comportement différent. D'une phase à l'autre, il y a un changement abrupt des caractéristiques physiques de la substance. En plus, les modes de transmission de chaleur sont différents, la chaleur étant transmise non seulement par conduction, mais également par convection dans la phase liquide. Pour bien cerner ce problème, il est essentiel de connaître la position de la frontière séparant les deux phases, appelée ainsi interface diphasique.

II.1. Phénomène de changement de phase

Au cours du changement de phase liquide-solide d'un corps pur ou d'un mélange (cas des alliages et des eutectiques), il y a existence d'une zone de transition entre les deux phases [79]. Dans la pratique, le stockage de l'énergie thermique par fusion d'un MCP s'effectue dans un intervalle de température autour du point de fusion. Ainsi, la transformation d'un MCP solide à température T_s en un liquide à température T_l peut être décomposée en trois étapes (voir la représentation sur la figure II.1) :

- Le solide, à température T , emmagasine de l'énergie pour atteindre la température de fusion T_f . Cette énergie est stockée sous forme de chaleur sensible.
- Une fois la température de fusion atteinte le matériau passe de l'état solide à l'état liquide. L'énergie est emmagasinée sous forme de chaleur latente.
- Lorsqu'il est entièrement liquide, le matériau stocke l'énergie qu'il reçoit sous forme de chaleur sensible, et sa température s'élève jusqu'à T_l .

La quantité d'énergie stockée par une masse m chauffée de la température T_s à la température T_l est exprimée par la différence d'enthalpie $H_l - H_s$ calculée par l'équation ci-dessous :

$$H_l - H_s = \int_{T_s}^{T_f} m C_s(T) dT + m \cdot L_f + \int_{T_f}^{T_l} m C_l(T) dT \quad (\text{II.1})$$

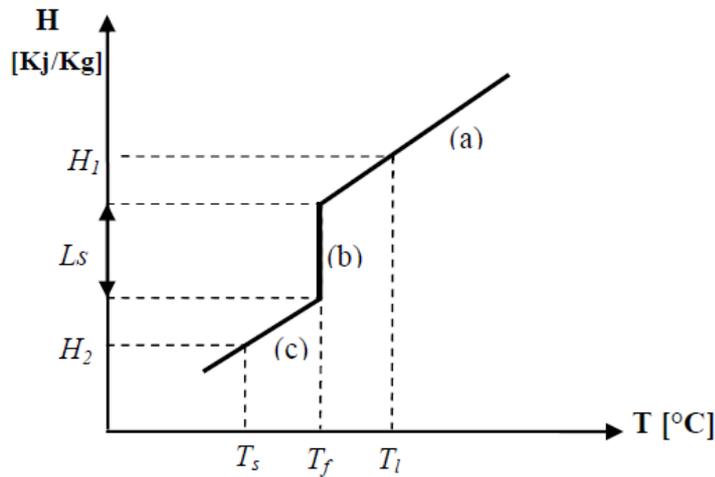


Figure II-1 : Représentation de l'enthalpie en fonction de la température.

II.1.1. Théorie de solidification

II.1.1.1. La solidification d'un corps pur

On qualifie de solidification (ou de fusion) d'un corps pur lorsque le dégagement (ou absorption) de la chaleur latente de transition de phase se réalise à une température bien définie et précise.

La température T_f de changement de phase à l'interface est une constante physique. Le phénomène de solidification dans un milieu semi-infini d'un produit pur est schématisé par la figure II.2. Le seul mode de transfert thermique considéré est la conduction. La figure II.2 schématise la solidification d'une substance pure (ou quasiment pure). Ici, on suppose que le processus de transfert de chaleur est dominé par la conduction seulement, bien que dans certains cas les transferts convectifs et radiatifs peuvent jouer un rôle important [80 - 81]. Dans cet exemple, la chaleur est évacuée lentement par la surface d'échange.

Sur cette figure, T_0 est la température de la surface d'échange ($T_0 < T_f$) et T_1 est la température du fluide loin de l'interface liquide-solide ($T_f < T_1$). On constate que la morphologie de l'interface solide-liquide est plane [79]. Cette interface est le front de solidification. Elle se déplace en fonction du temps (t) au fur et à mesure que la phase solide avance et est repérée par l'abscisse $s(t)$.

On note T_0 , la température de la surface d'échange ($T_{sol} < T_f$) et T_{liq} la température du fluide loin de l'interface solide-liquide et plane ($T_f < T_{liq}$). Pour le changement de phase d'une substance pure, l'interface solide-liquide est plane. Cette interface est appelée front de solidification. Durant le processus de changement de phase, celle-ci va progresser au cours du

temps (t) et est localisée à tout instant à l'abscisse $s(t)$. Dans le cas à front plan, la fraction solide va varier de $f_{sol} = 0$ pour la zone liquide à $f_{sol} = 1$ pour la zone solide. Généralement, l'enthalpie massique H qui est fonction de la température est utilisée pour décrire le phénomène.

$$H_i = c_i T_i + H_{ref_i} \quad (\text{II.2})$$

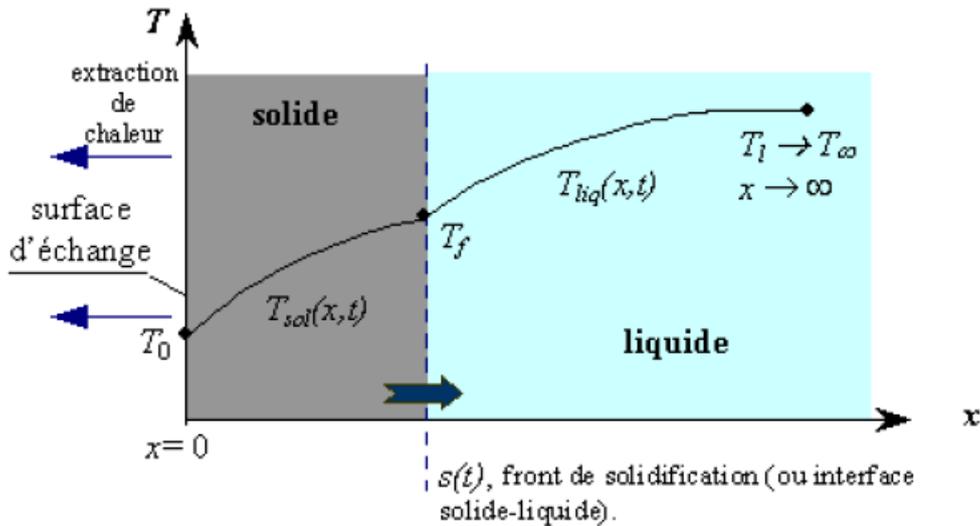


Figure II-2 : Solidification d'une substance pure dans un milieu semi-infini.

Avec :

$i = sol \text{ ou } liq$	Désigne soit la phase solide sol ou la phase liquide liq.
b	Capacité thermique massique à pression constante [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
T	Température [K]
H_{ref}	Constante [$J \cdot kg^{-1}$]

II.1.1.2. Changement de phase d'un mélange homogène

La solidification (ou fusion) d'un mélange homogène a lieu dans une plage de température définie où il y a coexistence des phases solide et liquide. Dans l'intervalle de température, la chaleur latente est dégagée (ou absorbée) en fonction des proportions et des propriétés des constituants du mélange. Le processus de solidification d'un mélange homogène peut être illustré par la figure II.3. La Figure II.3 représente la solidification d'un produit homogène. Le transfert de chaleur par convection et par rayonnement est supposé négligeable devant le transfert de chaleur par conduction. Dans cet exemple on constate la présence d'une région de mélange entre les fronts $s_1(t)$ et $s_2(t)$ où les phases solide et liquide coexistent.

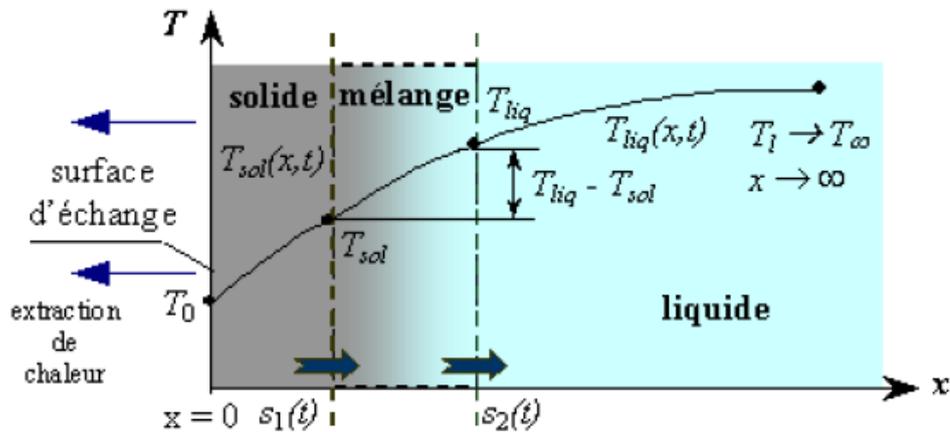


Figure II-3 : Solidification d'un produit homogène

Les variables T_{sol} et T_{liq} sont respectivement la température à l'interface solide/mélange et la température à l'interface liquide/mélange. Entre $s_1(t)$ et $s_2(t)$ le transfert de matière peut intervenir dans le processus de solidification par la formation d'une zone d'échange qui peut assumer une forme cellulaire ou dendritique adaptée aux besoins de la transformation exigés par le transfert de chaleur [82].

D'un point de vue macroscopique, le problème peut être traité par le biais de variables moyennes macroscopiques telles que la fraction solide (ou liquide) et l'enthalpie du mélange {solide+liquide} définies comme suit [79] :

$$\bar{\rho} H = \rho_{sol} f_{sol} H_{sol} + \rho_{liq} f_{liq} H_{liq} \quad (\text{II.3})$$

$$\rho_{sol} f_{sol} + \rho_{liq} f_{liq} = \bar{\rho} \quad (\text{II.4})$$

$$f_{sol} + f_{liq} = 1 \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \bar{\rho} & \text{Masse volumique du mélange [kg}\cdot\text{m}^{-3}] \\ f_{sol} & \text{Fraction solide} \\ f_{liq} & \text{Fraction liquide} \end{array} \right.$$

II.1.2. Problème de Stefan classique en conduction pure

La situation qui nous intéresse ici est connue sous la dénomination générique de problème de Stefan. Au départ cette désignation ne concernait que les problèmes de conduction de chaleur avec changement de phase liquide/solide. Aujourd'hui tout problème de diffusion dans un domaine déformable se retrouve englobé par cette désignation. On parle également dans la littérature de problèmes à frontières libres ou mobiles, notions qui seront détaillées par la suite. Ce problème a fait et fait toujours l'objet de nombreux travaux tant théoriques, qu'expérimentaux ou numériques dans des domaines aussi divers que la métallurgie, la géologie ou bien encore la médecine. Les travaux pionniers sur cette problématique ont notamment été

réalisés par Clapeyron et Lamé en 1831 qui ont étudié la formation de la croûte terrestre [83]. La large diffusion des travaux et la renommée de l'auteur ont fait que le problème porte le nom du scientifique Jozef Stefan qui a introduit dans ses études sur la fonte de la calotte polaire et la classification générale de ce type de problème [84]. En 1912, les résultats de Neuman ont été publiés, en établissant des solutions précises à plus de problèmes de changement de phase générale. En 1943, Londres et Seban [85] ont analysé le processus de formation de la glace pour différentes géométries (cylindre, sphère, et plaque plane). Cette étude est très intéressante même si elle a été plus tard contestée par Shamsundar [86] qui a affirmé que la formulation à une dimension de Londres et Seban a conduit à des erreurs de plus en plus avec l'évolution du processus de solidification et a proposé une formulation à deux dimensions pour les cylindres.

Evans, a quant, à lui prouvé l'existence d'une solution au problème de Stefan en 1951 [87] tandis que Douglas a démontré son unicité en 1957 [88].

Le problème de Stefan fait partie de la classe de problèmes à interface qui ont énormément focalisé l'attention des chercheurs, que ce soit ceux associés à une brusque variation des propriétés du milieu (le changement de phase en est un parfait exemple), que l'étude de phénomènes dont la taille caractéristique est très petite (ondes de choc).

En ce qui concerne la modélisation physique et mathématique du problème de Stefan, de nombreuses possibilités sont envisageables, chacune avec leurs avantages et inconvénients.

Pour tracer de grandes lignes, le problème se subdivise en deux sous-problèmes :

- Le problème de Stefan à une phase ; désigne uniquement la phase liquide du MCP comme étant active dans le processus de changement de phase tandis que la phase solide reste à sa température de fusion. Dans ce cas le taux de fusion/solidification (en faisant l'hypothèse que les propriétés du MCP sont constantes) est proportionnel au nombre de Stefan.

- Le problème de Stefan à deux phases ou encore problème de Neumann [89] ; désigne une approche plus réaliste des phénomènes de changement de phase. Dans ce cas, l'état initial du MCP correspond à l'état tout solide (si l'on prend l'exemple d'une fusion) à une température inférieure à celle de fusion.

II.2. Modélisation mathématique du phénomène de changement de phase

Le problème simple du changement de phase solide-liquide consiste en la résolution des équations de transfert de chaleur avec le changement de phase, tout en tenant compte des variations des propriétés induites par la fusion/solidification du matériau. La difficulté réside

ainsi dans la non-linéarité des propriétés physiques et des équilibres énergétiques à l'interface solide-liquide et dans le déplacement de cette interface au cours du temps. C'est pourquoi, peu de méthodes analytiques ont pu résoudre de tels systèmes et cela a laissé place à nombres d'algorithmes numériques basés sur les différences finies, les volumes finis, les éléments finis et plus récemment sur les éléments finis de frontière [90].

Il existe en général deux approches pour analyser les problèmes de changement de phase : La méthode à maillage mobile (variable dans le temps), et la méthode à maillage fixe.

II.2.1. Méthode à maillage mobile

Cette première approche considère l'équation de l'énergie séparément pour le domaine avec la phase solide et le domaine avec la phase liquide. Le processus de changement de phase est alors pris en compte à travers les conditions limites de l'interface qui se déplace au cours du temps et par conséquent entraîne la modification des domaines occupés par les deux phases. Ces méthodes requièrent parfois l'utilisation de schémas numériques avec maillage mobile afin de connaître la position exacte de l'interface à chaque pas de temps.

La température T dans les deux phases liquide et solide, est gouvernée par l'équation générale suivante :

$$\rho_i C_i \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_i \vec{\nabla} T_i) \quad (\text{II.6})$$

La condition de raccordement à l'interface est donnée par II.7 :

$$T_s = T_l = T_f \quad (\text{II.7})$$

Au cours de la solidification ou de la fusion, la température évolue dans chacun des sous domaines et l'interface diphasique se déplace. Cela mène à supposer qu'il n'existe pas une seule, mais plusieurs interfaces diphasiques.

Dans la littérature, l'application qui est traitée en régime transitoire se rapportant au problème de Stefan est connue sous le nom de « choc thermique » [79]. L'autre application est la solidification à la surface d'un plan d'eau. Le « choc thermique » illustre le phénomène de progression d'un front de solidification dans un milieu liquide. Soit un milieu homogène semi-infini en coordonnées cartésiennes initialement à la température uniforme T_l qui est supérieure à la température de fusion T_F . En $x = 0$, on impose brusquement au bord du domaine une température constante T_s inférieure à T_F , ce qui aura pour conséquence le développement, au cours du temps, d'une couche solide repérée à l'abscisse $X_F(t)$ qui progressera dans le milieu

jusqu'à ce que la phase liquide soit remplacée par celle-ci. En utilisant les hypothèses de travail citées ci-dessus, les champs de température T_s pour la phase solide et T_l pour la phase liquide vont dépendre uniquement des variables x et t . L'écriture de l'équation II.6 dans chacune des phases conduit à :

- Phase solide

$$\frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} \quad 0 < x < X_F(t), t > 0 \quad (\text{II.8})$$

- Phase liquide

$$\frac{\partial T_l(x,t)}{\partial t} = \alpha_l \frac{\partial^2 T_l(x,t)}{\partial x^2} \quad 0 < x < X_F(t), t > 0 \quad (\text{II.9})$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_s = \frac{\lambda_s}{\rho_s c_s} & \text{Diffusivité thermique de la phase solide } [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \\ \alpha_l = \frac{\lambda_l}{\rho_l c_l} & \text{Diffusivité thermique de la phase liquide } [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \end{array} \right.$$

Au cours du temps l'interface est repérée par :

$$-\lambda_s \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - \rho L_F \frac{\partial X_F(t)}{\partial t} = -\lambda_l \frac{\partial T_l(x,t)}{\partial t} \quad (\text{II.10})$$

Nous avons aussi à l'interface la continuité de température définie par II.7. À l'instant initial, l'interface est située en $x = 0$, soit $X_F(0) = 0$.

Les conditions initiales et limites sont :

$$\begin{aligned} T_s(x=0, t) &= T_s & (\text{II.11}) \\ T_l(x \rightarrow +\infty, t) &= T_l \\ T_l(x, 0) &= T_l \end{aligned}$$

L'une des techniques les plus simples pour suivre un front est d'ajuster itérativement la position du nœud près de l'interface liquide/solide. Pour les interfaces solide/liquide planes, il est possible d'ajuster le pas de temps pour que l'interface coïncide toujours avec les nœuds. Rubinsky et Carvahlo [91] ont introduit un nœud additionnel à l'interface pour diviser l'élément qui contient les deux phases en deux éléments à chaque phase. Askar [92] a résolu des problèmes de congélation en utilisant des éléments unidimensionnels quadratiques, il a adapté l'élément qui coïncide avec l'interface en ajoutant un nœud à la position du front.

Les méthodes de suivi de front ont les avantages suivants :

- Une prédiction précise de la position d'interface.

- Un traitement précis du dégagement de la chaleur latente.

Cependant, elles possèdent les inconvénients suivants :

- Elles exigent habituellement des techniques spéciales de programmation.
- Elles ne sont pas appropriées pour la solidification des alliages
- Elles sont applicables seulement pour des géométries à interfaces simples, les problèmes avec multiples interfaces ne peuvent être traités par la majorité des techniques de suivi de front.

Remarque

Cette méthode donne généralement une bonne précision dans le cas d'une solidification unidimensionnelle, mais elle est très complexe dans le cas multidimensionnel où l'équation du front de solidification devient plus complexe [93]-[94].

II.2.2. Méthode à maillage fixe

Ces méthodes, appelées aussi méthodes enthalpiques, sont caractérisées par une seule variable continue dans tout le domaine. Elles englobent la méthode de l'enthalpie totale, la méthode de capacité thermique apparente et la méthode de terme source latente. Ces méthodes sont écrites pour tout le domaine de calcul sans tenir compte des conditions de saut à l'interface. Elles peuvent être employées pour résoudre des problèmes multidimensionnels avec changement de phase isotherme ou dans une marge de température. Ces méthodes sont, en fait, dérivées du modèle à deux phases ou à deux régions [95] ou du modèle d'un milieu continu [96]. Voller et al. [97] ont présenté une revue bibliographique sur les différentes méthodes enthalpiques qui traitent la conduction pure alors que Samanki et al. [98] ont étendu leur bibliographie aux problèmes qui traitent la conduction et la convection simultanément. Les méthodes les plus connues pour ce type de solutions sont la méthode de la capacité thermique apparente Capp et la méthode enthalpique. Les principes de ces méthodes reposent sur le fait que le pas d'espace est considéré comme constant au cours du temps et le front de changement de phase peut se déplacer à l'intérieur du maillage. Cependant, des instabilités numériques peuvent être provoquées par la discontinuité des gradients de température (non-linéarités) dans la zone de changement de phase. Si tel est le cas, une connaissance approchée de la position de l'interface est requise pour corriger le pas de temps afin de minimiser ces instabilités numériques. L'intérêt de ces méthodes est leur facilité de mise en œuvre car le système d'équation est réduit à une équation classique du transfert de chaleur par conduction. Elles sont également applicables quelque soit le type de mélange, pur ou homogène.

II.2.2.1. La méthode enthalpique

La robustesse de la méthode enthalpique résulte du fait qu'elle permet de déterminer le champ de température sans avoir recours à la connaissance de la progression du front de solidification dans le temps. Elle permet ainsi de résoudre des problèmes de changement de phase pour des géométries complexes mais également lorsqu'il y a existence d'une zone pâteuse. Le principe de cette méthode consiste à utiliser, pour les deux phases, une unique variable, l'enthalpie H , comme inconnue et réduisant ainsi le système d'équations à une seule équation de transfert thermique [97].

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \vec{\nabla} (f_s H_s \vec{u}_s + f_l H_l \vec{u}_l) = \vec{\nabla} (\lambda \vec{\nabla} T) \quad (\text{II.12})$$

En négligeant les effets de convection (en raison du changement de densité à l'interface des phases ou de la variation de densité dans la phase liquide), l'équation (II.12) devient :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \vec{\nabla} (\bar{\lambda} \vec{\nabla} T) \quad (\text{II.13})$$

L'enthalpie H est définie comme suit [95] :

$$H = f_s \int_{T_{ref}}^T \rho_s c_s(T) dT + f_l \int_{T_{ref}}^T \rho_l c_l(T) dT + \rho_l f_l L_f \quad (\text{II.14})$$

Généralement, la température de référence est égale à la température de changement de phase, soit : $T_{ref} = T_F$.

La conductivité thermique $\bar{\lambda}$ est définie par :

$$\bar{\lambda} = f_s \lambda_s + f_l \lambda_l \quad (\text{II.15})$$

Dans le cas des mélanges homogènes, la fraction solide peut être définie par les relations empiriques suivantes [79] :

- Modèle de Scheil-Gulliver

$$f_s(T) = 1 - \left(\frac{T_E - T}{T_E - T_L} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (\text{II.16})$$

- Règle dite du « levier »

$$f_s(T) = \frac{1}{k-1} \left(\frac{T_f - T}{T_l - T} \right) \quad (\text{II.17})$$

Avec :

{	T_E	Température de mélange eutectique
	T_l	Température de la phase liquide
	$k = \frac{c_s}{c_l}$	Coefficient de partage pour un alliage binaire
	c_s	Capacité thermique de la phase solide
	c_l	Capacité thermique de la phase liquide

Les modèles enthalpiques permettent d'éviter le suivi du front. Le maillage de calcul reste fixe et la condition de changement de phase au niveau de l'interface n'est pas imposée. Ces modèles introduisent généralement une zone étroite (mushy zone) entre les deux phases liquide et solide, ce qui élimine la nature de front dans les modèles de Stefan. Le concept de fraction a été introduit dans la zone étroite (mushy zone) pour prendre en compte la présence d'une mixture des deux phases liquide et solide [99]. L'inconvénient de ces modèles par rapport au modèle d'interface pointue (sharp interface models) se présente bien dans les problèmes de solidification ou fusion des métaux purs où le changement de phase s'effectue très rapidement et à température constante, ce qui nécessite des techniques spéciales pour éliminer les instabilités numériques au niveau du front.

II.2.2.2. La méthode de la capacité thermique apparente

Dans cette méthode, la principale variable est la température et la stratégie est d'inverser l'équation de conservation d'énergie afin de la rendre dépendante de la température. La capacité calorifique est elle aussi dépendante de la température, quasi-constante lorsque le MCP est solide ou liquide et afin de prendre en compte le changement de phase, une augmentation brusque de la chaleur massique C est ajoutée au niveau de la température de fusion. La chaleur latente de fusion est donc comprise dans la capacité calorifique apparente du matériau.

Le problème de ce genre de méthode est que le pas de temps doit être suffisamment faible afin de limiter l'avancée de l'interface et que celle-ci ne saute pas plusieurs mailles entre deux pas de temps.

Ainsi comme dans la méthode enthalpique, la méthode de C apparent [97] réduit le système d'équations qui définit le changement de phase en une seule équation du type :

$$\rho(T) C_{app}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{II.18})$$

Où C_{app} est la chaleur massique apparente.

Avec :

$$C_{app} = \frac{dH}{dT} \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{II.20})$$

Au moment du changement de phase, le dégagement (l'absorption) de la chaleur latente L_f est pris en compte par l'augmentation du C_{app} . L'équation de chaque zone est définie par :

- Zone liquide

$$C_{app} = C_l(T) \quad (\text{II.21})$$

- Zone solide

$$C_{app} = C_s(T) \quad (\text{II.22})$$

- Zone pâteuse

$$C_{app} = \frac{1}{2} (\bar{C}_l + \bar{C}_s) + \frac{dL_f}{dT} \quad (\text{II.23})$$

Où \bar{C}_l et \bar{C}_s sont respectivement les capacités thermiques massiques moyennes de la phase liquide et de la phase solide.

II.2.2.3. Le terme source de chaleur latente

Une autre alternative possible est l'introduction d'un coefficient non-linéaire sous la forme d'une chaleur spécifique [97]. Cela consiste à développer un terme source non-linéaire dans l'équation II.22. Dans la littérature et selon la méthode numérique, l'approche réalisée est appelée différemment. On a la dénomination technique de « terme source » pour la méthode des différences finies et de « flux de chaleur fictif » pour la méthode des éléments finis. En reprenant l'équation II.20, nous pouvons réécrire l'expression de la manière suivante :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = C_1 \frac{\partial T}{\partial t} + S_1 \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$C_1 = f_s \rho_s C_s + f_l \rho_l C_l \quad (\text{II.25})$$

$$S_1 = \partial H \frac{\partial f_l}{\partial t} \quad (\text{II.26})$$

L'équation à résoudre avec « terme source » est :

$$C_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda}(T) \Delta T - S_i \quad (\text{II.27})$$

II.3. Modélisation et simulation numérique du stockage thermique par chaleur latente dans le bâtiment

Les performances des systèmes de stockages thermiques par chaleur latente pour des applications en temps réel peuvent être déterminées par une modélisation et par simulation numérique. L'idée portant à l'analyse des performances de ces systèmes par modélisation numérique/analytique et simulation est de parvenir à une conception optimale du système avec une sélection appropriée du matériau de stockage de chaleur. Les systèmes de stockages thermiques par chaleur latente font l'objet de l'attention de nombreux auteurs et ce plus particulièrement ces dernières années du fait du regain d'intérêt porté aux systèmes de production d'électricité solaires. Les prédictions obtenues à partir des études de recherche peuvent être utiles pour estimer les performances de stockage thermique global du MCPs séparément ou intégré en temps réel pour refroidissement pour des applications du système de chauffage.

II.3.1. Le système de stockage d'énergie thermique avec MCP dans les murs de bâtiment

II.3.1.1. Le MCP dans les murs extérieurs de bâtiment

Divers modèles sont mis au point pour étudier le rendement de l'intégration des MCPs dans les murs du bâtiment. Izquierdo-Barrientos et al. [100] ont étudié l'influence de MCPs dans la construction des murs extérieurs. Les configurations de murs extérieurs du bâtiment différents sont analysés pour une paroi de construction typique en faisant varier l'emplacement de la couche du MCP, les conditions ambiantes, l'orientation de la paroi ainsi que la température de transition de phase du MCP. La figure II-4 montre le schéma de la paroi. Ce mur représente la construction avec la norme espagnole qui se compose d'une première couche de ciment (15 mm d'épaisseur), suivie de deux couches de mur de briques (115 et 40 mm d'épaisseur) avec une couche de 40 mm d'isolation entre les couches de briques. Enfin, une couche de plâtre de 15 mm est placée à l'intérieur du bâtiment. Un modèle de transfert de chaleur transitoire 1D est numériquement développé et résolu par l'utilisation d'une technique des différences finies. Aucune réduction significative n'a été observée dans la chaleur totale perdue au cours de l'hiver

quelle que soit la température de transition d'orientation de paroi ou du MCP. Des différences significatives sont observées dans la chaleur acquise au cours de la période, en raison des flux de rayonnement solaire élevés d'été.

Zwanzig et al. [101] ont développé l'équation de la chaleur transitoire 1D via l'enveloppe du bâtiment multicouche pour étudier le potentiel d'économie d'énergie du MCP pour les maisons résidentielles. Dans cette étude, un mur trombe incorporé de composite MCP dans les murs et le toit d'un immeuble résidentiel dans diverses zones climatiques sont examinés. Les résultats de simulation montrent que la température de l'ambiance avec les MCPs à l'intérieur de l'enveloppe du bâtiment est fonction des valeurs de résistance entre la couche de MCPs et les conditions aux limites extérieures. En revanche, la plaque de plâtre composite MCP peut réduire la consommation d'énergie en été comme en hiver.

Mirzaei et Haghghat [102] ont proposé un nouveau modèle de programmes de simulation analytique 1D pour les applications de stockage d'énergie thermique avec MCP dans la construction. La précision du modèle « une résistance-condensateur (RC) » qui contient les capacités variables pour la résistance et pour le condensateur dépend de manière significative du nombre de circuits RC synchronisés. Huang et al. [103] a résumé les résultats de l'enquête théorique et analyse les effets de régulation de la température résultant de l'incorporation de MCPs dans de la cavité d'une paroi du bâtiment. Diverses quantités de matériaux différents MCPs avec des températures de changement de phase de 28 et 43 °C sont incorporés dans une

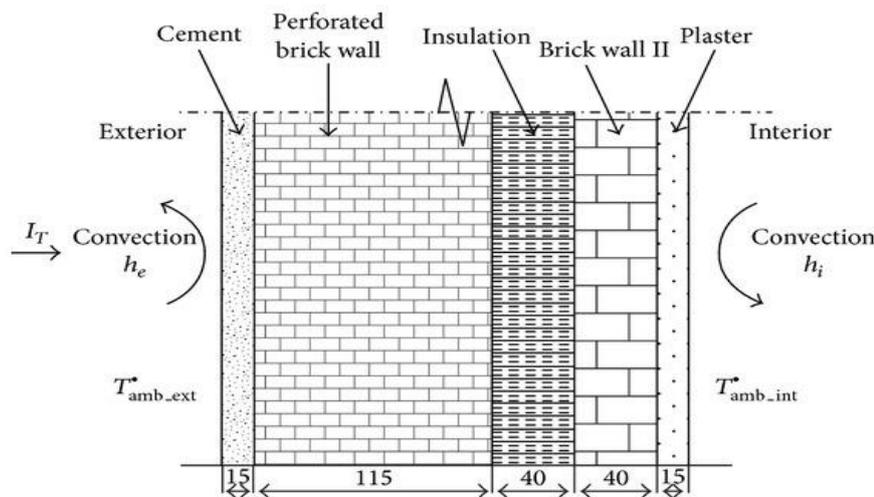


Figure II-4 : Un diagramme schématique montrant les couches de la paroi de la paroi (mur composite de base) typique externe utilisés dans les simulations.

sélection de constructions de murs. Les MCPs sont supposés être liés directement aux surfaces de la paroi de la maçonnerie (Fig. II-4)

Gracia et al. [104] ont évalué l'impact environnemental des matériaux, y compris le changement de phase (MCP) dans un bâtiment méditerranéen. Une évaluation du cycle de vie est développée pour trois cabines surveillées construites en Puigverd de Lleida (Espagne) pour mettre en évidence les questions essentielles : les différents systèmes de contrôle de la température, les types de MCP ou des conditions météorologiques différentes. Les résultats montrent que l'addition de MCP dans l'enveloppe du bâtiment fait diminuer la consommation d'énergie pendant le fonctionnement, elle ne réduit pas de manière significative l'incidence globale pendant toute la durée de vie du bâtiment.

Athienitis et al. [64] ont développé une vaste étude expérimentale et de simulation numérique dans une chambre d'essai extérieur à grande échelle avec des plaques de plâtre MCP comme doublure intérieure de la paroi (Fig. II-4). La fraction massique du MCP dans la plaque de plâtre est d'environ 25 %. Un modèle explicite de différences finies est développé pour simuler le processus de transfert de chaleur transitoire dans les murs. Ils rapportent que l'utilisation de plaques de plâtre MCP peut réduire la température ambiante maximale d'environ 4 °C pendant la journée et peut également réduire la charge de chauffage pendant la nuit de manière significative. Ils ont également montré qu'il existe un emplacement optimal du MCP au sein de la construction qui dépend des valeurs de la résistance entre la couche de MCP et les conditions aux limites extérieures de l'enveloppe.

II.3.1.2. Le MCP dans les murs intérieurs du bâtiment

Les modèles thermodynamiques de structures de construction en utilisant les MCP sont présentés par [105] pour analyser leurs effets sur la performance énergétique des bâtiments dans des conditions différentes. Un modèle dynamique physique simplifié des structures de construction intégrées avec des MCPs à forme stabilisée est développé et validé. Il représente un mur par trois résistances et deux capacités, la couche de MCP est représentée par quatre résistances et deux capacités (Fig. II-5). Les résultats de validation ont montré que le modèle simplifié peut représenter avec précision des murs clairs et murs médians imprégnés de MCPs à forme stabilisée.

Une autre étude où une simulation dynamique est utilisée pour évaluer l'efficacité du mur trombe d'argile MCP pour réduire la température ambiante des espaces non climatisés, dans les mois d'été [106]. Les résultats ont montré que les panneaux muraux d'argile avec MCP peuvent réduire la température maximale des espaces intérieurs de 3 °C par rapport aux plaques de plâtre

traditionnelles classiques et peuvent également empêcher une surchauffe dans les mois d'été. La performance des panneaux d'argile MCP dépend de la quantité du MCP, les caractéristiques de l'enveloppe du bâtiment et les gains de chaleur internes et externes.

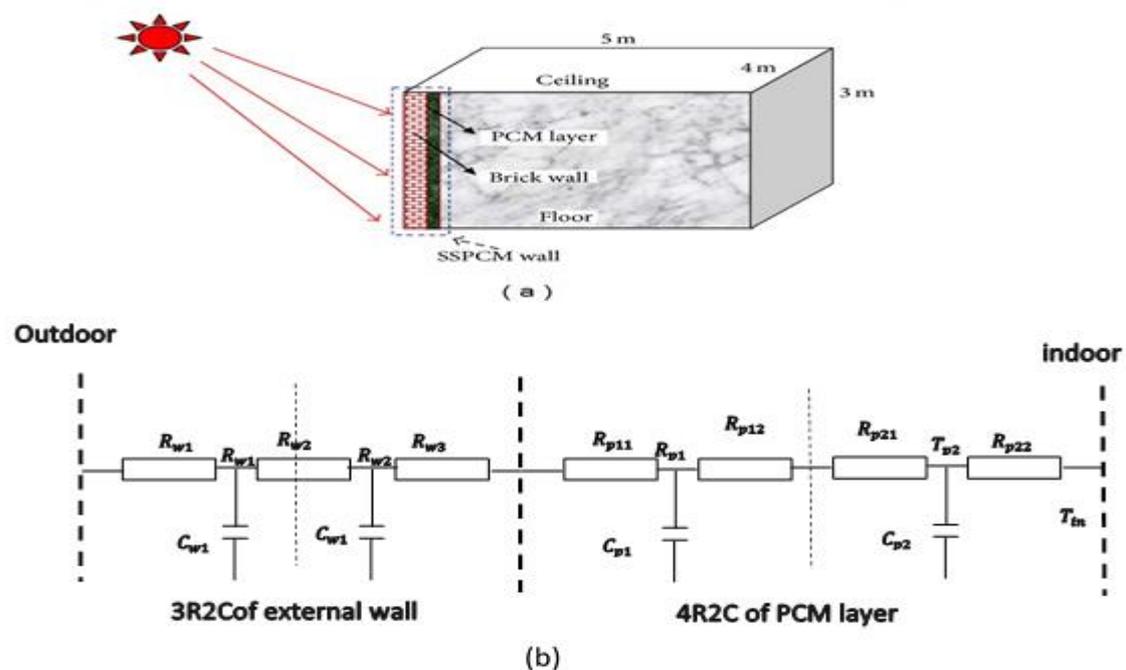


Figure II-5 : (A) Schéma de la paroi avec MCP et modèle de l'enceinte étudiée (b) Schéma électrique équivalent du modèle dynamique simplifié de l'enceinte.

En revanche, une cellule d'essais, avec des dimensions internes de $1.3 \times 0.8 \times 1.4$ m avec une façade vitrée de dimension 1.3×0.8 m, a été construite pour fournir une cellule contrôlée où le comportement transitoire de l'air et du MCP pourrait être étudié. La structure mur/plafond/plancher est faite de 48 mm de contreplaqué, 90 mm d'isolation, et 18 mm du contreplaqué avec de panneaux d'argile MCP placés seulement sur la surface intérieure des murs (Fig. II.6).

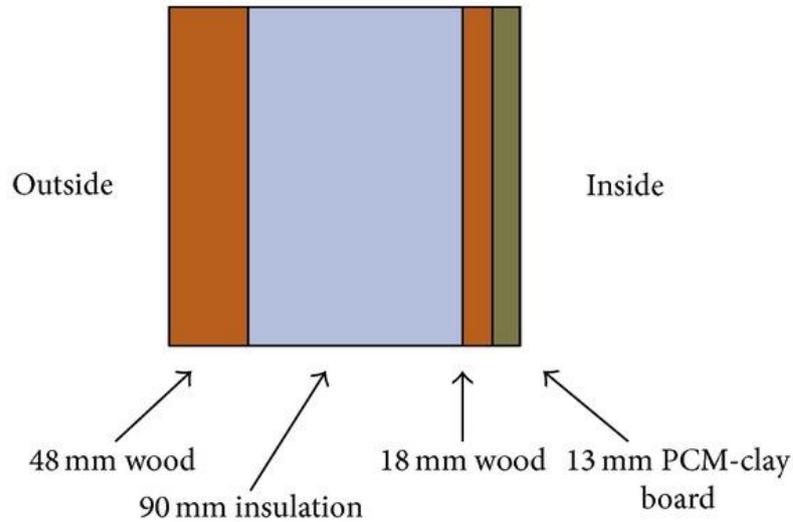


Figure II-6 : La composition du mur expérimental étudié par Gowreesunker et al.

Lidia et al. [107] ont analysé expérimentalement les performances du MCP avec des gains thermiques internes. Trois cabines différentes avec les mêmes dimensions internes (2.4×2.4×2.4 m) située dans Puigverd de Lleida, en Espagne, sont utilisées pour réaliser le test de stockage thermique. Ces systèmes sont construits comme suit : (1) la cabine de référence est construite par un système traditionnel en briques qui repose sur deux couches de briques avec un espace d'air et sans isolation; (2) la deuxième cabine est construite avec un système traditionnel en briques , mais avec 5 et 3 cm de mousse de PU par pulvérisation dans les murs et dans le toit, respectivement; (3) la cellule MCP est construite comme la cellule précédente , mais avec une couche de MCP dans les murs sud et ouest et sur le toit. Les panneaux qui contiennent le MCP (RT-27 paraffine, Rubitherm) sont situés sur le côté interne de l'unité centrale. Dans la période d'été, les résultats montrent que la cellule avec MCP stocke la chaleur produite par les charges internes, ce qui limite ainsi la dissipation de chaleur vers l'environnement extérieur. Les fluctuations de température de la cabine de référence sont supérieures (27,5 à 24 °C) par rapport aux autres cabines avec isolation (28 à 26 °C) (Fig. II-7).

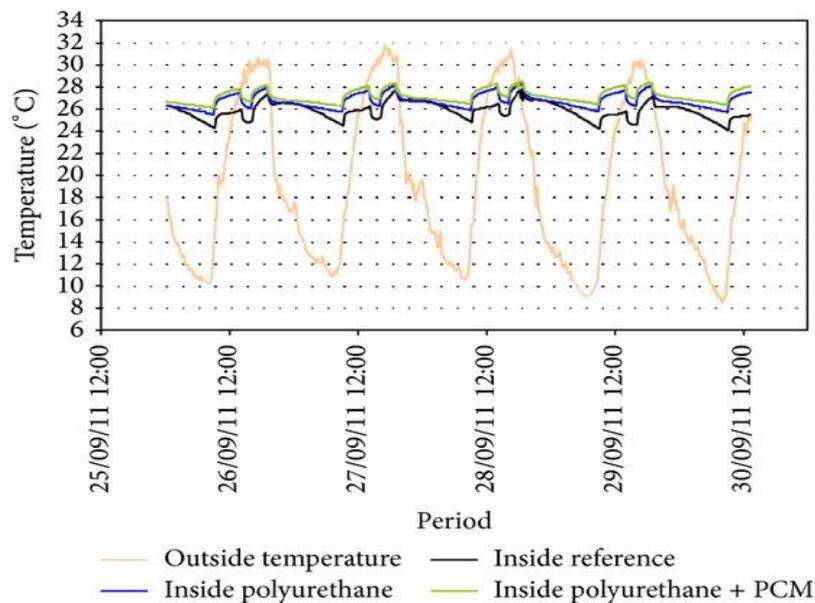


Figure II-7 : Profil de température intérieure et extérieure.

Deux chambres identiques sont testées par Kuznik et al. [108] pour l'utilisation de plaques de plâtre MCP pour la rénovation d'un bâtiment tertiaire. Deux chambres sont testées, une chambre avec un mur trombe MCP dans les parois latérales et dans le plafond et une autre chambre sans MCP pour référence. Ils ont montré que les murs trombe MCP améliorent considérablement le confort thermique des occupants en raison de la température de l'air et les effets radiatifs des murs.

Diaconu et Cruceru [109] ont proposé un nouveau système de mur composite avec MCP. Ce nouveau système de paroi est constitué de trois couches fonctionnelles désignées par les numéros un à trois (Fig. II-8). Les couches externes sont constituées d'un matériau de construction incorporé du MCP, et la couche intermédiaire se compose d'une isolation thermique classique. La méthode enthalpique est utilisée pour évaluer les propriétés thermodynamiques variables du MCP. Ils ont observé que la couche du panneau mural extérieur avec MCP empêche l'élévation excessive de la température de l'interface d'isolation. Cet effet se produit pour une gamme de valeurs de température de fusion du MCP incorporé dans la couche 1.

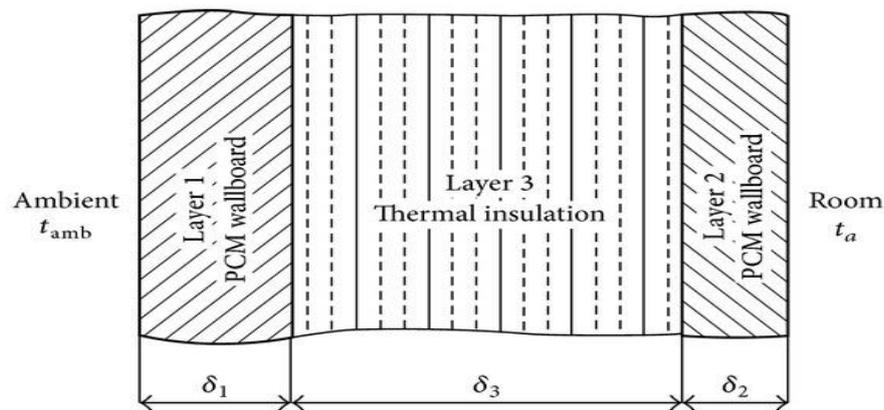


Figure II-8 : La structure de mur trombe MCP.

Francesco [110] a résumé sa recherche afin de fournir une évaluation comparative de confort variabilité thermique provenant de plusieurs MCPs intégrés dans la cloison interne d'un mur trombe et exposé à des climats froids, doux et chaud. Une cellule de test simple (plante carrée de 5×5 m) avec deux murs exposés au nord et au sud est modélisée et simulée en utilisant le logiciel Energy-Plus. Le mur sud est modélisé comme un mur léger isolé avec une fenêtre à double vitrage. Les résultats ont montré que, dans un climat froid et tempéré doux, l'intégration de MCPs sur la surface extérieure de la cloison intermédiaire d'un mur trombe produit une réduction optimale dans les fluctuations de températures à l'intérieur, qui restent stables à des valeurs confortables. La Figure II-9 représente la coupe schématique de la chambre d'essais modélisée.

Zhou et al. [110] ont effectué une analyse numérique sur l'effet thermique des plaques de MCP les murs intérieurs d'une chambre soumises à la température de l'air intérieur dans des conditions de ventilation de nuit en été. Un bâtiment à Beijing qui avait des plaques MCP comme garnitures intérieures de murs et le plafond est considéré pour l'analyse (Fig. II-10). Les résultats ont montré que les plaques de composite MCP font chuter la température maximale quotidienne de la salle testée allant jusqu'à 2°C en raison du stockage du froid pendant la nuit.

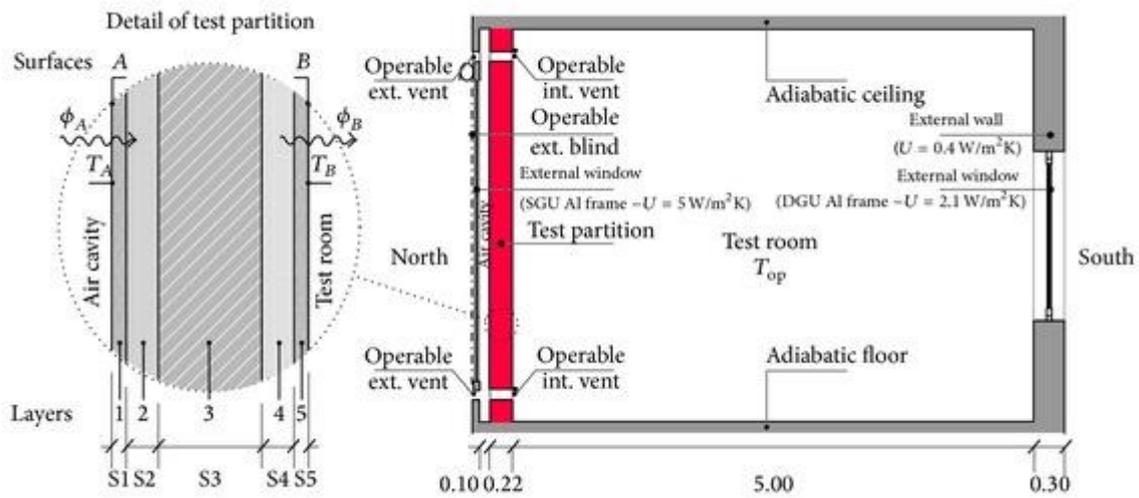


Figure II-9 : Schéma représentatif de la cellule de test modélisée.

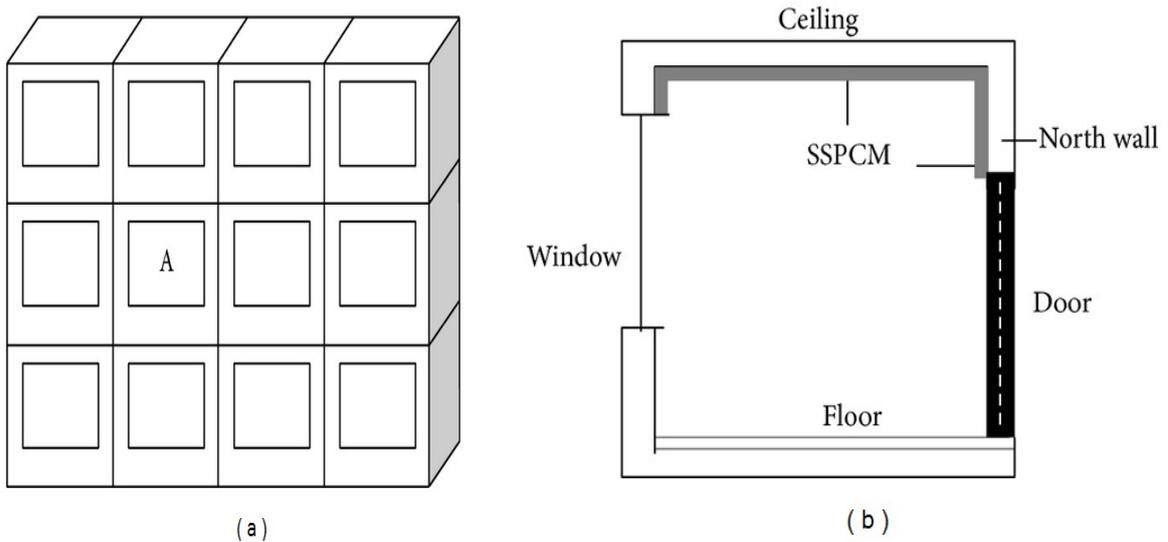


Figure II-10 : Schéma de la pièce simulée: (a) l'emplacement de la pièce simulée A dans le bâtiment et (b) le profil de la pièce A avec MCP.

II.3.2. Le MCP dans la toiture du bâtiment

Pasupathy et al. [111] ont analysé par une étude théorique et expérimentale pour voir les performances thermiques d'un système de stockage thermique à base d'un MCP eutectique inorganique pour la conservation de l'énergie dans les bâtiments. Une installation expérimentale qui consiste en deux chambres d'essais identiques (1.22 m x 1.22 m x 2.44 m) qui sont construites. Une chambre sans MCP sur le toit est utilisée comme référence, tandis que

l'autre chambre a un panneau de MCP entre le fond de la dalle du béton et de la dalle sur le toit. Les murs intérieurs, sauf le plafond des chambres sont isolés par un contreplaqué sur tous les côtés pour étudier l'effet du panneau MCP sur le toit de la chambre. Le panneau MCP est constitué d'acier inoxydable de 2 m × 2 m d'une épaisseur de 2.54 cm; l'acier inoxydable incorporé du MCP inorganique sel hydraté (48% CaCl_2 + 4.3% NaCl + 0.4% KCl + 47.3% H_2O) en tant que MCP. Pendant l'expérience, les températures ambiantes mesurées variaient à environ 27 ± 3 °C. La même configuration d'expérience de l'étude [111] est utilisée pour étudier l'effet de double couche MCP dans le toit du bâtiment. Une chambre est construite sans MCP sur le toit comme témoin pour la comparaison avec la pièce expérimentale qui comprend un MCP. La Figure II.11 représente les vues en coupe transversale du toit avec et sans MCP. Un modèle mathématique est développé en utilisant la méthode des volumes finis pour prédire le comportement thermique d'un toit avec MCPs. Les résultats ont montré que l'environnement a un effet négligeable sur la surface intérieure de la dalle en béton, car toute l'énergie thermique est absorbée par le MCP dans le toit. En revanche, une variation significative de la température n'a été observée dans le plafond de la chambre sans MCP en raison de l'influence directe de l'environnement extérieur.

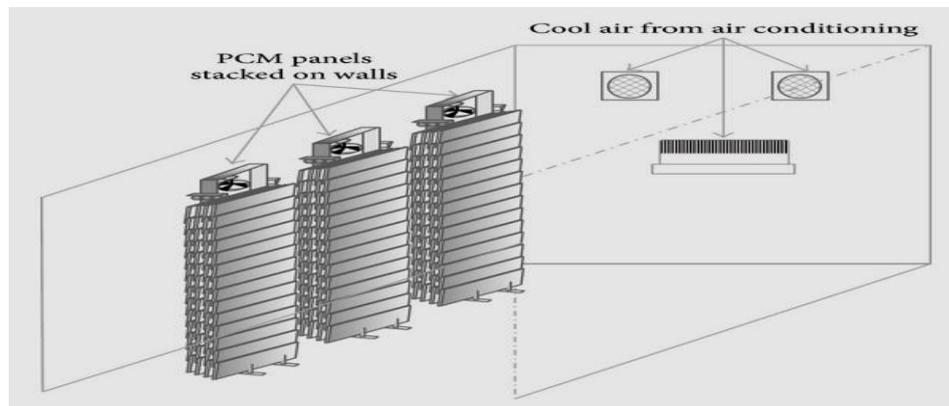


Figure II-11 : Schéma représentatif du système de polyéthylène à haute densité dans la chambre d'essai.

II.3.3. Le MCP dans les planchers chauffants

Certains chercheurs ont mis l'accent sur des systèmes de chauffage au sol avec MCP. Mazo et al. [112] décrivent un schéma aux différences finies à une dimension pour simuler un système de plancher radiant avec MCP dans un type de construction simple. La méthode de la capacité effective a été utilisée pour la simulation du MCP. Ils ont montré que le plancher radiant avec MCP a été en mesure de répondre aux exigences de la demande de chauffage avec un décalage

quasi total de la consommation d'énergie électrique à partir de la période de pointe et la période hors pointe de la demande d'électricité. Un modèle numérique a été créé par Arnault et al. [113] pour déterminer les performances thermiques des surfaces internes avec MCP et comparer les résultats du plancher en béton typique avec celles du plancher avec MCP. Trois paramètres différents sont utilisés pour définir les performances thermiques, telles que l'épaisseur du plancher en béton, l'épaisseur et la position du matériau à changement de phase. Les résultats ont montré que l'épaisseur du plancher en béton peut être optimisée en fonction de ces trois critères. En outre, les performances du plancher chauffant sont améliorées par l'incorporation de la couche de MCP.

II.3.4. Le MCP dans les systèmes de refroidissement du bâtiment

Tyagi et al. [114] ont conçu et étudié le système de gestion thermique pour réduire l'utilisation de systèmes de climatisation dans les bâtiments. Une salle de prototype de test et un système de gestion thermique pour des applications de refroidissement dans le bâtiment ont été conçus pour étudier les performances du système avec différentes conditions de fonctionnement. En outre, le système de gestion thermique est composé de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme MCP, 60 panneaux de polyéthylène à haute densité de forme rectangulaire comme échangeur de chaleur, 3 piles pour les panneaux, 3 ventilateurs pour la circulation de l'air, un système de climatisation et 3 sources de chaleur (1000, 2000, 3000 W). Les résultats de l'étude expérimentale ont montré un profil de température de la salle d'essais avec réchauffeur d'ambiance de 1 kW s'avère le plus long lorsqu'il est utilisé en présence d'un système de stockage thermique, tandis qu'il est plus court dans le cas d'un réchauffeur de 3 kW sans système de stockage thermique. Sur une période de 24 h, la variation de la température ambiante et l'air ambiant varient respectivement de 19 à 32 °C et de 18 à 34 °C.

Un nouveau système de climatisation est proposé par Nagano et al. [115] en utilisant un MCP pour augmenter le stockage thermique des bâtiments. Un petit système expérimental est construit (Fig. II.12) et le corps de l'appareil est fabriqué avec un matériau isolant de 100 mm. L'intérieur est de 1000 mm de long et 500 mm de profondeur, offrant ainsi une surface de plancher de 0,5 m². Les corps de stockage à froid sont des plaques de béton comme des dalles de béton, de plancher avec de nombreux trous et un lit de MCP emballé. Les résultats des essais ont indiqué que 89% de la charge quotidienne de refroidissement peut être stocké chaque nuit dans un système qui utilise un lit de 30 mm d'épaisseur de MCP granulaire emballé.

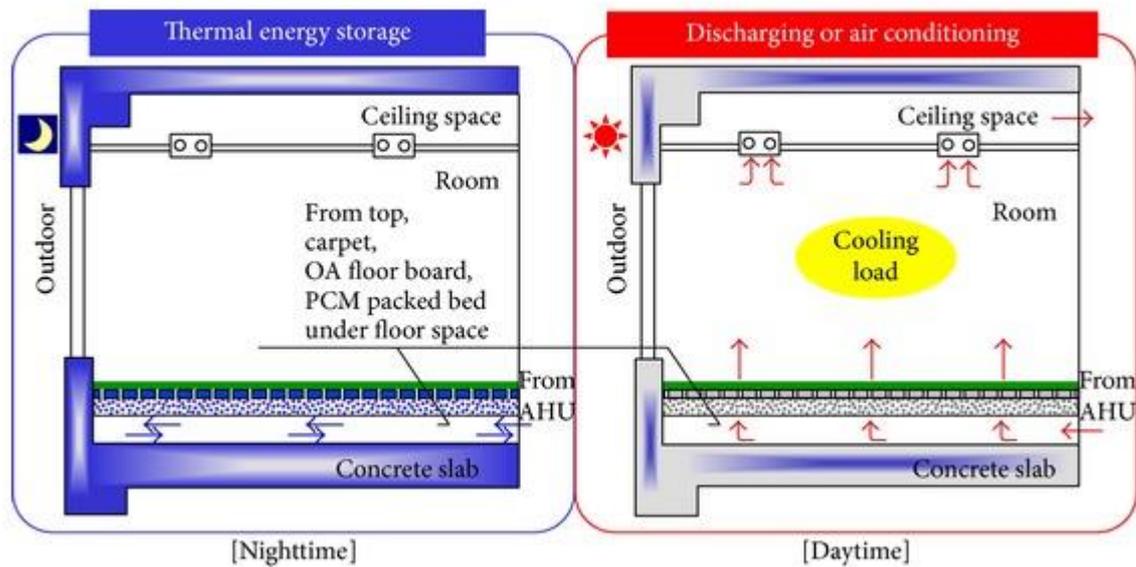


Figure II-12 : Concept du système proposé par K. Nagano et al.

Persson et Westermark [116] ont évalué un confort stratégique pour atteindre une température du confort intérieure pendant l'été dans une maison passive suédoise tout en conservant une bonne efficacité énergétique en utilisant un échangeur MCP air-chaleur de refroidissement. Un code de calcul Matlab a été utilisé pour analyser les fichiers climatiques et les propriétés thermodynamiques de stockage de MCP. Par la suite, le logiciel Energy-Plus a été utilisé pour construire les simulations. Les résultats ont montré que le MCP peut éliminer une quantité substantielle d'heures d'études avec des températures élevées.

Conclusion

Les recherches actuelles sur les structures de murs solaires visent à en augmenter l'efficacité en intensifiant la restitution de la chaleur. L'impact de la réémission vers l'extérieur est un verrou important qui limite les performances des murs solaires. Cette réémission due à de multiples échanges radiatifs, convectifs et conductifs, peut être réduite de plusieurs façons, comme par exemple :

- en réduisant la température de la surface captatrice, notamment par l'usage de matériaux à changement de phase ;
- en réduisant le délai de restitution de l'énergie captée, afin de réduire les pertes dans le temps ;
- en améliorant les capacités isolantes, et en réduisant l'émissivité du vitrage ;
- en améliorant les revêtements sélectifs des parois captatrices ;
- en intégrant un volet permettant de réduire les pertes la nuit ou en journée lorsque l'ensoleillement est faible.

**Chapitre III : Matériaux et méthodes de mesure
des propriétés Thermo-Physiques**

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter les matériaux étudiés, les composites MCP la méthode d'élaboration ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles il a été soumis et, d'autre part, de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques, microstructurales et les performances thermiques lors du stockage de l'énergie thermique. En dernier temps, nous présentons la mise en place d'une expérimentation spécifique de l'étude des performances thermiques des MCPs.

III.1. Présentation des matériaux utilisés

L'inertie thermique permet de lisser les fluctuations brutales de température se produisant au cours de la journée afin de moins en ressentir les effets. Les répercussions de ces fluctuations sont alors minimisées à l'intérieur de l'habitat, ce qui permet de limiter l'utilisation de la climatisation l'été en rendant la température de la pièce plus homogène, ou bien de réduire l'utilisation abusive du chauffage en hiver. L'inertie thermique est très importante pour la sensation de confort du résidant. Le MCP sous forme solide absorbe le flux de chaleur excédentaire reçu jusqu'à atteindre sa température de transition de phase où il peut alors agir comme un régulateur de température, avant de changer de phase et de devenir liquide.

Lorsque la température ambiante diminue en période nocturne, le MCP peut alors libérer la chaleur accumulée la journée lors de la transition liquide-solide. Ceci permet de lisser les pics de température à raison de quelques degrés. Cette solution n'est toutefois envisageable que si la température de fusion du MCP avoisine la température de confort des résidents et si son enrobage garantit une étanchéité parfaite en évitant toute fuite lorsqu'il se trouve à l'état liquide. L'utilisation d'un Matériau à Changement de Phase (MCP) incorporé aux matériaux de construction est une solution passive qui s'avère intéressante afin d'augmenter de façon significative l'inertie thermique des bâtiments en augmentant la capacité de stockage de leur enveloppe sous forme de chaleur latente.

III.1.1. Matériaux à changement de phase

La sélection des MCPs permettant leur emploi dans les matériaux de construction comme matériau de stockage de chaleur latente est une tâche non aisée. Cela s'applique particulièrement au choix du MCP qui a une température de changement de phase dans la zone de confort humain et une chaleur latente élevée pour un meilleur stockage thermique.

Au cours de ce travail, nous avons rencontré le problème de la non disponibilité de ces MCPs sur le marché national. Néanmoins, une étude préliminaire est faite sur un MCP dont la température de fusion avoisine 55 °C pour tester et déterminer la capacité d'absorption de chaque matrice dans laquelle est imprégné le MCP. C'est une paraffine avec une température et une chaleur latente bien adaptées à d'autres applications hors bâtiment. Elle se présente sous forme d'un bloc de paraffine (Fig. III.1h). Cette matière est récupérée auprès du laboratoire Central des travaux publics (LCTP) de Tizi-Ouzou. Elle est utilisée pour l'enrobage des éprouvettes de sol.

Par la suite, nous avons profité de notre séjour scientifique en France dans le cadre du Programme national exceptionnel (PNE 2016) pour relancer la recherche avec des entreprises françaises disposant des MCPs avec une livraison dans les délais. Trois échantillons d'un kilogramme de MCPs à basse température nous ont été fournis par CRODA France pour entamer les premiers tests. CrodaTherm21, DEV2030 et CrodaTherm29 sont des acides gras organiques issus de matières premières d'origine végétale et ils sont sous forme liquide ou cire cristalline (selon la température de fusion). Leurs températures de changement de phase sont respectivement 21°C, 24 °C et 29 °C (Voir Fig. III.1 (i, j, k)).

III.1.2. Préparation des supports de stockage thermique

Des différents matériaux de construction sont sélectionnés comme support pour la production de nouveaux composites MCPs. Il y a des matériaux qui se présentent sous forme de poudre et d'autres sous différentes formes. Du coup, l'étape de broyage de ces derniers est obligatoire pour qu'ils aient une bonne absorption de matériaux à changement de phase en fusion. L'outil de broyage diffère selon la dureté des grains du matériau et dans notre travail, nous avons utilisé un moulin à café pour la perlite expansée et l'argile expansée. Par contre, nous avons utilisé un broyeur pour réduire sous forme de poudre la brique rouge. Le marbre et le verre ont été broyés par une machine Los Angeles du groupe Controls (avec des boules métalliques), modèle 48-D0500/G, à cause de la dureté du verre. Nous avons utilisé six matrices.

Du graphite expansé (GE) est ajouté au composite à différentes fractions pour améliorer la conductivité thermique des composites MCPs.

Les matériaux sont désignés par des étiquettes propres et reportés dans le Tableau III.1.

- Perlite expansée
- Argile expansée
- Brique rouge
- Poudre de verre
- Bentonite
- Poudre de marbre

Tableau III-1 : Etiquette utilisée pour représenter les matériaux.

Matière Première	Etiquette
Bentonite	BE
Argile expansée	Ar
Perlite expansée	PE
Brique rouge	BR
Poudre de marbre	PM
Poudre de verre	PV
Graphite expansé	GE
Paraffine utilisée	MCP1
CrodaTherm™ 21	MCP21
DEV 2030	MCP24
CrodaTherm™ 29	MCP29

III.2. Préparation des composites

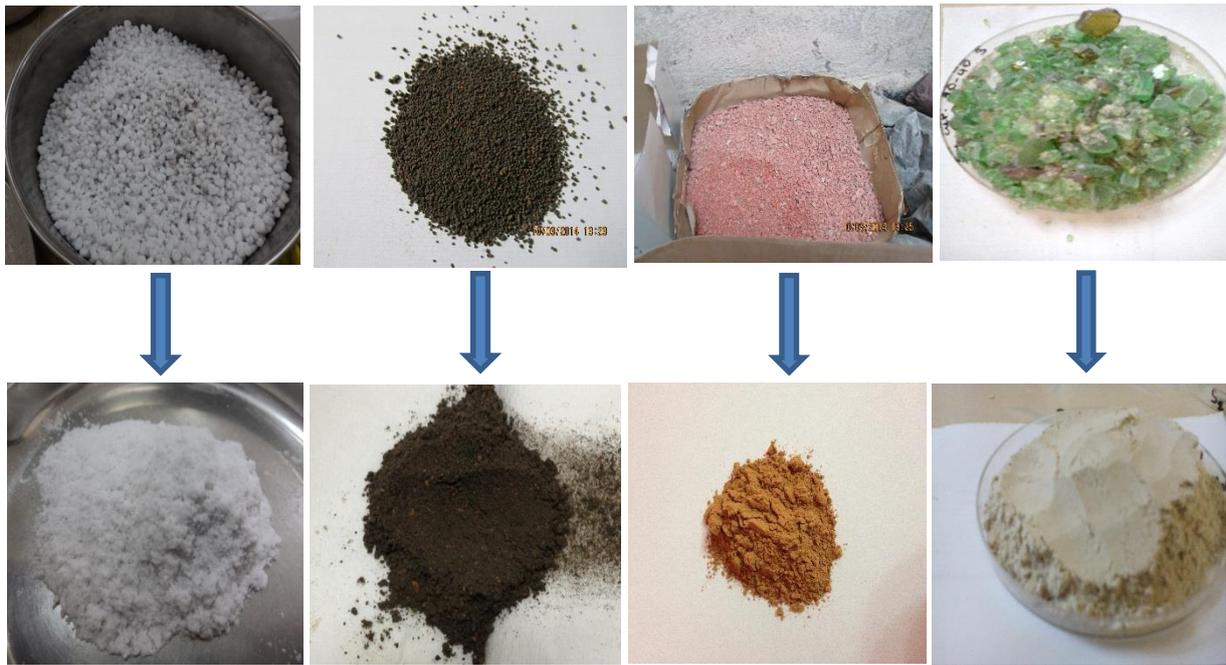
Le composite-MCP est préparé par la méthode dite de dispersion, cette méthode présente trois étapes majeures pour la confection du composite :

1) Le séchage du support de stockage thermique

Avant la préparation du composite, les matrices sont d'abord séchées à une température de 105 °C pendant 24 heures. Cette étape est très importante pour évacuer l'eau qui est présente dans les microporosités de la matrice.

2) La préparation du composite MCP

Le matériau à changement de phase (MCP) est fondu à l'aide d'un bain marie. La matrice réduite en poudre, préalablement chauffée est injectée directement sur le MCP fondu et malaxée afin d'obtenir une meilleure imprégnation. La proportion en masse de paraffine est modifiée, pendant la préparation des composites, de façon à ne pas avoir de fuite du MCP lors du processus de fusion.



a) Perlite expansée(PE) b) Argile expansée (AR) c) Brique rouge(BR)d) Poudre de verre (PV)



e) Bentonite (BE) f) Poudre de Marbre(PM) g) Graphite expansée(GE)



h) Paraffine (MCP1) i) CrodaTherm21(MCP21) j) CrodaTherm24(MCP24) k) CrodaTherm29(MCP29)

Figure III-1 : Matériaux de construction et MCPs utilisés pour l'élaboration des matériaux composites pour le stockage thermique

- 3) Après avoir bien mélangé les différents constituants pour assurer un mélange homogène, le contenu est versé dans l'empreinte d'un moule de forme parallélépipédique, fabriqué par nos soins à cet effet (Fig. III. 3). Il est muni d'un piston qui sert à comprimer la pâte introduite manuellement dans l'empreinte et obtenir des plaques composites MCPs (pastilles). Par la suite, les plaques obtenues

(de dimension : $40 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$) subissent une compression uni-axiale à froid de 60 à 120 kN à l'aide d'un presse hydraulique, de type Olhestro, pour minimiser la présence des bulles d'air qui peuvent se former lors de la cristallisation du composite (la pastille), et permettre une meilleure densité du composite pour assurer plus de stockage d'énergie.

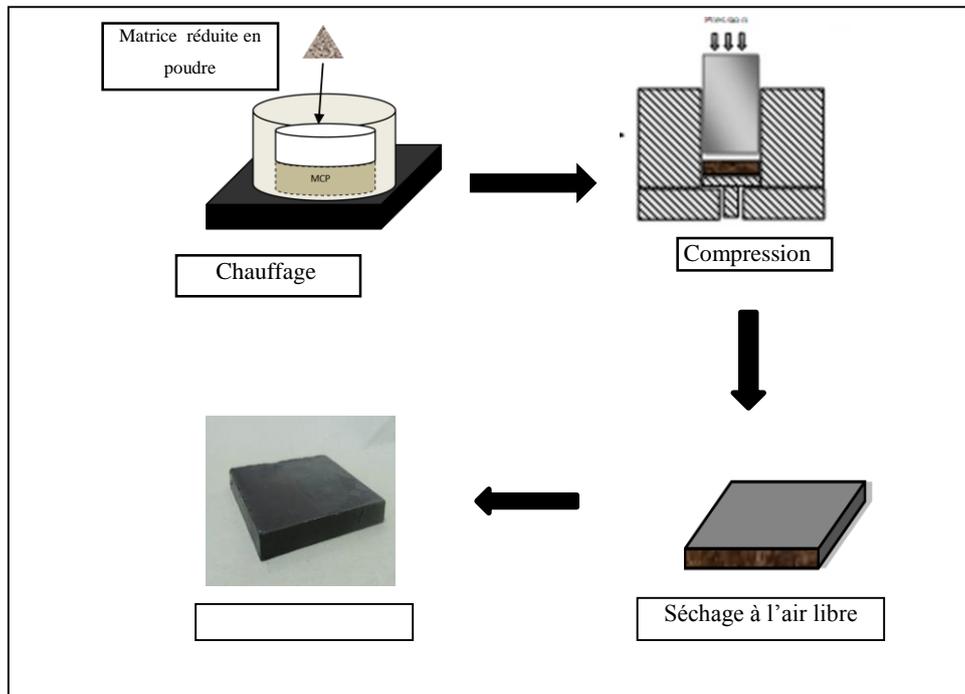


Figure III-2 : Les étapes de préparation de composite MCP





III.3. Méthodes expérimentales

Afin de mieux étudier les propriétés thermo-physiques de ces matériaux, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées :

III.3.1. Taille des poudres minérales par granulométrie laser par voie sèche

En granulométrie laser, la distribution en taille des particules est déduite de l'interaction entre la population de particules et le faisceau laser incident par l'analyse du cliché de diffraction (Fig. III.6).

Deux modes de dispersion peuvent être utilisés en granulométrie laser : sec ou humide. Le granulomètre laser est constitué de cinq sous-ensembles (Fig. III.5) :

- Un système de dispersion de la poudre.
- Un système de mise en circulation de la poudre.
- Un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure.
- Un banc optique.
- Un micro-ordinateur.

Le principe de la mesure est basé sur les théories de Fraunhofer et de Mie (Fig. III.7). Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est à dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la distribution granulométrique est la théorie de Fraunhofer.

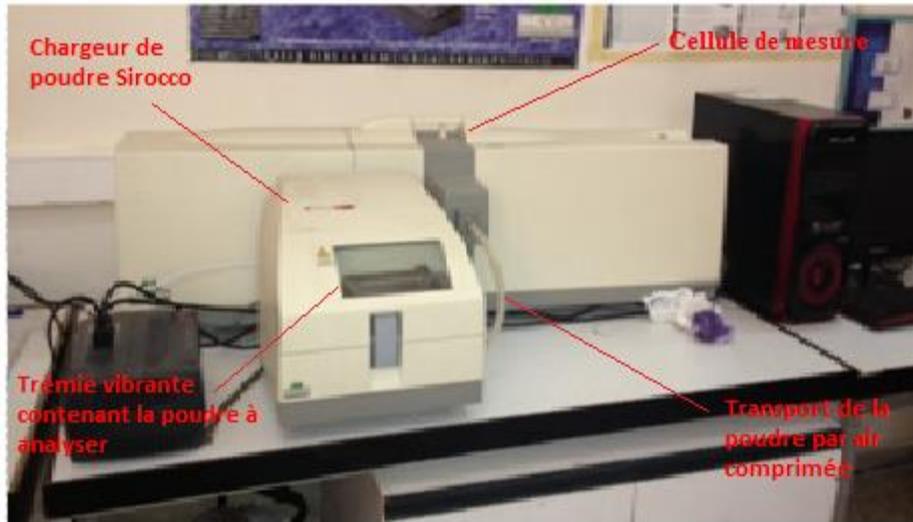


Figure III-3 : Le granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument.

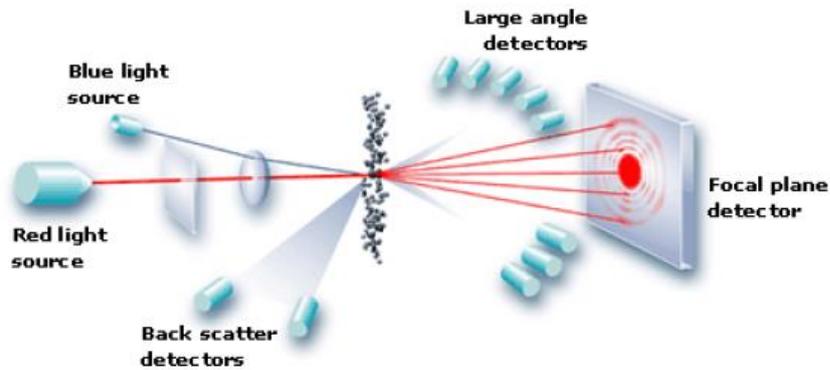


Figure III-4 : Le principe de la mesure par la granulométrie laser.

Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur (il n'est pas nécessaire de connaître les indices de réfraction). En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur.

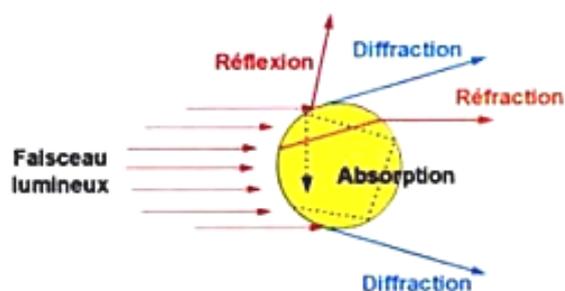


Figure III-5 : Interaction entre un faisceau lumineux et une particule.

III.3.1.1. Préparation de l'échantillon pour une mesure par granulométrie laser

Le produit à étudier est préalablement dispersé dans un milieu liquide par des ultrasons ou mis en suspension dans un courant d'air. Il traverse une cellule d'analyse composée de deux lames de verres à faces parallèles permettant le passage d'un faisceau de lumière de longueurs d'ondes 633 nm et 466 nm. Par voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Le liquide porteur, souvent de l'eau, peut contenir un dispersant, mais ne doit pas dissoudre les particules. Dans le cas de poudres nanométriques, il est nécessaire d'utiliser les ultrasons afin d'éliminer les agglomérats.

III.3.1.2. Séquence de mesure :

Lors de la mesure, les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. La grandeur mesurée est un diamètre équivalent de diffraction. Des précautions sont à prendre lors de l'utilisation d'un granulomètre laser. Il faut tout d'abord garder en mémoire les hypothèses des théories mises en œuvre, notamment l'hypothèse des particules sphériques. De plus, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des résultats obtenus avec d'autres techniques comme par exemple l'observation en microscopie optique. Au cours de notre étude, nous avons utilisé un granulomètre laser Mastersizer 2000 de marque Malvern Instrument.

III.3.2. Spectroscopie Infra - Rouge (FT-IR)

La spectroscopie IR est une technique qui permet de connaître la nature et l'environnement local des liaisons chimiques. Autrement dit, elle est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau.

La spectroscopie proche infrarouge est largement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de composés contenant des groupements C-H, N-H, O-H, S-H, dont les vibrations

sont fortement anharmoniques. Bien que les applications aient été principalement orientées vers l'agro-alimentaire, cette technique s'applique aussi avec succès pour l'analyse des polymères, biopolymères et composites. C'est l'une des rares techniques non-destructives qui est utilisée au laboratoire pour contrôler le processus en ligne, même dans les lieux à risques.

Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 10 000 et 100 cm^{-1} sont absorbées par une molécule organique en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration est quantifiable et peut apparaître sous forme de bandes d'absorbance constituant un spectre d'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'infra-rouge connaît trois domaines :

- Les régions proches infra-rouge (IR) : 14290 – 4000 cm^{-1}
- L'infra-rouge moyen : 4000 – 700 cm^{-1}
- L'infra-rouge lointain : 700 – 200 cm^{-1}

III.3.2.1. Principe de la spectroscopie d'absorption Infra - Rouge (IR)

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillons d'un composé est placée dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre. Les mesures IR menées dans cette étude concernent uniquement le domaine moyen de l'IR (entre 4000 et 400 cm^{-1}). Les mesures ont été effectuées à l'aide de deux spectrophotomètres.

Les composites MCPs, dont le point de fusion est de l'ordre de 55-60 °C, sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre à Infra-Rouge FT-IR-8400 du modèle SHIMADZU. L'échantillon (matrice ou composite) en poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, ici le bromure de potassium (Fig. III.9).

III.3.2.2. Préparation des échantillons

Un mélange homogène à environ 1% de poudre matrice ou composite /poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique manuelle. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille (Fig III.9). Finalement, les pastilles obtenues sont placées dans le récipient d'échantillon, et un

spectre infrarouge est obtenu en utilisant le logiciel OMNIC. Le signal enregistré par le détecteur du spectrophotomètre qui prend en compte non seulement de l'absorption du rayonnement l'IR par le produit à étudier, mais aussi par l'air présent dans le compartiment de mesure et éventuellement par le KBr, s'il n'est pas complètement anhydre. Il faut donc enregistrer un spectre de bruit de fond (background) de l'air (éventuellement d'une pastille de KBr pur), qui sera ensuite soustrait du spectre obtenu avec la pastille contenant l'échantillon. Cela permet de se débarrasser des absorptions parasites. Les spectres sont enregistrés en mode transmittance.



Figure III-6: La spectroscopie IR-8400 SHIMADZU



Figure III-7 : la forme finale des pastilles composite KBr pour le test FT-IR

Par contre, les composites à basse température sont traités par un spectrophotomètre à Infra-Rouge par Perkin Elmer de type Frontier 2007. L'échantillon, de différentes formes (poudre, liquide et solide), est placé directement sur le support de mesure. Pour l'obtention d'un spectre infra-rouge, les données sont traitées par le logiciel Spectrum (Version 10.03.00, 2011). Les spectres sont obtenus en format SP, ensuite ils sont directement convertis par le logiciel

Spectrum en format DX. Ce dernier format permet l'exploitation et le dépouillement des spectres à l'aide du Logiciel OPUS (Version 5.5, 2005). La méthode de dépouillement des spectres par l'OPUS est basée sur le calcul de la hauteur de la bande d'absorbance désignée.



Figure III-8 : La spectroscopie IR Perkin Elmer

III.3.3. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons matière. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Les appareils sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires dont la résolution se situe entre 0,4 et 20 nanomètres. Afin d'analyser la microstructure de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL30, équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X). Les structures sont observées en électrons secondaires et rétrodiffusés. Le bâti (Fig.III.11) qui constitue le microscope, comporte le canon (1) produisant des électrons primaires, d'énergie comprise entre 1 et 35 keV et un système de lentilles condensatrices (2), permettant de réduire la taille du faisceau d'électrons primaires émis.

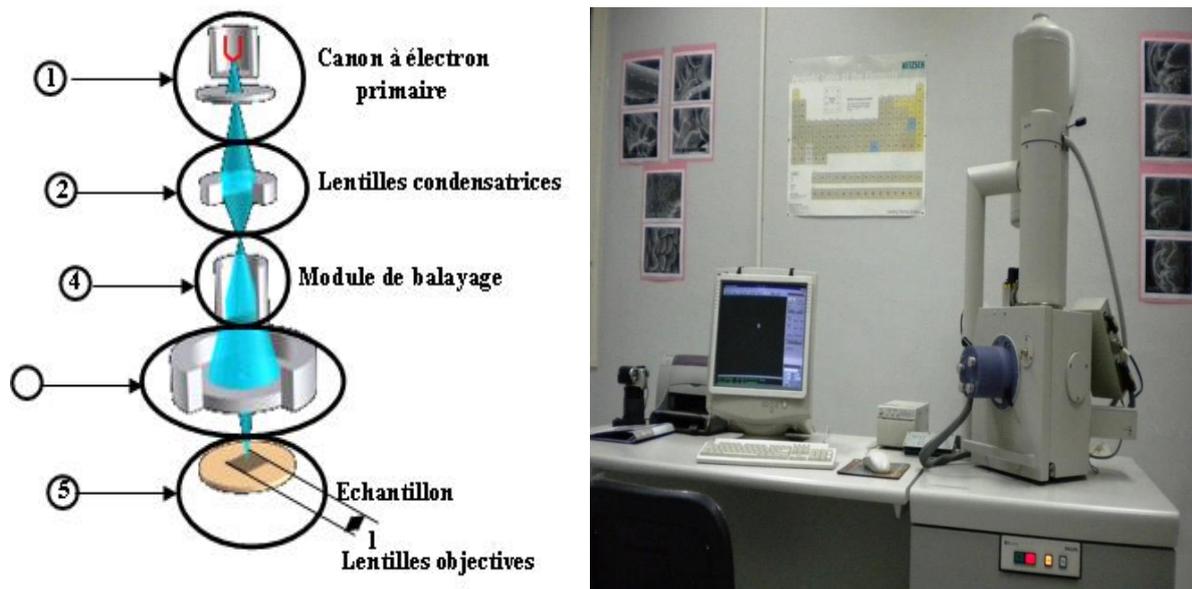


Figure III-9: Microscopie Electronique à Balayage environnemental (MEBE)

Une autre lentille objective (3) dont le rôle est de réduire à nouveau le faisceau d'électrons et le focaliser sur l'échantillon massif (5) complète le dispositif. Grâce à un module de balayage (4), le faisceau balaie une région de largeur « L » de l'échantillon. Un des signaux produits par le bombardement de l'échantillon est capté par un détecteur approprié qui l'amplifie et module la brillance de l'écran de largeur « L » dont la fréquence de balayage est similaire à celle utilisée par le bombardement des électrons primaires sur l'échantillon. Les analyses ponctuelles sont effectuées par détection des rayons X caractéristiques émis par les atomes de l'échantillon. L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X.

III.3.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC est un système déterminant la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. Cette technique permet par exemple de mesurer l'évolution de la capacité thermique massique d'un échantillon en fonction de la température, de la température de changement de phase et aussi de la chaleur latente de changement de phase.

Un dispositif DSC1 STARe Système (Mettler Toledo) est utilisé dans les expériences.

Deux échantillons sont utilisés lors de la mesure. L'un constitue l'échantillon de référence et l'autre l'échantillon à tester. L'échantillon à caractériser est introduit dans une cellule en aluminium (Fig. III. 12a) qui est ensuite sertie à la presse (Fig. III. 12c). La différence de masse entre la cellule vide et la cellule remplie de matériau, mesurée grâce à une balance XP26 de Mettler-Toledo (précision $\pm 0,02$ mg), permet de déterminer précisément la masse de MCP dans la cellule (Fig. III. 12b). La masse de l'échantillon est déterminée par la différence de deux pesées ayant chacune une précision de $\pm 0,02$ mg, l'incertitude sur la masse d'échantillons sera donc $\pm 0,04$ mg (Fig. III. 12d). Ce creuset, ainsi qu'un creuset de référence (généralement vide), sont placés dans une cellule de mesure comportant deux sources (ou puits) de chaleur indépendantes permettant de chauffer (ou refroidir) conjointement les deux creusets. Ainsi, lors d'un essai, la cellule de mesure délivre un flux de chaleur différent entre les deux creusets de sorte que l'écart de température entre les deux creusets soit nul.

Lorsqu'un système subit une réaction de transformation sous l'effet d'un programme de chauffage ou de refroidissement, sa température évolue différemment de celle de l'étalon.

La différence de température (ΔT) qui s'établit entre le matériau qui réagit et le matériau inerte de référence est mesurée. Celle-ci est proportionnelle à la chaleur échangée au cours de la réaction ou à la différence d'énergie sensible entre l'échantillon et celui de référence.

Les effets thermiques liés aux différentes perturbations (régulation de température, environnement du calorimètre) sont compensés par un montage différentiel où sont mesurés les échanges thermiques, qui s'opèrent par conduction via le porte échantillon en platine, entre le bloc régulé en température (T) et chacun des deux creusets. Ces échanges thermiques sont mesurés par des capteurs fluxmétriques. La différence de température entre les creusets est maintenue à une valeur nulle par addition de puissance thermique au niveau du creuset contenant l'échantillon ou celui de référence, selon que la réaction soit endothermique ou exothermique. L'intégration de la puissance thermique nécessaire pour maintenir l'écart de température entre les deux creusets à zéro, en fonction du temps, fournit la valeur de la chaleur associée au phénomène thermique se produisant dans l'échantillon.

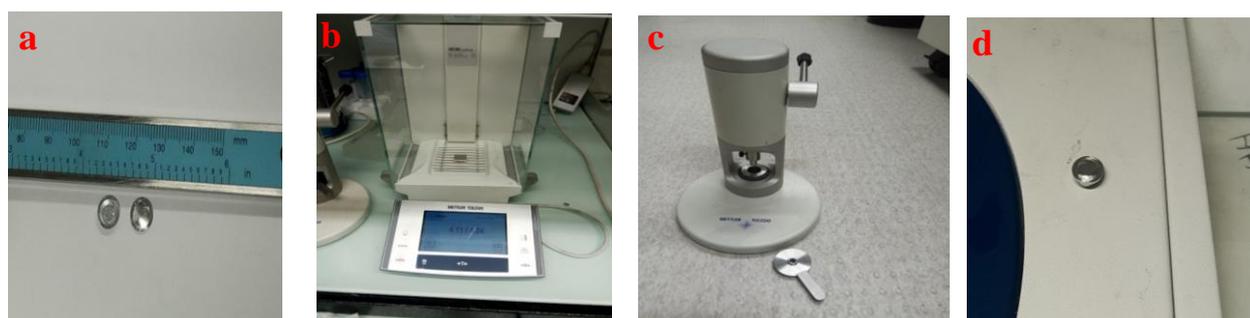


Figure III-10 : Les différentes étapes de préparation des échantillons pour mesure DSC

La mesure de la température de fusion est effectuée via un Mettler Toledo pour une température de fonctionnement atteignant les 1 500 °C (Fig. III-13). Les propriétés thermiques sont extraites en utilisant le logiciel METTLER : STARe Default DB V9.10-STARe Software. La chaleur latente peut également être évaluée à partir des thermogrammes. Il faut noter que la précision de l'appareil est de $\pm 3\%$. Les résultats sont présentés sous forme d'une courbe calorimétrique exprimant la différence de puissance de chauffe Φ (en W) entre les creusets en fonction de la séquence de température imposée.

Afin de mesurer la capacité thermique massique (C_p) des échantillons, on utilise toujours un calorimètre différentiel à balayage. La DSC affiche sur son interface une courbe calorimétrique du flux de chaleur ou puissance échangée entre le deux creuset : Φ (mW) en fonction des variations de température imposées (°C) et/ ou du temps (min).

Nous en déduisons la capacité thermique d'après la formule suivante :

$$C_e(T) = \frac{(\Phi_e - \Phi_b) \cdot m_r}{(\Phi_r - \Phi_b) \cdot m_e} \cdot C_r(T) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

m_e : masse échantillon (kg)

m_r : masse de référence ou masse de l'eau (kg)

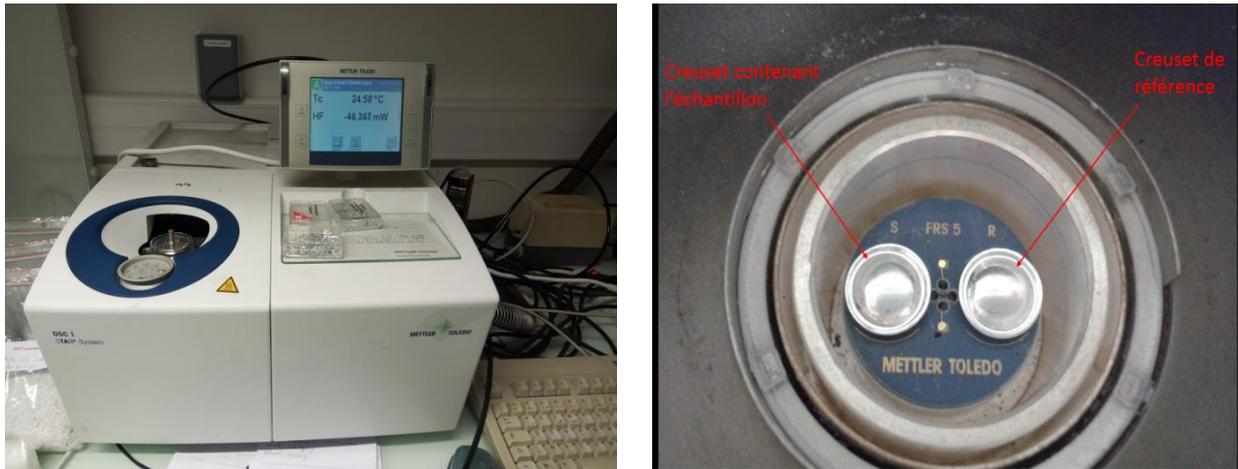
Φ_b : Flux mesuré lors de l'essai sans échantillon (W)

Φ_r : Flux mesuré lors de l'essai avec le matériau de référence (W)

Φ_e : Flux mesuré lors de l'essai avec l'échantillon (W)

$C_e(T)$: Capacité thermique de l'échantillon (J/kg.°C)

$C_r(T)$: Capacité thermique du matériau de référence, l'eau (J/kg.°C)



a) Calorimètre Mettler Toledo

b) Cellule de mesure par DSC

Figure III-11 : Calorimètre Différentiel utilisé

III.3.5. Mesure de la conductivité thermique

Les conductivités thermiques des MCPs et des matériaux élaborés sont mesurées à l'aide de la technique du Hot Disk (système TPS 2500 commercialisé par Hot Disk AB), (voir fig.III.14).

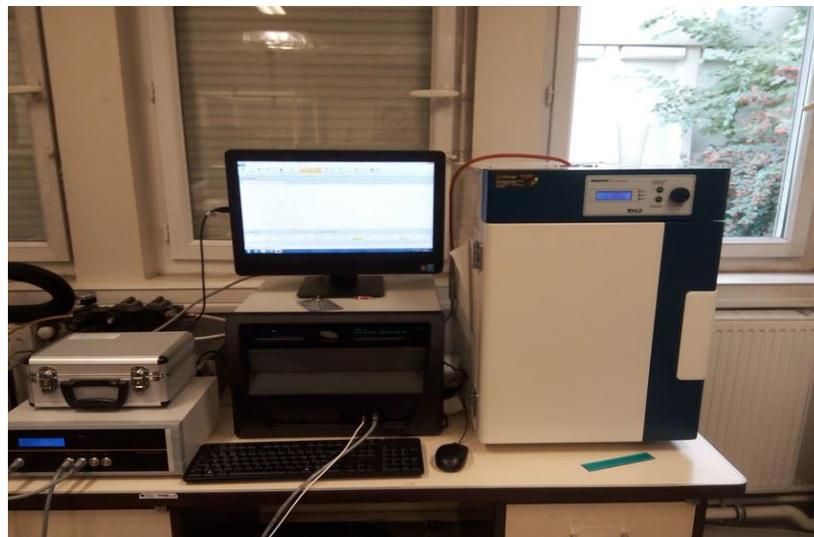


Figure III-12 : Hot Disk TPS 2500

III.3.5.1. Principe de mesure du Hot Disk

Le principe de fonctionnement de l'appareil Hot Disk est basé sur une source de chaleur plane fonctionnant en régime transitoire permettant des mesures simultanées de la conductivité et de la diffusivité thermique. Cette technique a été présentée par Gustafsson [117-118]. La technique de mesure est basée sur l'utilisation d'une sonde de mesure sous forme d'un disque

fin composée d'une double spirale de nickel protégée et isolée électriquement par deux films fins en kapton ® (pour des mesures à basse température) ou en mica (pour des mesures à haute température). La sonde, dont le diamètre est choisi en fonction des dimensions des pièces étudiées dans le but de respecter l'hypothèse thermique du milieu semi-infini, est placée entre deux échantillons de formes identiques. Une puissance électrique constante et de faible valeur (10-20 W) est envoyée dans la sonde qui, par effet joule, transmet une puissance thermique symétrique dans les deux parties de l'échantillon (Fig. III.15). La mesure de la variation de la résistance électrique de la sonde pendant la durée du chauffage permet de connaître la variation de sa température moyenne (équation III.2).

$$R(t) = R_0[1 + \beta \Delta \bar{T}(t)] \quad (\text{III.2})$$

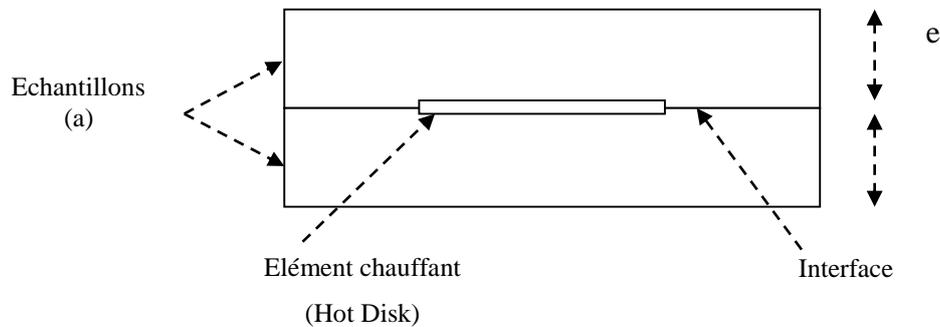


Figure III-13 : Principe de mesure de Hot Disk

R est la résistance électrique de la sonde, R_0 sa résistance avant le début de la mesure et β le coefficient de température de la sonde.

Les propriétés thermiques du matériau sont directement obtenues à partir de l'analyse de l'élévation de température de la sonde. En effet, l'évolution de la température de la sonde dépend de la puissance de chauffage appliquée et des propriétés thermiques du matériau qui l'entoure.

La puissance de chauffage appliquée à travers la sonde est assimilée à une source de chaleur de puissance interne au matériau. Le transfert de chaleur dans le matériau est régi par l'équation de la diffusion de la chaleur (équation (III.3)):

$$a \nabla^2 T + \frac{Q}{\rho C} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{III.3})$$

a est la diffusivité thermique, ρ la masse volumique, C la chaleur massique et Q la densité

volumique de puissance interne dégagée.

Une solution exacte de l'équation de diffusion de chaleur avec terme source est donnée par l'équation (III.4) [140] :

$$T(\vec{r}, t) = T_0 + \int_0^t \int_{v'} \frac{Q(\vec{\xi}, t')}{\rho C} \frac{1}{[4\pi a(t-t')]^{\frac{3}{2}}} \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{\xi})^2}{4a(t-t')}\right] d^3 \vec{\xi} dt' \quad (\text{III. 4})$$

Où ξ est le volume de la source de chaleur.

L'élévation moyenne de température de la sonde Hot Disk comportant m spires peut être exprimée par l'équation (III.5) [140] :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta T(\tau)} &= \frac{1}{(m+1)\pi r_a} \frac{P_0}{2\pi^{3/2} r_a m(m+1)\lambda} \int_0^t \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m \frac{a r_a}{m} \\ &\quad \times \sum_{k=1}^m l \exp\left[-\frac{((k^2/m^2) + (l^2/m^2))}{4\sigma^4}\right] I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right) 2\pi \\ &= \frac{P_0}{\pi^{3/2} r_a \lambda} D(\tau) \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Avec $D(\tau)$ définie par l'équation (III.6), P_0 est la puissance électrique injectée dans la sonde lors de la mesure, λ est la conductivité thermique et r_a est le rayon de la sonde.

$$D(\tau) = \frac{1}{m^2(m+1)^2} \int_0^t \frac{d\sigma}{\sigma^2} \sum_{k=1}^m k \sum_{k=1}^m l \exp\left[-\frac{((k^2 + l^2)/m^2)}{4\sigma^2}\right] I_0\left(\frac{kl}{2m^2\sigma^2}\right) \quad (\text{III.6})$$

Le temps caractéristique est défini par $\tau = \frac{\sqrt{at}}{r_a}$ et $\sigma = \frac{a(t-t')}{r_a}$.

La variation de la température de la source en fonction de $D(\tau)$ est représentée par une droite de pente $\frac{P_0}{\pi^{3/2} r_a \lambda}$ permettant de remonter directement à l'expression de la conductivité thermique. Cependant, la détermination de $D(\tau)$ nécessite la connaissance de la diffusivité thermique du matériau. Une boucle d'estimation intégrée au programme de traitement permet de remonter à la valeur optimale de la diffusivité thermique pour laquelle $\overline{\Delta T} = f(D(\tau))$ est une droite.

Le développement théorique présenté ci-dessus repose sur l'hypothèse d'un milieu semi infini, cependant en réalité les échantillons ont des dimensions limitées. Il est donc nécessaire de vérifier pendant le temps de mesure t , que l'effet de bord de l'échantillon sur la distribution

de la température est négligeable et que son influence sur les amplitudes de mesures est faible. Dans ce but, la notion de longueur de pénétration Δp est introduite et est définie comme la distance minimale, entre les bords de la sonde et la plus proche frontière de l'échantillon, nécessaire pour respecter l'hypothèse de milieu semi-infini $\Delta p \geq 4at$.

III.3.5.2. Protocole de mesure

Pour les mesures de la conductivité thermique, deux échantillons identiques de forme prismatique sont placés de part et d'autre de la sonde Hot Disk. Le choix de la sonde de mesure est imposé par les dimensions de l'échantillon dans le but de respecter l'hypothèse d'un milieu semi-infini. Pour nos mesures, nous avons utilisé deux sondes Hot Disk de rayon 3.189 mm (référence 5465) et 2.001 mm (référence 7577).

La sonde est placée en sandwich entre les deux échantillons et une légère pression mécanique est appliquée sur l'ensemble (Fig. III-16), dans le but d'améliorer le contact mécanique entre les surfaces de la sonde et celles de l'échantillon diminuant ainsi l'effet des résistances thermiques de contact.

Lors de la mesure de la conductivité avec le Hot Disk TPS 2500, un résultat est considéré comme « acceptable » si la mesure vérifie trois critères : la profondeur de pénétration ne doit pas dépasser l'épaisseur de l'échantillon, le temps caractéristique doit être compris entre 0,3 s et 1 s et enfin l'échauffement de l'échantillon doit être faible (inférieur à 3°C). La conductivité thermique est ensuite obtenue en moyennant le résultat d'une série de 5 mesures effectuées pour chaque échantillon en respectant un intervalle de temps entre les mesures permettant le retour à l'équilibre thermique des échantillons.



Figure III-14 : Configuration de la mesure avec le système Hot Disk

III.3.6. Le cyclage thermique et valise thermique

Le dispositif expérimental de cyclage thermique nommé "valise thermique" a été développé au laboratoire Matières et Systèmes Complexes, Université Paris VII - Paris Diderot. Ce dispositif permet de faire plusieurs cycles thermiques fusion-solidification et de mesurer le temps nécessaire de chauffage et refroidissement entre les températures de -10 °C jusqu'à 32 °C).

III.3.6.1. Protocole de mesure

Le banc de mesure est présenté schématiquement dans la figure III.17. Le principe de la mesure repose sur une excitation thermique périodique imposée par un élément à effet Peltier, qui permet une variation rapide de température de l'échantillon, placé sous le porte-échantillon. L'échantillon, sous forme de disque à l'état solide, est positionné dans une cellule en aluminium de section circulaire de 30 mm de diamètre et d'épaisseur égale à 10 mm (Fig. III.16). L'ensemble du porte-échantillon est placé dans une enceinte totalement isolée du milieu extérieur dans laquelle il est possible d'atteindre un vide secondaire. Ceci permet de garantir le déroulement des mesures dans des conditions expérimentales constantes.

Les températures de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un thermocouple de type K placé au centre de l'échantillon et totalement isolé du milieu extérieur, point par point la température du matériau au fil du temps imposé, positionnés au centre de l'échantillon après avoir imposés une température de consigne basse et une température de consigne haute (qui dépend de la plage de changement de phase de chaque matériau), à partir de l'interface *RS 232 Régulateur de température- Mode cycle*.

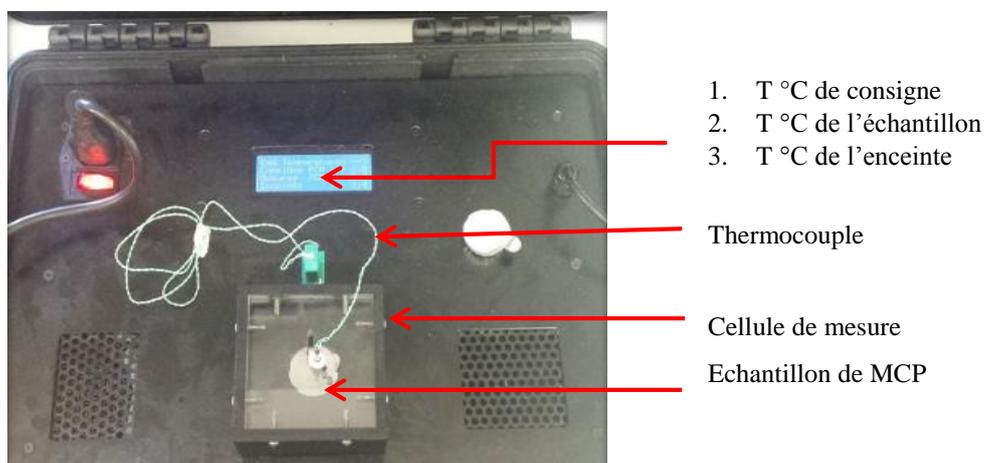


Figure III-15: Valise thermique

III.3.7. Test de performances thermiques

Avant de présenter la séquence expérimentale, nous allons exposer l'essentiel de la démarche expérimentale allant de la commande du matériel à la mise en œuvre, tout en passant en revue les difficultés rencontrées pour y arriver. Par la suite, nous présentons les essais issus de ce dispositif expérimental.

III.3.7.1. Préparation des plaques de composite MCP

Des plaques de composites MCP de dimension (20 x 20 x 0.7 cm) sont élaborées avec trois MCPs : MCP avec un point de fusion 21 °C, MCP avec un point de fusion 24 °C et le dernier avec une température de changement de phase de 29 °C. La préparation de ces plaques à base de perlites expansée avec une proportion déterminée dans la partie de recherche de taux d'absorption de chaque matrice. Ces plaques composites MCP sont enrobées d'un film d'aluminium de faible épaisseur de 13 µm pour empêcher toute fuite du MCP lors de stockage thermique (Fig. III-18).



a) Plaque de composite MCP de dimension (20 x 20 x 0.7) cm



b) Plaque de composite MCP enrobée d'un film d'aluminium

Figure III-16 : Elaboration de plaque de composite MCP

III.3.7.2. Conception du mur stockeur

Dans cette étape, nous avons utilisé deux plaques de Placoplatre (BA13) dont la plaque de composite MCP est placée en sandwich entre elles et un cadre en bois qui rassemble les trois plaques pour former un mur stockeur (Fig.III.19). Ce choix a été fait pour évaluer de manière significative les performances thermiques réelles.

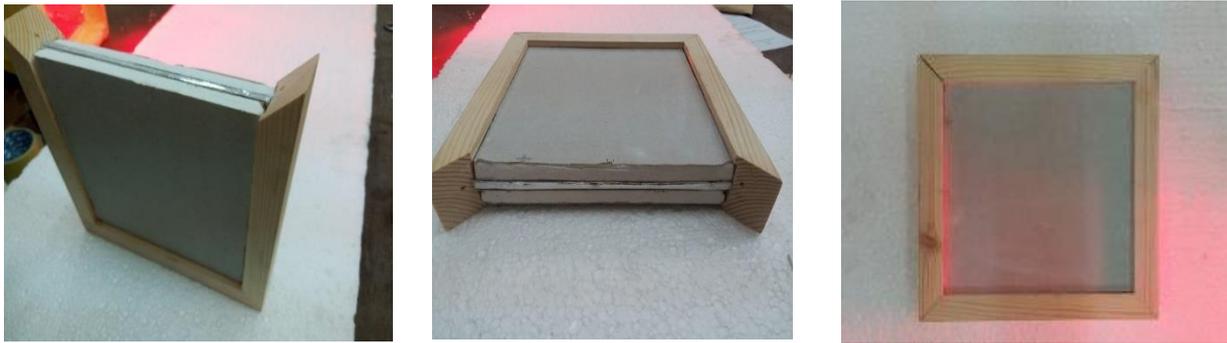


Figure III-17 : Réalisation du mur stockeur

III.3.7.3. Réalisation du bloc d'orientation de rayonnement

Le bloc d'orientation de rayonnement thermique a été réalisé avec des plaques d'aluminium qui permettent d'obtenir la forme finale avec des dimensions qui permettent d'une part l'emboîtement de mur stockeur et la fixation du support de la source de chaleur (la lampe).

Afin de réfléchir tout le rayonnement diffusé par la lampe, toutes les faces intérieures des plaques composant le bloc sont enveloppées par un ruban adhésif en aluminium.

L'isolation a été réalisée en utilisant des plaques de polystyrène expansé de 4 cm d'épaisseur découpées aux dimensions permettant de réaliser une enceinte aux mesures exactes du bloc de plâtre. Cette enceinte en polystyrène couvrant les 4 faces du bloc, montée en utilisant une colle forte thermorésistante et l'ensemble enveloppé par un ruban adhésif en aluminium.



Figure III-18 : Les étapes de réalisation du bloc d'orientation de rayonnement

III.3.7.4. Support pour la source de chaleur

Le support de source de chaleur (lampe) a été réalisé avec des plaques en bois enveloppées par un ruban adhésif en aluminium. La face du support, qui permet l'emboîtement du bloc d'orientation de rayonnement, est amovible pour permettre le changement de la lampe. Elle possède une ouverture variable au centre qui nous permet de varier la surface de diffusion de rayonnement selon nos besoins. Cette source de chaleur est alimentée par une source de tension

munie d'un interrupteur pour contrôler l'arrêt et la mise en marche du mur stockeur.

III.3.7.5. Le capteur de température et de fluxmètre sur la paroi

Les capteurs de températures utilisés sont des thermocouples de type K qui sont disposés selon la localisation spécifique souhaitée (Fig. III-21). En effet, ces thermocouples sont plaqués sur la surface sur laquelle on souhaite mesurer une température tandis que celui de l'air extérieur est placé loin du dispositif expérimental (pour éviter toute excitation qui peut fausser le résultat) avec un scotch aluminium.



Figure III-19 : Thermocouple type K

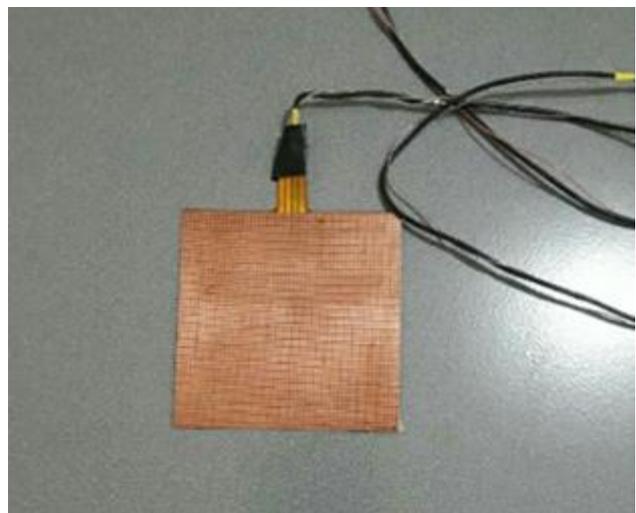


Figure III-20 : Fluxmètre

Les fluxmètres traditionnels sont conçus pour la mesure des flux thermiques par conduction dans les milieux solides. Ils sont composés d'une plaque plane en cuivre plus ou moins importante selon l'endroit où l'on souhaite réaliser la mesure. La mesure d'un flux thermique est habituellement ramenée à la mesure d'une différence de température entre les faces d'une paroi auxiliaire. Cet écart de température, mesuré par une thermopile uniformément distribuée sur la surface du capteur, est représentatif de la densité locale de flux thermique.

La sensibilité déterminée par étalonnage est la tension de sortie obtenue pour une densité de flux unitaire. Elle s'exprime en [$\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$]. La sensibilité caractérise la performance d'un fluxmètre thermique.

Pour mesurer le flux de chaleur reçu par la surface du mur stockeur, un fluxmètre est plaqué sur cette dernière (Fig. III.22). Il se compose d'une plaque plane de cuivre plus ou moins importante selon l'endroit où l'on souhaite réaliser la mesure. La plupart du temps, on associe au fluxmètre un thermocouple afin d'obtenir également la température de surface de la paroi. Le flux utilisé dans l'expérimentation, un thermocouple de type T lui est associé, est plaqué par

un scotch transparent.

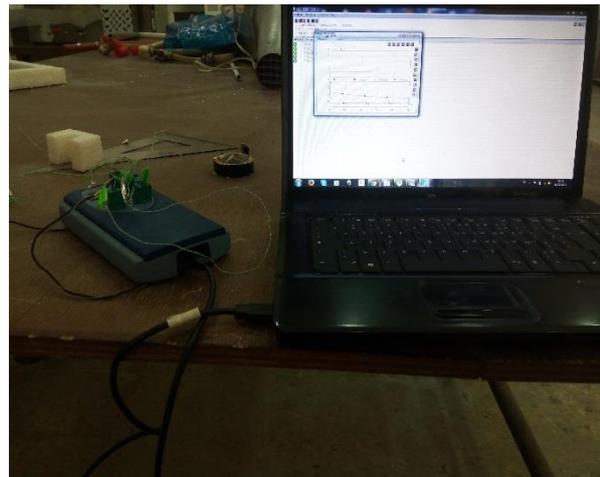
Selon les données fournies par le constructeur, les fluxmètres fournissent des mesures entachées d'une erreur relative de 5 %.

III.3.7.6. Enregistreur de données de thermocouple TC-08

L'enregistreur de données de thermocouple TC-08 offre des solutions de mesure de température de pointe et économiques (Fig. III.23a). Grâce à ses 8 entrées directes de thermocouple, le TC-08 peut effectuer des relevés rapides et précis. L'enregistreur peut mesurer et enregistrer des températures dans la plage -270°C à $+1820^{\circ}\text{C}$ en utilisant le type de thermocouple approprié (B, E, J, K, N, R, S, T). Il est alimenté par le port USB et donc aucune source d'alimentation externe n'est requise. La collecte, l'analyse et l'affichage des données à court et à long terme se fait par un programme d'acquisition de données puissant qui est le PicoLog (Fig. III.23b). Les données peuvent être consultées à la fois pendant et après la collecte sous un format tableur ou graphique. Si nécessaire, les données peuvent aussi être facilement exportées vers d'autres applications.



a) Enregistreur de données thermocouple TC-08



b) Programme d'acquisition de données PicoLog

Figure III-21 : L'enregistreur et le programme de traitement de données

III.3.7.7. Montage du dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental (Fig. III.24a) mis en œuvre au cours de ce travail est composé : (A) de deux plaques de placoplatre dont nous avons besoin pour les essais, (B) des plaques de composite MCP, (C) un cadre en bois qui rassemble les trois plaques pour former un mur stockeur. Ce mur stockeur est relié à un système d'acquisition des mesures, pour une expérience complète de fonctionnement normal du dispositif expérimental, par des thermocouples, ces derniers sont implantés comme suit :

- Le fluxmètre est placé au centre du placoplatre en face de la source de chaleur (BA13 (1)).

- Le premier thermocouple est plaqué entre la plaque de composite MCP et celle de BA13(1).
- Le deuxième thermocouple est placé entre la plaque du composite MCP et celle de BA13(2).
- Le troisième thermocouple est sur la face extérieure de la plaque de BA13 (2)

Pour une meilleure compréhension de cette position, nous proposons un schéma simplifié (Fig. III.24b). Le dispositif est installé dans le laboratoire de recherche LMSE (UMMTO) pour lequel la température ambiante varie entre 20-23 °C comme le montre la figure ci-dessous.

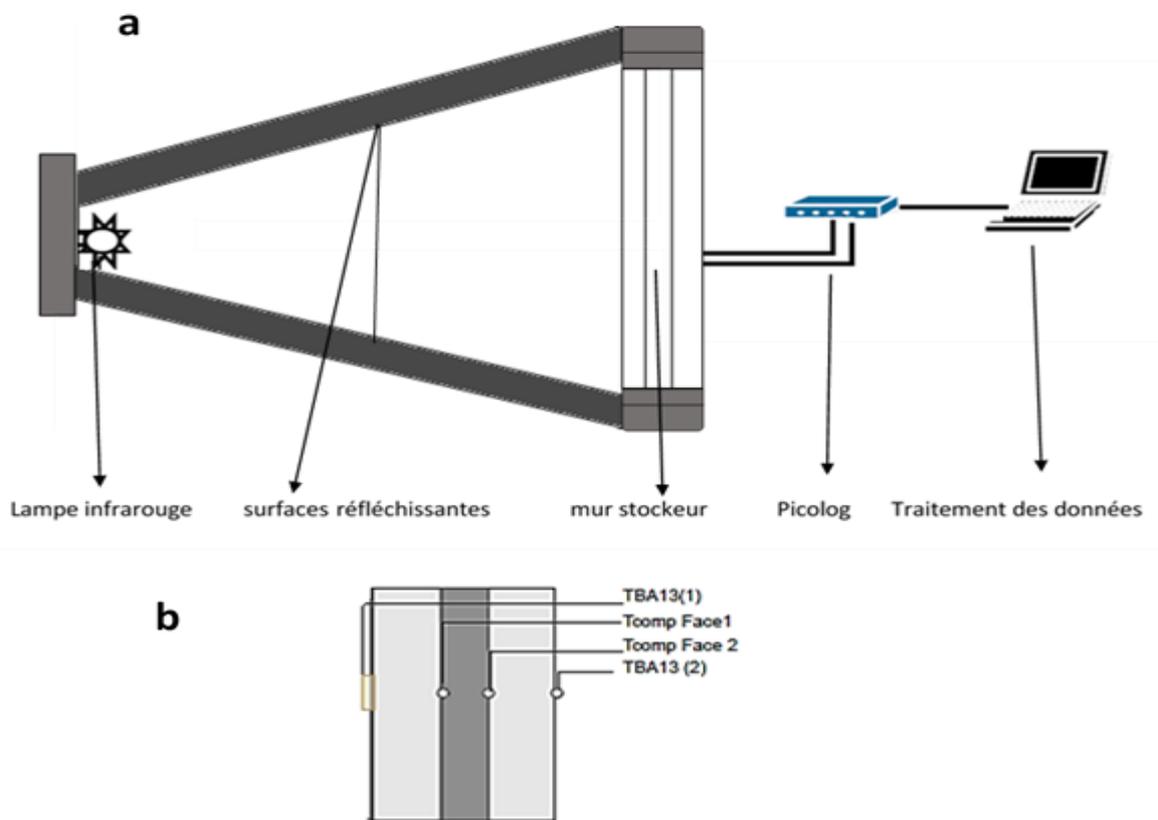


Figure III-22 : a) Schéma de descriptif du montage expérimental, b) Schéma simplifié de prises de mesures de température.

Pour la suite concernant l'étude expérimentale, nous allons adopter la nomenclature suivante :

Φ en (W/m^2) : Fluxmètre placé coté extérieur de la BA13(1).

$T_{\text{BA13}(1)}$ en ($^{\circ}\text{C}$) : Température face extérieur de la BA13(1).

$T_{\text{comp}1}$ en ($^{\circ}\text{C}$): Température à l'interface 1 de la plaque composite MCP.

$T_{\text{comp}2}$ en ($^{\circ}\text{C}$): Température l'interface 2 de la plaque composite MCP.

$T_{\text{BA13}(2)}$ en ($^{\circ}\text{C}$) : Température face extérieur de la BA13(2).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en première partie, les matériaux utilisés, la méthode d'élaboration des composites, basée sur le malaxage et le moulage. Par ailleurs, une étude de caractérisation physico-chimique des matrices utilisés et des composites élaborés. Puis une description des matériels de mesure permettant de retrouver les propriétés thermiques telles que la chaleur latente de fusion, la température de fusion et la conductivité thermique de différents produits finis (composite MCP à forme stabilisée) a été explorée.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les différentes étapes de réalisation du bloc de mesure qui permet d'étudier l'influence au cours du temps de l'incorporation d'un composites MCP dans le bâtiment.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différents composants de composites MCPs et les différentes techniques d'analyse utilisées pour leurs caractérisations. Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les résultats de caractérisation de propriétés, physico-chimiques, microstructurales et les performances thermiques lors du stockage de l'énergie thermique. En deuxième étapes, nous présentons les résultats de l'expérience et de simulation des performances thermiques des composites MCPs. Dans la dernière partie, une confrontation des résultats de simulation aux mesures en mode de chauffage est présentée.

IV.1. Etude de la distribution de la taille des particules des poudres utilisées

La granulométrie a pour objet de mesurer la taille de particules élémentaires ou de grains. Elle consiste aussi en l'analyse de la distribution statistique des classes de tailles d'une collection de grains. Les méthodes qui permettent de faire l'analyse de la taille des particules doivent être reproductibles [2].

L'analyse granulométrique de nos matières utilisées comme support pour le MCP (PM, BE, PE, Ar, PV et BR) a été faite par un granulomètre laser Masterizer 2000 et la distribution et les paramètres de la taille des grains de nos six matrices est donnée respectivement par la figure IV.1 et le tableau IV-1. Les mesures ont été faites à température ambiante, par voie sèche.

Nous remarquons que la distribution de la taille des grains diffère d'une argile à une autre.

La distribution de l'argile expansée Ar montre deux populations majoritaires. Une fraction moyenne centrée à 30 μm et une fraction grossière à 250 μm . La répartition de taille est étroite allant de 0.7 à 500 μm . Par ailleurs, la poudre de marbre (PM) est essentiellement constituée d'une seule fraction majoritaire. Cette dernière est grossière et est centrée à 50 μm . La population la plus grossière est centrée à 250 μm . En outre deux autres populations minoritaires centrées à 2 μm et à 30 μm sont également observées. Ces dernières sont fines. Cependant, leur fraction fine c'est-à-dire celle des grains de taille inférieure à 2 μm est très importante.

La distribution de la bentonite BE montre une seule fraction majoritaire. Cette dernière est centrée à 40 μm . La répartition de taille est étroite allant de 0.2 à 300 μm . Contrairement au BE, l'argile expansée Ar est constituée par une seule fraction majoritaire qui est plus grossière. Elle est centrée à 105 μm . Sa fraction fine, c'est-à-dire celle des grains de taille inférieure à 2 μm , est très faible.

La poudre de verre PV est essentiellement constituée de deux fractions majoritaires grossières. La population la plus grossière est centrée à 110 μm alors que la deuxième population est centrée à 210 μm . La répartition de taille est répartie allant de 100 à 250 μm .

La distribution de la perlite expansée PE montre deux populations majoritaires. Une fraction fine centrée à 0,5 μm et une fraction grossière à 100 μm .

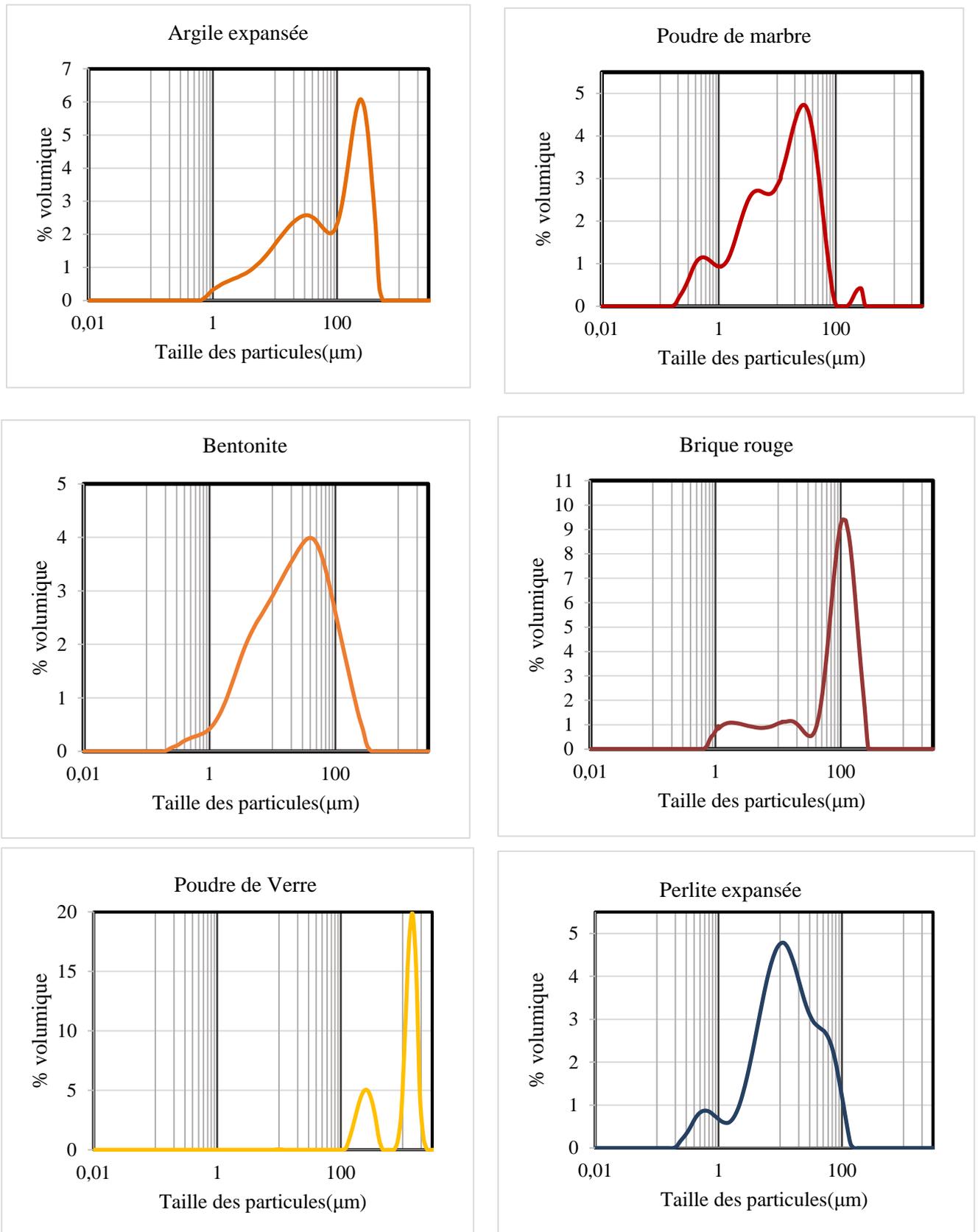


Figure IV-1 : Distribution de la taille des particules des matrices utilisées pour le stockage thermique

Tableau IV-1 : Paramètres de taille des poudres

Echantillon	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Surface spécifique (m^2/g)
Bentonite	3,2	24,4	113,3	0,8
Argile expansée	6,6	89,7	327,5	0,4
Perlite expansée	1,9	11,1	52,8	1,7
Brique rouge	3,7	84,1	159,9	0,5
Poudre de marbre	1,1	13,5	50,1	2
Poudre de verre	204,4	1173,3	1576,8	0,0

D50 signifie que la taille des particules correspondant au pourcentage de distribution cumulative atteint 50%; D10 signifie la taille des particules correspondant atteint 10%; D90 signifie la taille des particules correspondant lorsque le pourcentage de distribution cumulative atteint 90%.

IV.2. Détermination de taux d'absorption du matériau à changement de phase pour chaque matrice

Le composite-MCP est préparé par la méthode dite de dispersion, cette méthode est décrite dans le chapitre précédent (Voir section III.3). Afin de déterminer le taux d'absorption maximum du MCP par la matrice, plusieurs échantillons pour chaque matrice sont préparés avec différentes fractions massiques du MCP1 (Paraffine). La fraction massique optimale (sans fuite du MCP) est déterminée après traitement thermique des pastilles à 100 °C pendant une durée suffisamment longue pour avoir une fusion totale au sein du composite (pendant 2 heures). La différence de masse avant et après le traitement thermique nous renseigne sur la performance de la matrice à retenir le MCP à l'état fusion. Les composites obtenus sans fuite de MCP sont des composites à forme stabilisée.

Le tableau ci-dessous présente la fraction massique optimale pour chaque matrice :

Tableau IV-2 : Fraction massique optimale du MCP1 pour chaque matrice

Matrice	Fraction massique optimale du MCP1 (%)
Bentonite (BE)	46
Argile expansée (Ar)	41
Perlite expansée (PE)	60
Brique rouge (BR)	40
Poudre de marbre (PM)	26
Poudre de verre (PV)	12

D'après le tableau IV-2, le taux d'absorption diffère d'une matrice à une autre cela est dû à la capacité de la microstructure des grains de chacune à retenir le MCP et la cristallinité du MCP. Ceci est mis en évidence par l'observation par microscopie électronique à balayage IV.3 (voir section IV.3). La perlite expansée présente un meilleur taux d'absorption (60 %) et celle-ci est choisie comme support pour les matériaux à changement de phase à basse température qui sont : le MCP21, le MCP24 et le MCP29. La fraction massique absorbée par la perlite expansée est présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-3 : Fraction massique optimale absorbée par PE pour chaque MCP

Matrice	Fraction massique optimale (%)		
	MCP21	MCP24	MCP29
Perlite expansée (PE)	53.1	50.4	47.9

IV.3. Détermination de la morphologie des matrices et les composites élaborés

Afin d'apprécier la morphologie des matrices argileuses et la dispersion des MCPs dans le support de stockage d'énergie thermique, nous avons effectué des observations par microscopie électronique à balayage. Les matrices minérales utilisées, les composites et les

MCPs ont été déposées sur des supports recouverts d'adhésif double face.

Les figures ci-dessous, représentent les photographies obtenues par MEB pour différentes matrices minérales utilisées sous forme de poudre dans cette étude.

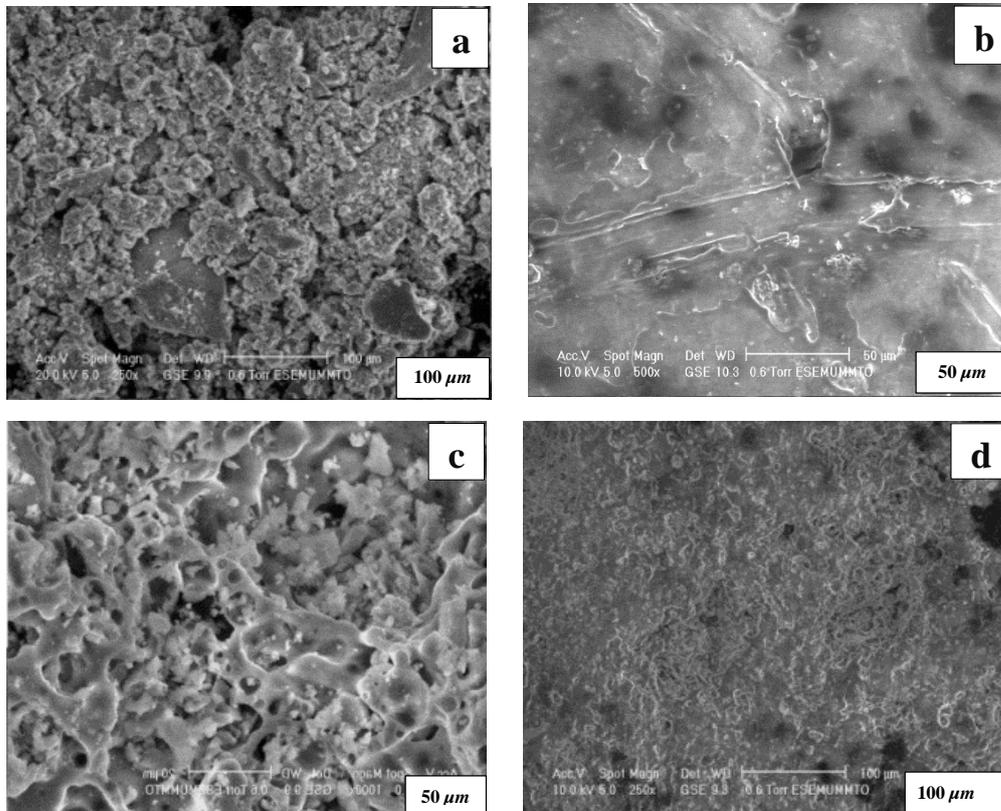


Figure IV-2 : Images MEB de (a) BE (grossissement x250) et (b) composite BE /MCP1(x500) (c) Ar (x1000)et (d) composite Ar /MCP1(x250).

L'observation au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) des différentes matrices minérales (Fig. IV.2a et Fig. IV.2c) montre que la bentonite (BE) et l'argile expansée (Ar) ont une structure poreuse. Cette structure poreuse nous renseigne sur la performance de cette matrice à retenir le MCP à l'état de fusion. Elle empêche également la fuite du MCP fondu sous l'effet de forces capillaires et de tension superficielle. La microstructure poreuse de la bentonite et de la perlite sont complètement recouvertes d'une couche de paraffine (Fig. IV-2b et Fig. IV-2d).

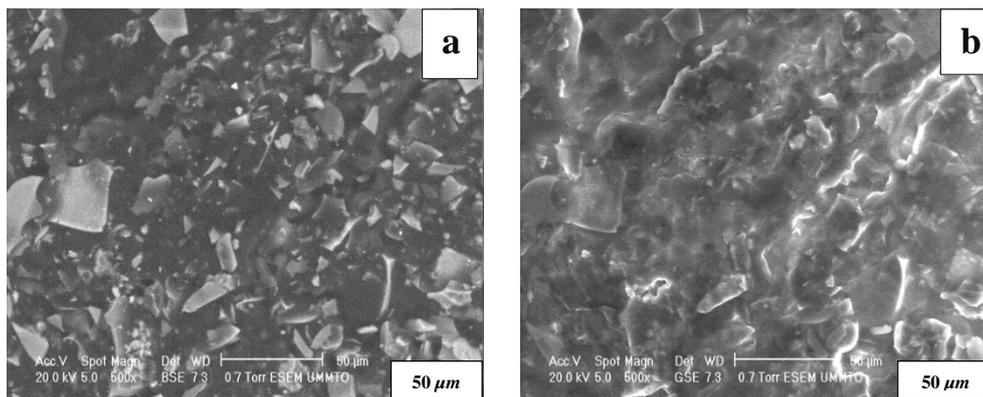


Figure IV-3 : Images MEB de (a) PE (x500) et (b) composite PE /MCP1(x500).

Nous pouvons constater que la Figure IV-3 qui montre l'apparition des grains lumineux qui représentent les particules de poudre de perlite sous formes variées et anguleuses (Fig. IV 3a). La Figure IV.3b montre que la microstructure de la perlite est bien couverte du MCP1 et l'absence des fissures indique que la paraffine a bien adhéré à la perlite.

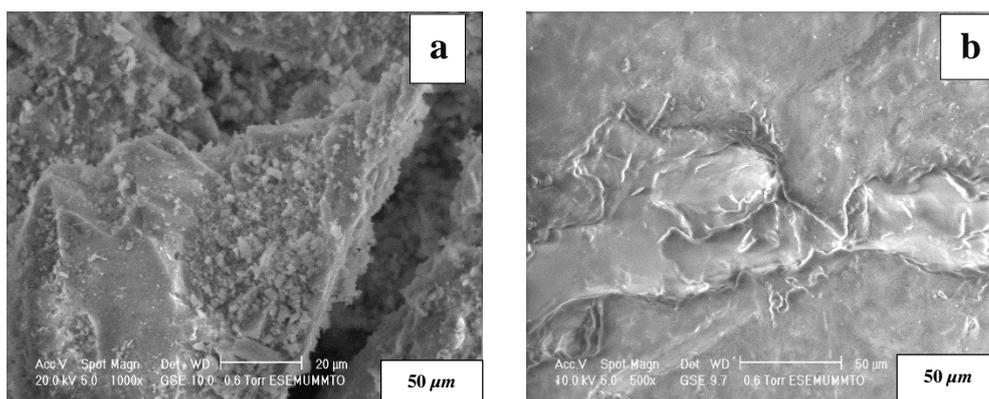


Figure IV-4 : Images MEB de (a) BR (x1000) et (b) composite BR /MCP1 (x500).

L'observation au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (MEBE) de la matrice minérale montre que la brique rouge (BR) a une structure poreuse grossière et accidentelle et une présence de pores (Fig. IV.4a). La paraffine est parfaitement répartie dans le réseau poreux de la bentonite utilisée comme matière de support (Fig. IV. 4b).

La photographie (Fig. IV.5a) nous permet d'apprécier les particules constituant la poudre de verre qui se présentent sous des formes variées (forme angulaire, plate et allongée). Ces différentes formes de la poudre de verre sont produites par le broyage du verre. La structure de ces particules est moins rigoureuse ; ce qui lui permet de retenir le matériau à changement de phase. La Figure IV.5b est recouverte de MCP et adhère bien à la poudre de verre par les forces capillaires et la tension superficielle. A cet effet, on observe l'absence de fuite lors du stockage

thermique.

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage pour la poudre de marbre présentent une forme angulaire irrégulière (Fig. IV.5c). Le MCP1 est bien dispersé et distribué dans la matrice utilisée (Fig. IV.5d).

En conclusion, les images des surfaces de composites MCPs représentées dans les figures MEB IV.3, IV.4 et IV.5 indiquent que les MCPs sont bien dispersés dans toutes les matrices. Les matrices confèrent une résistance mécanique à l'ensemble du composé MCP, de sorte que les matériaux composites conservent leur forme stable.

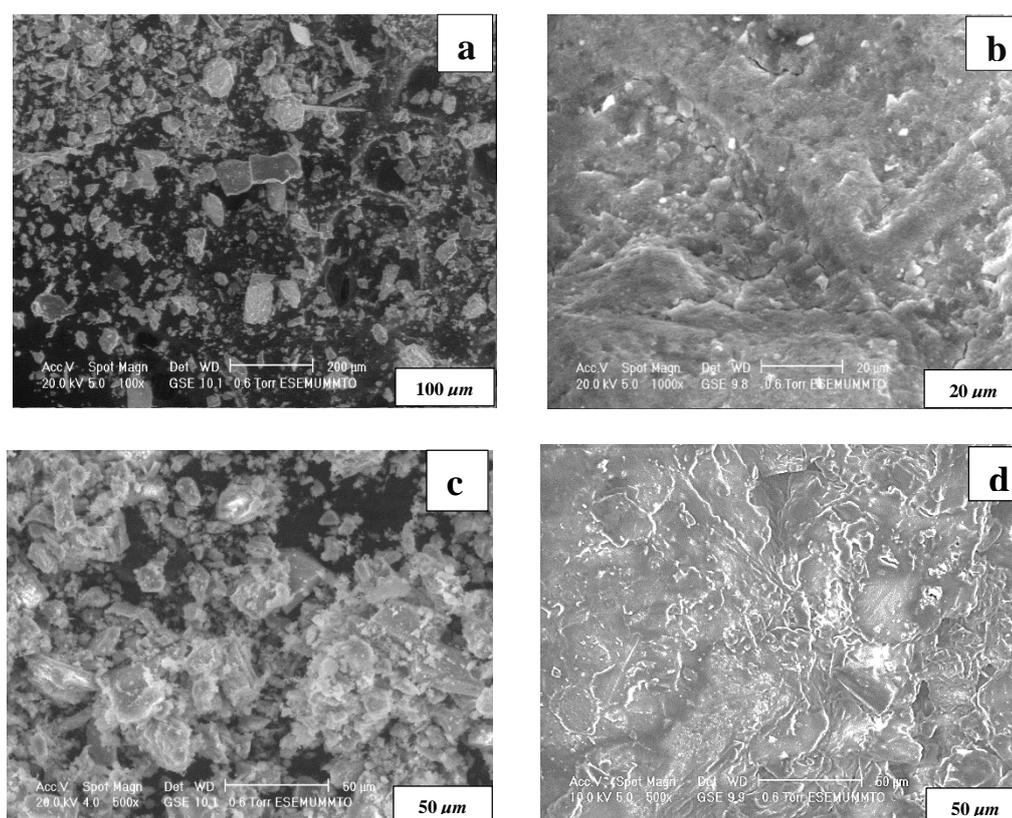


Figure IV-5 : Images MEB de (a) PV (x100) et (b) composite PV/ MCP1 (x1000) (c) PM (x500) (d) composite MR/MCP1 (x500).

IV.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les MCPs, les supports de stockage et les composites élaborés sont caractérisés par analyse à transformée de Fourier (FT-IR) pour s'assurer de la compatibilité chimique des composants.

IV.4.1. Les MCPs utilisés

IV.4.1.1. La paraffine

Les paraffines sont essentiellement constituées d'hydrocarbures saturés à chaîne linéaire ou parfois ramifiée avec un groupement méthyle substitué en bout de la chaîne. Il a été largement rapporté que les paraffines ont un comportement en température complexe avec des changements de phase dépendant des n-alcanes $C_n H_{2n+2}$.

Les MCPs sont caractérisés d'abord par analyse à l'aide de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) afin d'analyser l'empreinte chimique de ces composants et faciliter l'attribution des pics d'absorption.

La figure IV.6 présente le spectre infrarouge de la paraffine que nous avons utilisée pour l'élaboration des composites.

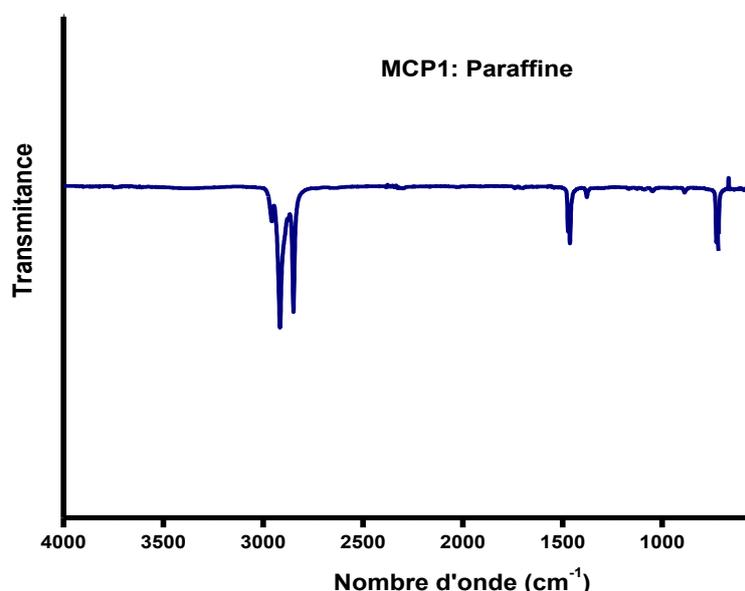


Figure IV-6 : Spectre FT-IR du MCP1

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption suivantes :

- Les pics à 2956, 2915 et 2848 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'allongement symétrique des groupes CH_3 et CH_2 de la paraffine [119, 120].
- les pics situés à 1462 et 719 cm^{-1} (et éventuellement ceux de 1472 et 729) pourraient être attribués à la vibration de déformation des liaisons des groupes CH_2 et CH_3 et à la vibration de basculement de CH_2 respectivement [119, 120].
- Un pic moins important peut être vu à 1378 cm^{-1} qui représente des déformations dans le plan de C-H et de C-C

- Les pics à 1080, 948 et 799 cm^{-1} correspondent aux vibrations en flexion de la liaison Si-O et celle de Si-OH [119, 120].

IV.4.1.2. Acides gras : MCP21, MCP24 et MCP29

Les MCP21, MCP29 et MCP24 sont des matériaux à changement de phase (MCP) organiques de type acides gras insolubles dans l'eau, d'origine végétale.

Les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour les acides gras (MCP21, MCP29 et MCP24) sont parfaitement identiques comme ils sont rapportés sur la Figure IV-7.

Les pics à 2925 et 2859 cm^{-1} sur les Figures IV-7 (a) à (c) sont associés aux vibrations d'étirement des liaisons symétriques et asymétriques -CH des groupes -CH₂ et -CH₃ respectivement dans les trois MCPs. De plus, la présence de pics intenses entre 1694 et 1863 cm^{-1} centrés à 1739 cm^{-1} sont provoqués par la vibration d'étirement de la liaison C=O du groupe carboxyle dans les MCPs de type acides gras, comme indiqué sur la figure. Les pics d'absorption provoqués par la vibration de flexion hors du plan et dans le plan du groupe fonctionnel -OH se retrouvent à 1172 et 719 cm^{-1} .

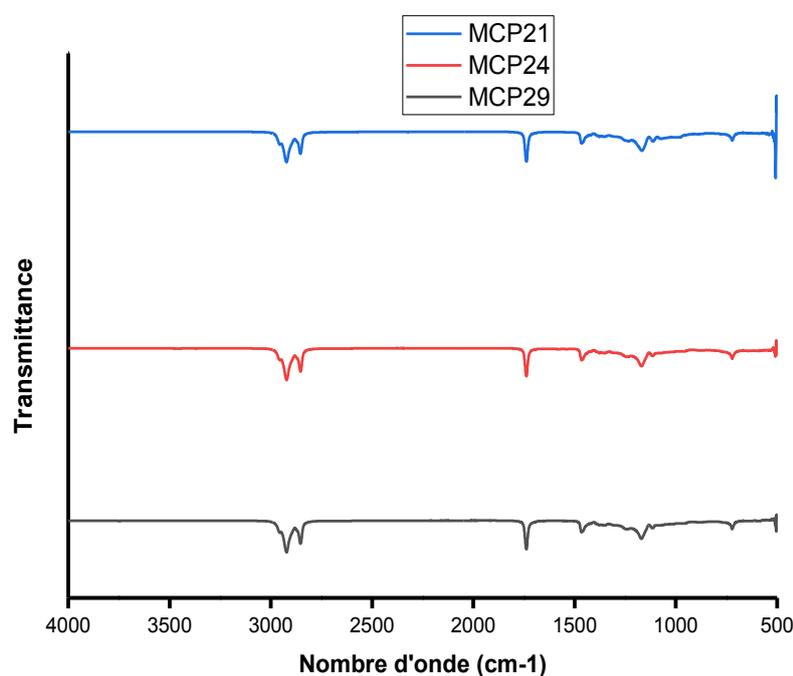


Figure IV-7 : Spectre FT-IR des acides gras utilisés (MCP21, MCP24 et MCP29)

IV.4.2. Composites à base de MCP1

IV.4.2.1. Composite Bentonite /MCP1

La Figure IV-8 présente le spectre infrarouge de la bentonite et du composite BE/MCP1 étudiés. D'après le spectre FT-IR de la bentonite (Fig. IV-8b), on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

De plus, la bande large autour de 3497 cm^{-1} représente la vibration d'allongement de groupe O-H de l'eau de constitution de la Bentonite. Le pic à 1045 cm^{-1} représente la vibration d'allongement du groupement Si-O. A 918 cm^{-1} , on retrouve la bande d'absorption de la vibration de déformation du groupement Al-Al-OH et à 523 cm^{-1} , on retrouve le pic de la vibration de déformation de Si-O-Mg.

Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites (type d'argile). Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Mg et Al-Al-OH.

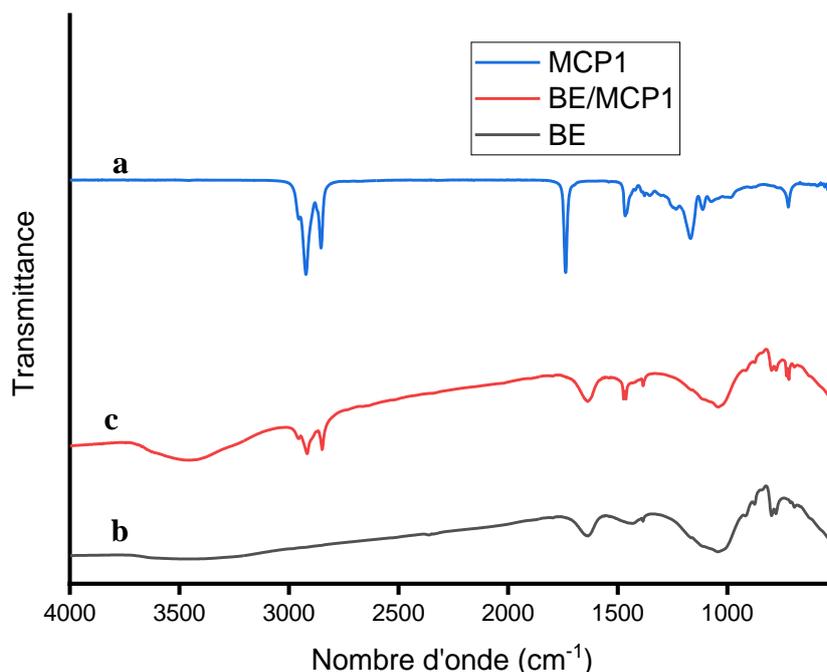


Figure IV-8 : Spectre FT-IR de la bentonite, du MCP1 et du composite BE/MCP1

Dans le spectre infrarouge de la bentonite, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1374 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3).

Dans les composites BE/MCP1 (Fig. IV-8c), le spectre du composite BE/MCP1 montre la présence des pics déjà vus soit dans le spectre de la paraffine ou dans celui de la bentonite sans montrer des pics supplémentaires avec des petits changements de longueur d'onde. On peut considérer que ces petits changements survenus dans le nombre d'onde des bandes

caractéristiques pourraient être dus à certaines attractions physiques. Celles-ci peuvent être décrites comme des forces capillaires entre les parois des pores de la bentonite et les molécules du MCP1.

IV.4.2.2. Composite Argile expansée/ MCP1

L'examen spectral de l'argile expansée pure montre que celle-ci présente des bandes d'absorption principales respectivement à 3458, 1633, 1045 et 773 cm^{-1} . La bande d'absorption à 3458 cm^{-1} représente la vibration de valence du groupe fonctionnel de liaison Si-OH. Les pics à 1045 et 773 cm^{-1} représentent respectivement la vibration asymétrique d'étirement Si-O-Si, les pics de flexion et vibrations d'étirement du groupe fonctionnel Si-O. Le pic à 1633 cm^{-1} est dû à la vibration de la liaison OH (Fig. IV-9a).

Dans les composites Ar/MCP1, de nouveaux pics liés à la présence de la paraffine sont présentés, outre les pics dans le spectre Ar. Les pics à 2912 cm^{-1} et 2843 cm^{-1} sont les pics symétriques de vibration d'élongation de -CH dans de la paraffine. Le pic à 1166 cm^{-1} est le pic asymétrique de vibration d'élongation de C=O (Fig. IV-9c). De même pour le composite Ar/MCP1 avec graphite qui présente des pics liés aux trois constituants du composite.

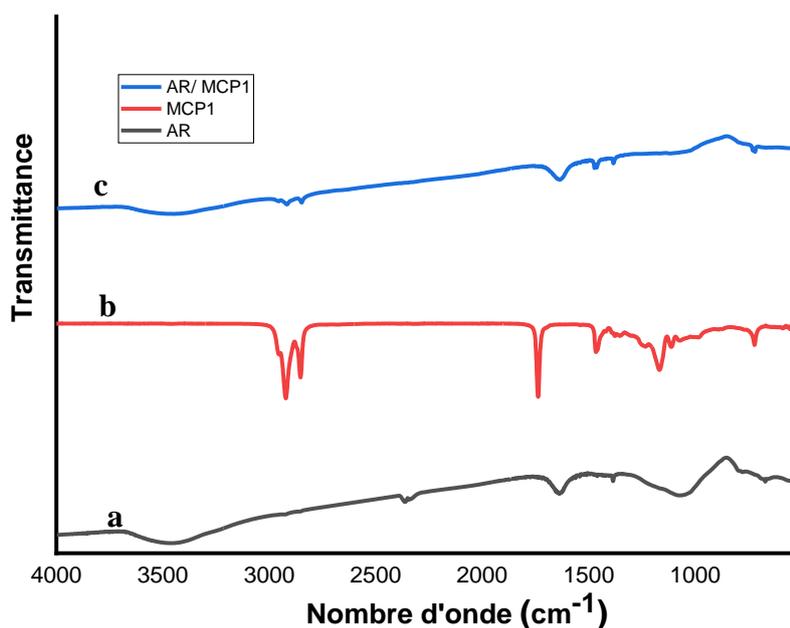


Figure IV-9 : Spectre FT-IR de l'argile expansée et du composite Ar/MCP1

IV.4.2.3. Composite Brique Rouge /MCP1

Le spectre IR de la brique rouge (BR) broyée montre la présence des bandes d'absorption

caractéristiques du kaolin et du quartz. Le pic situé à 531 cm^{-1} est attribué aux liaisons Si-O-Al. Les élongations Si-O se manifestent à 1044 cm^{-1} . Ces bandes confirment ainsi la présence du kaolin dans la brique. La bande située à 796 cm^{-1} peut être attribuée à la présence de quartz dans la brique. Le pic à 713 cm^{-1} est associé à la dolomie, ce qui est confirmé par Saikia [121]. Dans le composite BR/MCP1, de nouveaux pics liés à la présence de la paraffine sont apparus, outre les pics de BR. Les pics à 2917 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} représentent les pics symétriques de vibration d'élongation de -CH dans la paraffine (Fig. IV-10).

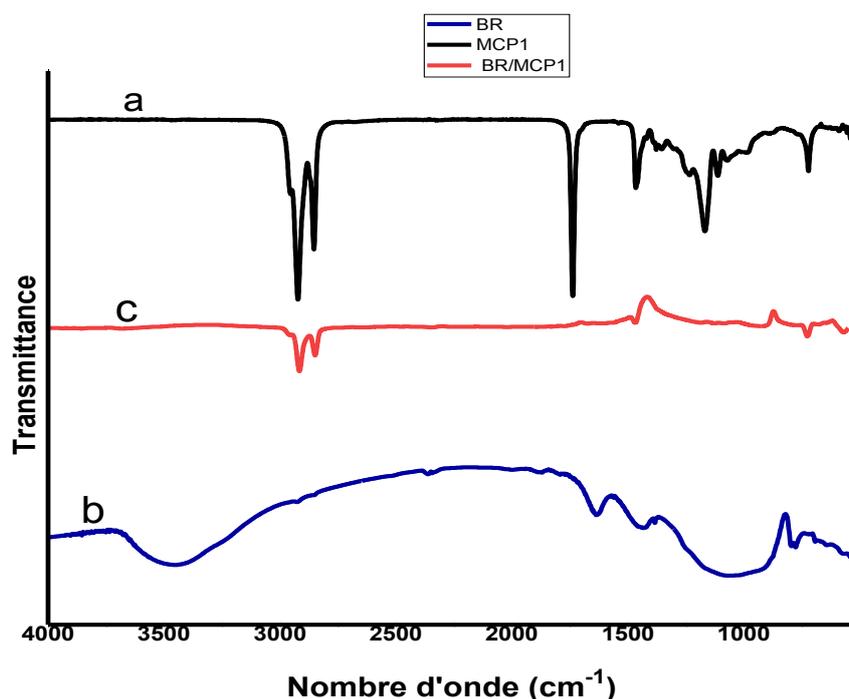


Figure IV-10 : Spectre FT-IR de la brique rouge, du MCP1 et du composite BR/ MCP1

IV.4.2.4. Composite Poudre de Marbre (PM)/MCP1

Les spectres de la poudre de marbre et le composite PM/MCP1 sont illustrés dans la figure IV-11. Des vibrations intenses existent dans la bande à partir de 710 cm^{-1} avec un pic intense à 869 cm^{-1} indiquant la présence de liaisons Mg-O. Des pics de faibles intensités obtenus au-delà de $869\text{-}2889\text{ cm}^{-1}$ (953 cm^{-1} , 1397 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} , 2517 cm^{-1} , 2889 cm^{-1}) indiquent la présence de carbonate [119].

Le spectre du composite PM/MCP1 montre la présence des pics déjà vus soit dans le spectre de la paraffine ou dans celui de la poudre de marbre sans présence de pics supplémentaires. Ceci indique l'absence de l'interaction chimique entre les composites

PM/MCP1.

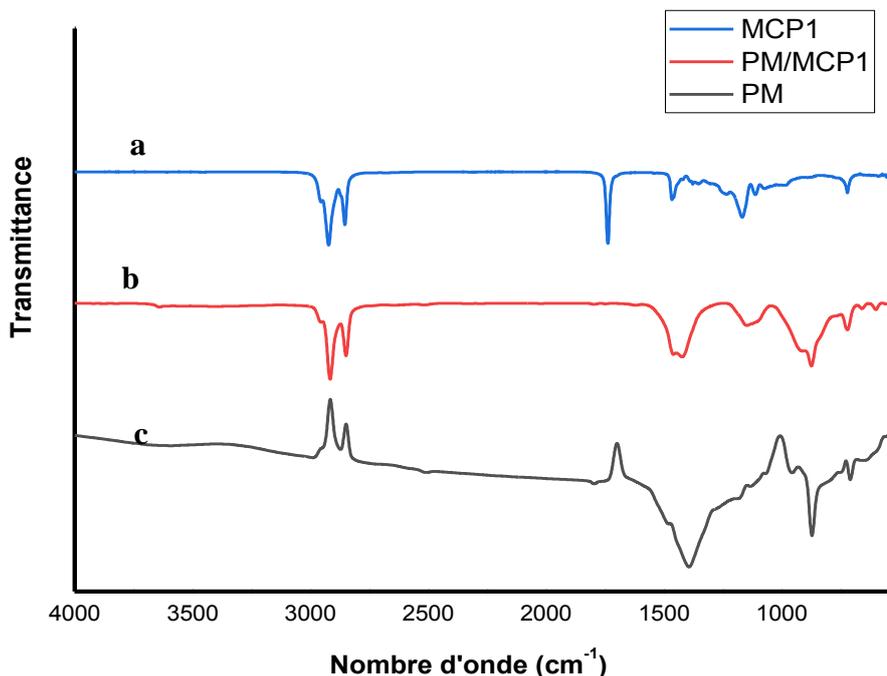


Figure IV-11 : Spectre FT-IR de la poudre de marbre, du MCP1 et du composite PM/ MCP1

IV.4.2.5. Composite Poudre de Verre (PV)/MCP1

Le spectre FT-IR de la poudre de verre présente des caractéristiques maximales aux environs de 1007 et 754 cm^{-1} . La bande à 1007 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement antisymétrique de Si-O-Si [34], tandis que la bande à 754 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement symétrique de Si-O-Si. Le spectre FT-IR du composite PV/MCP1 montre des pics à environ 2956, 2915, 2848, 1462, 1378, 1080, 1008, 948, 799 et 754 cm^{-1} (Fig. IV.12). Ces pics sont déjà présents dans le spectre de MCP1 et de la poudre de verre. Le petit décalage dans les pics peut probablement être dû à l'interaction physique entre le verre et le MCP1 résultant des forces de tension capillaire et superficielle. Il convient de souligner que l'interaction physique entre les composants du composite MCP1 à forme stabilisée est responsable de la prévention des fuites de MCP1 au cours de la transition de phase solide-liquide.

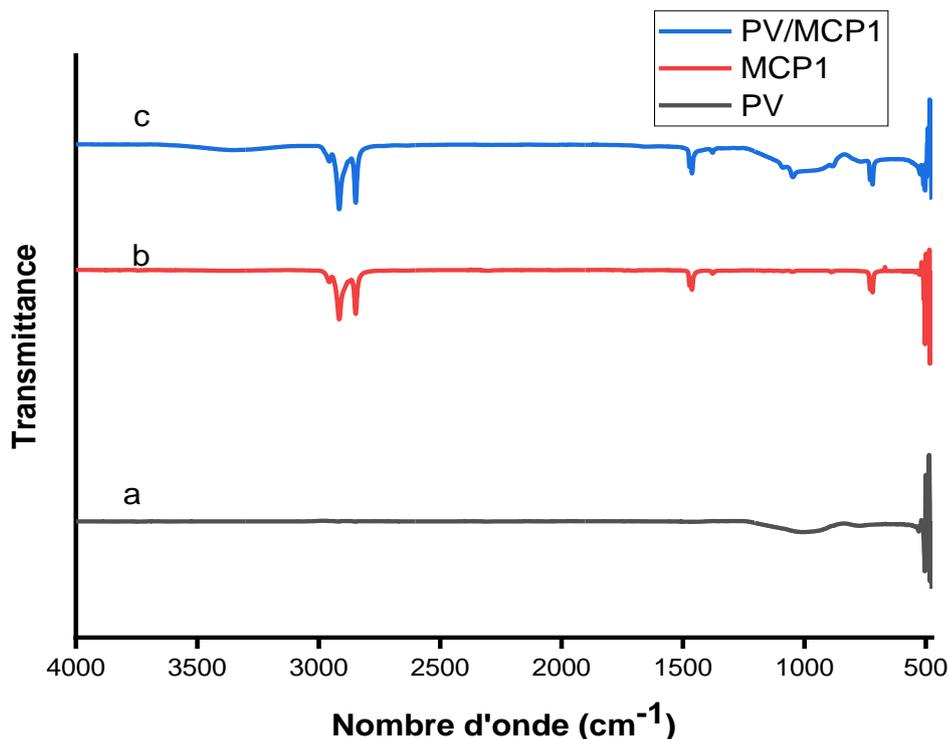


Figure IV-12 : Spectre FT-IR de poudre de verre et du composite PV/MCP1

IV.4.2.6. Composite Perlite Expansée (PE)/MCP1

La compatibilité chimique entre la paraffine et la perlite expansée, telle que montrée par les spectres FT-IR, est présentée à la Figure IV-13. La paraffine présente des bandes d'absorption qui sont citées dans la section IV.4.1.1. Les bandes d'absorption caractéristiques de la perlite expansée sont identifiées à 738 cm^{-1} et 1018 cm^{-1} , qui sont respectivement causées par la vibration de flexion de SiO-H et la vibration d'étirement asymétrique de Si-O-Si. Un pic de faible intensité causé par la vibration d'étirement asymétrique du Si-OH dans la plage de 3200 à 3700 cm^{-1} . Le pic d'absorption à 1745 cm^{-1} est affecté au mode de flexion (δOH) de l'eau moléculaire [122].

De plus, on peut constater que ces pics d'absorption sont également présents dans le composite PE/MCP1 sans présence de pics supplémentaires. Ceci indique qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre les différents composants de ce matériau composite.

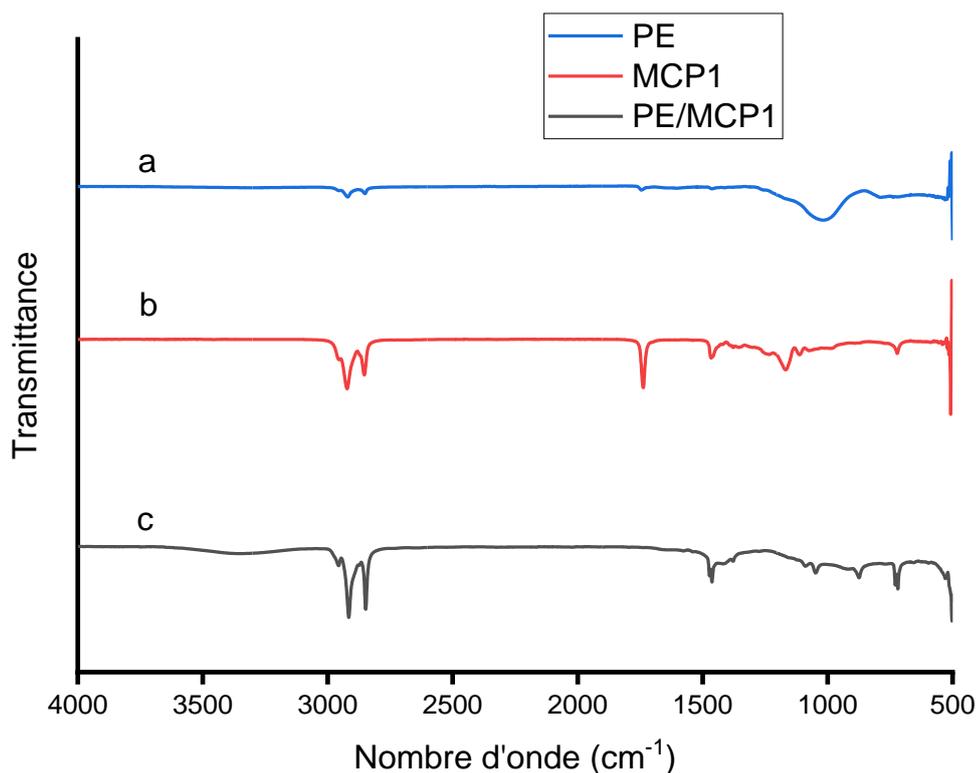


Figure IV-13 : Spectre FT-IR de la perlite expansée, du MCP1 et du composite PE/MCP1

IV.4.3. Les différents composites à points de fusion bas

La caractérisation par spectroscopie infrarouge est réalisée pour évaluer les interactions probables entre MCPs et PE au cours du processus d'élaboration du composite.

Les spectres de la perlite expansée (PE), des MCP21, 24 et 29 et des composites PE /MCP21, 24 et 29 sont illustrés dans la figure IV-14(a-b). On peut clairement voir que la plupart des pics d'absorption des principaux groupes fonctionnels des MCPs et de la matrice correspondante apparaissent dans le spectre des composites MCPs avec un léger décalage. Aucun nouveau pic d'absorption significatif n'est apparu dans le spectre des composites MCPs par rapport à ceux des MCPs à basse température de fusion et de la matrice correspondante ; ce qui indique qu'aucune nouvelle liaison chimique n'est générée entre les MCPs et la matrice (PE). Le décalage de fréquence du groupe fonctionnel indique qu'il existe certaines interactions physiques entre les différents composants des composites ; ce qui pourrait empêcher les fuites des MCPs fondus dans les matériaux de support. En raison de la structure alvéolaire de la perlite expansée, il existe une force capillaire entre le MCP fondu et la perlite expansée dans le composite MCP. Lorsque le composite est soumis à une température supérieure au point de fusion du MCP, les forces capillaires facilitent la stabilisation du MCP fondu dans les espaces de couche de la perlite expansée.

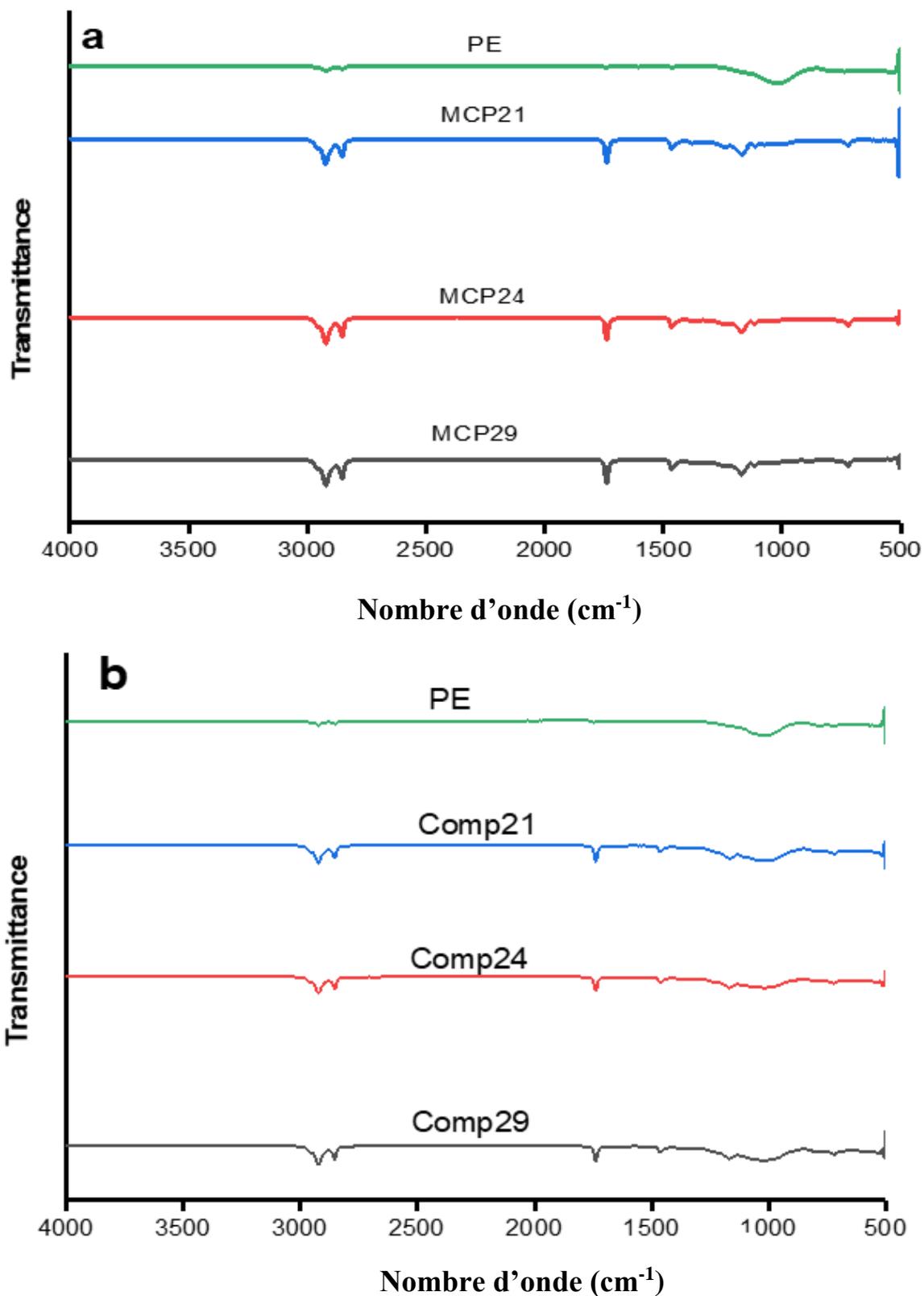


Figure IV-14 : Spectre FT-IR de la perlite expansée, des MCPs à basse température de fusion (a) et des composites PE/MCP 21, 24 et 29.

Après avoir passer une revue sur les caractérisations physico-chimiques des matrices et les composites MCP préparés, nous nous intéressons maintenant à la caractérisation thermique de ces composite pour sélectionner un candidat potentiel pour le stockage thermique dans le bâtiment.

IV.5. Propriétés thermiques des MCPs et des composites élaborés

Les échantillons de différentes matrices minérales, sont analysés pour déterminer les propriétés thermiques du MCP et des composites à forme stabilisée, telles que la température, la chaleur spécifique et la chaleur latente de transition qui sont déterminées par analyse DSC. Dans un premier temps, les MCPs utilisés (Paraffine et Acides gras) sont analysés pour servir de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composites MCP.

IV.5.1. Chaleur latente, température changement de phase et capacité thermique massique

IV.5.1.1. MCP à température de fusion moyenne : Paraffine

Les études calorimétriques sont réalisées grâce à un calorimètre différentiel à flux thermique utilisé en programmation linéaire de température. Le principe et les expressions caractéristiques de la calorimétrie, l'appareillage, le déroulement et l'exploitation des mesures expérimentales sont décrits dans le paragraphe III.3.4. Tous les échantillons sont soigneusement pesés puis introduits dans la cellule de mesure. L'enregistrement étant réalisé entre 25 °C et 70 °C avec une vitesse de balayage de 2 °C/min. La programmation en température est strictement analogue pour toutes les analyses calorimétriques du MCP1 et les composites MCP1. Afin d'éliminer l'historique thermique des échantillons, chaque échantillon a subi trois cycles du programme ci-dessous et les résultats du troisième cycle sont exploités pour analyse DSC :

- Un palier isotherme à la température basse (25 °C) pendant 10 minutes,
- Une rampe de température montante (chauffage) à la vitesse de 2 °C/min jusqu'à 80 °C,
- Une rampe de température descendante (refroidissement) à 2 °C/min jusqu'à 25 °C,
- Un palier isotherme à la température basse (25 °C) pendant 10 minutes.

Les thermogrammes des échantillons, présentés sur les figures IV-15 à IV-20 sont ceux enregistrés au cours du chauffage et du refroidissement. L'exploitation des thermogrammes consiste à dénombrer le nombre d'effets thermiques observés et à déterminer leurs températures de début et fin de transformation. Les points de fusion et de congélation du MCP et des composites à forme stabilisée sont considérés comme les températures initiales respectivement

de chauffage et de refroidissement. Celles-ci sont prises comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec la ligne de base linéaire dans le programme intégré à la DSC.

IV.5.1.1.a) Diagramme DSC de la Paraffine

➤ Chaleur latente et température de changement de phase

Le thermogramme de la paraffine (MCP1) est représenté sur la Figure IV-15. Cette courbe sert de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composites MCPs. Dans la courbe du MCP1, il existe deux pics de changement de phase. Le premier pic, plus faible, correspond à la transition solide-solide. Le second, plus élevé, représente le changement de phase solide-liquide.

Il a été largement rapporté que les paraffines ont un comportement en température complexe avec des changements de phase dépendant des n-alcane. Pour la série des n-alcane de C_8H_{18} à $C_{21}H_{44}$, il se dégage deux sous familles : celles à nombre paire d'atomes de carbone ne présentant qu'une phase solide stable (triclinique T) avant fusion et celle à nombre impaire d'atomes de carbone présentant au moins une transition solide-solide (orthorhombique O → rotatoire RI) avant fusion avec pour certains un polymorphisme plus riche [123].

Les chaleurs latentes sont obtenues par intégration numérique de l'aire totale sous les pics des courbes de transition solide-liquide du MCP1 dans le composite.

Les chaleurs latentes de fusion de MCP1 sont obtenues par intégration numérique de la surface sous les deux pics DSC sont illustrées à la Figure IV-15 [124].

La chaleur latente totale de fusion de la paraffine (solide-solide et solide-liquide) est de 204.63 J.g^{-1} . Les températures de début et de fin de fusion sont respectivement de 55.86 °C et de 59.17 °C avec un pic à 58.94 °C .

La chaleur latente totale de solidification de la paraffine (solide-solide et liquide-solide) est de 199.24 J.g^{-1} . Les températures de début et de fin de cristallisation sont respectivement de 55.61 °C et 48.23 °C avec un pic à 52.77 °C . Nous remarquons que la paraffine ne présente pas de surfusion car la différence entre la température de chauffage et de refroidissement est quasiment nulle. Ce qui est souhaitable dans le stockage thermique avec chaleur latente.

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques thermiques du MCP1.

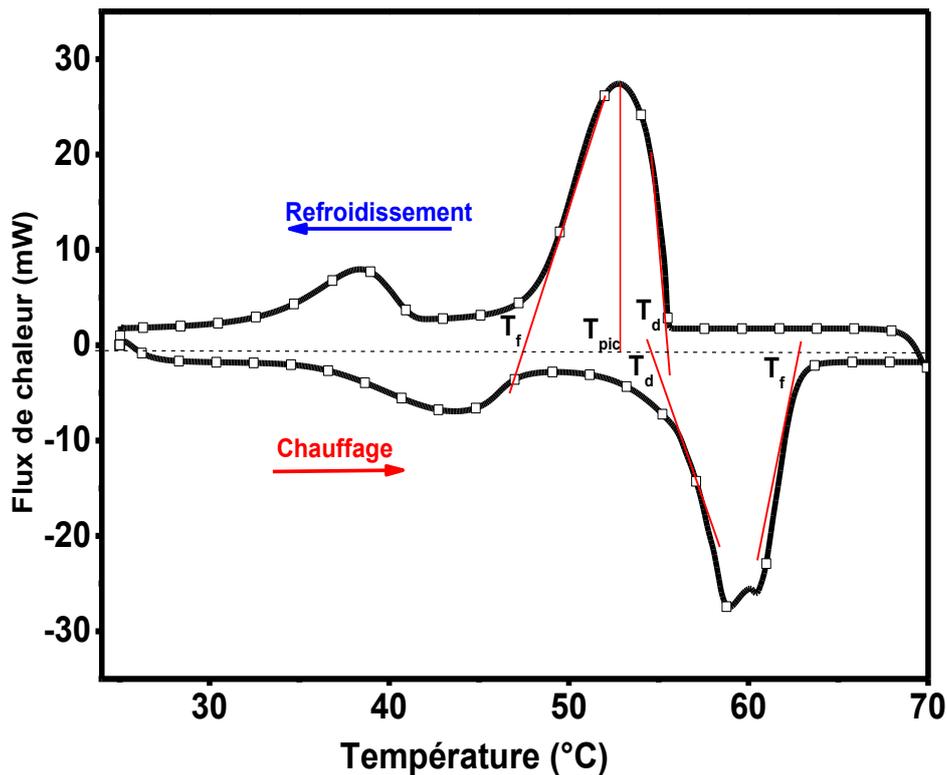


Figure IV-15 : Courbe DSC du MCP1 : Paraffine

Tableau IV 4: Propriétés thermiques de la Paraffine

Echantillons	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
Paraffine	T _d	T _{pic}	T _f	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T _d	T _{pic}	T _f	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
	(°C)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)
	36.42	43.48	47.30	39.77	55.86	58.94	59.17	164.86
	Cycle exothermique (solidification)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
T _d	T _{pic}	T _f	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T _d	T _{pic}	T _f	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	
(°C)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹)	
41.29	38.38	33.39	34.48	55.61	52.77	48.23	164.76	

➤ **Mesures de capacité calorifique massique (C)**

La capacité calorifique massique (C) de la paraffine a été obtenue en suivant la même procédure décrite dans la partie III.3.4.

La Figure IV.16 présente le spectre obtenu pour la paraffine (entre 30 °C et 70 °C). Les valeurs de la capacité calorifique massique du MCP1 ont été relevées en dehors des pics endothermiques.

L'augmentation importante du C entre la transition solide-solide et la transition solide-liquide est beaucoup plus importante qu'en dessous de la transition solide-solide. Le C_s à l'état solide (en dessous de 33 °C) est supérieur au C_l à l'état liquide (au-dessus de 60 °C). La capacité thermique massique de la paraffine à l'état solide (33 °C) est de $2385.3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ et à l'état liquide (60 °C) est de $1732.6 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

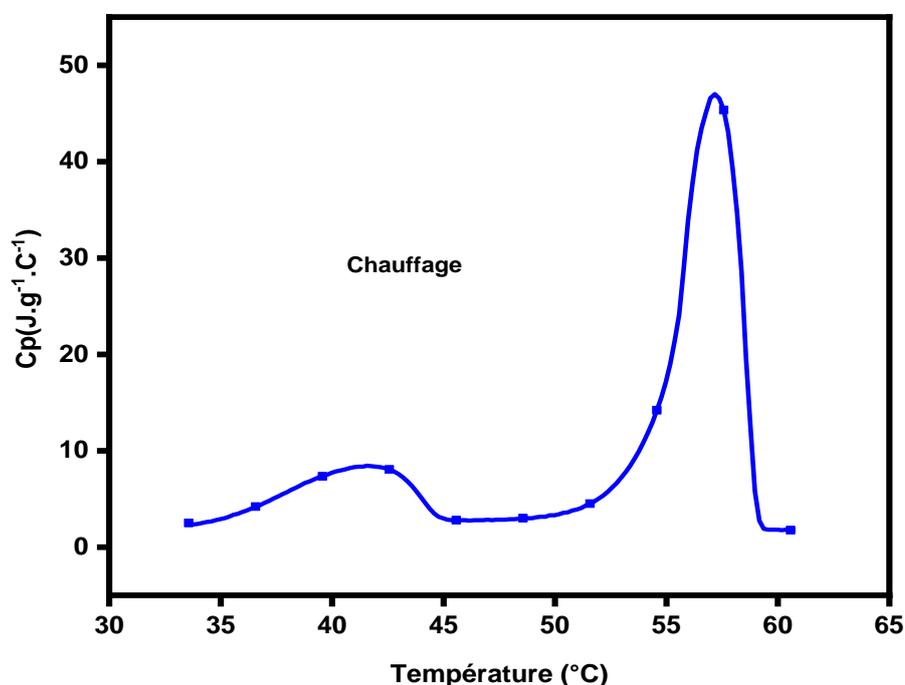


Figure IV-16 : Capacité calorifique massique de la paraffine en chauffe à 2 °C/min

IV.5.1.1.b) Composite à base du MCP1 (paraffine)

➤ **Chaleur latente et température changement de phase**

La DSC est une méthode reconnue pour mesurer avec précision les propriétés de stockage d'énergie thermique d'un matériau à changement de phase car elle évite les incertitudes sur les températures, les enthalpies et les sous-refroidissements de changement de phase. Les courbes de la paraffine et des composites MCP à forme stabilisée pendant le chauffage et le refroidissement sont présentées respectivement dans les figures IV-17, IV-18 et IV-19. Les

résultats de l'analyse DSC sont regroupés dans le tableau IV-4.

Comme le montrent clairement les figures DSC (Fig. IV-17, IV-18 et IV-19) et le tableau IV-4, les températures de fusion des composites PE/MCP1, BE/MCP1, Ar/MCP1, BR/MCP1, PV/MCP1 et PM/MCP1, sont respectivement mesurées à 52.96, 52.56, 52.23, 53.14, 53.37 et 52.79°C, tandis que les températures de solidification sont mesurées à 56.15, 55.20, 56.35, 55.60, 55.55 et 55.89°C. Lorsque nous comparons les températures de changement de phase des composites à celles du MCP1, nous remarquons de petites différences. Cela peut être dû aux interactions physiques identifiées comme des forces capillaires et forces de tension superficielle. Les résultats de la spectroscopie FT-IR ont également confirmé cette idée.

D'autre part, d'après les figures DSC (Fig IV-17, IV-18 et IV-19) et le tableau IV-4, les chaleurs latentes de fusion et solidification des composites sont de 132.33 et 134.89 J/g pour PE/MCP1, de 57.66 et 57.90 J/g pour BE/MCP1, de 52.47 et 52.09 J/g pour Ar/MCP1, de 51.77 et 52.32 J/g pour BR/MCP1, de 36.85 et 37.41 J/g pour PV/MCP1 et de 40.25 et 40.55 J/g pour PM/MCP1.

Ces résultats confirment que les matériaux composites préparés sont appropriés pour le chauffage solaire dans les bâtiments. En outre, par rapport aux autres composites MCP à forme stabilisée, en particulier le composite MCP1 avec perlite expansée, peut être choisi comme candidat approprié pour le stockage d'énergie en raison de sa valeur de chaleur latente élevée.

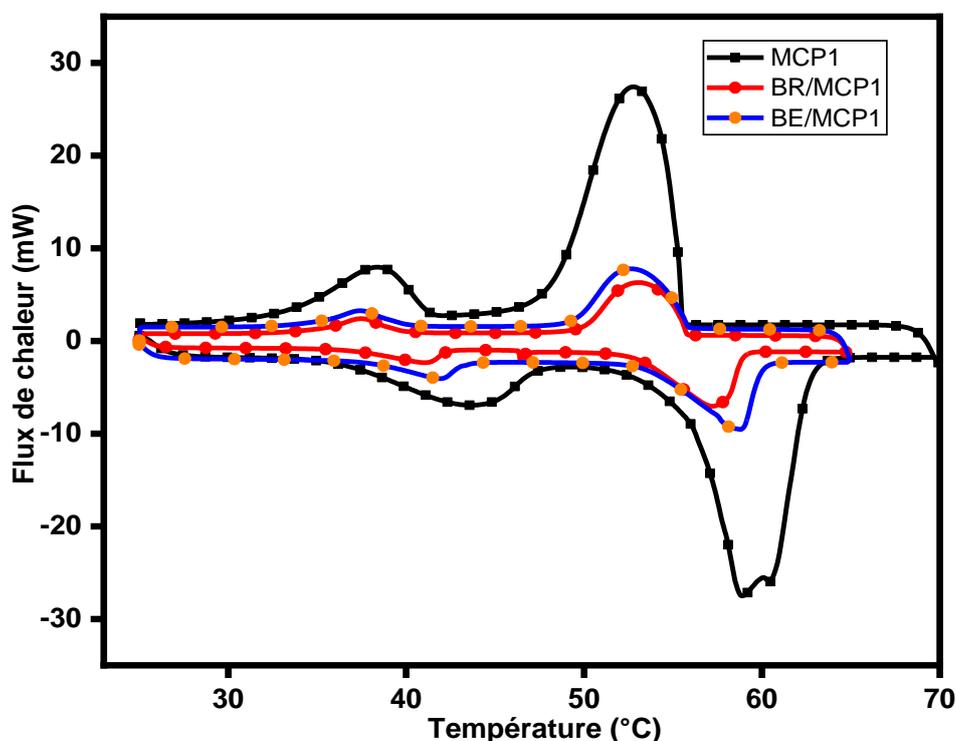


Figure IV-17 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) BR/MCP1 et (b) BE/MCP1

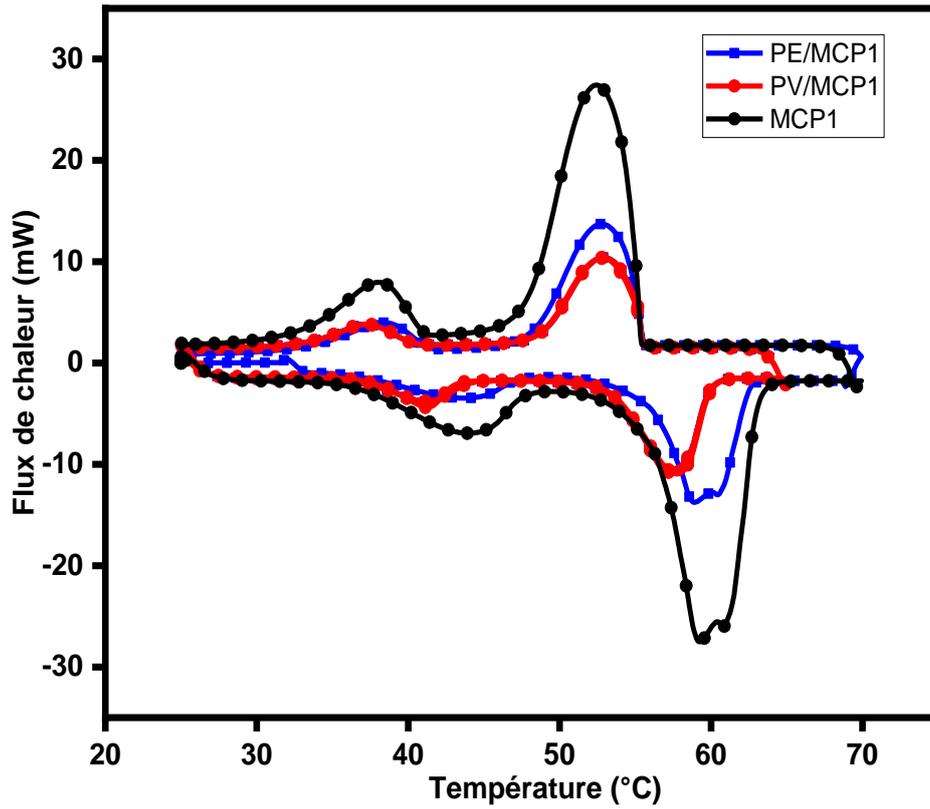


Figure IV-18 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) PE/MCP1 et (b) PV/MCP1

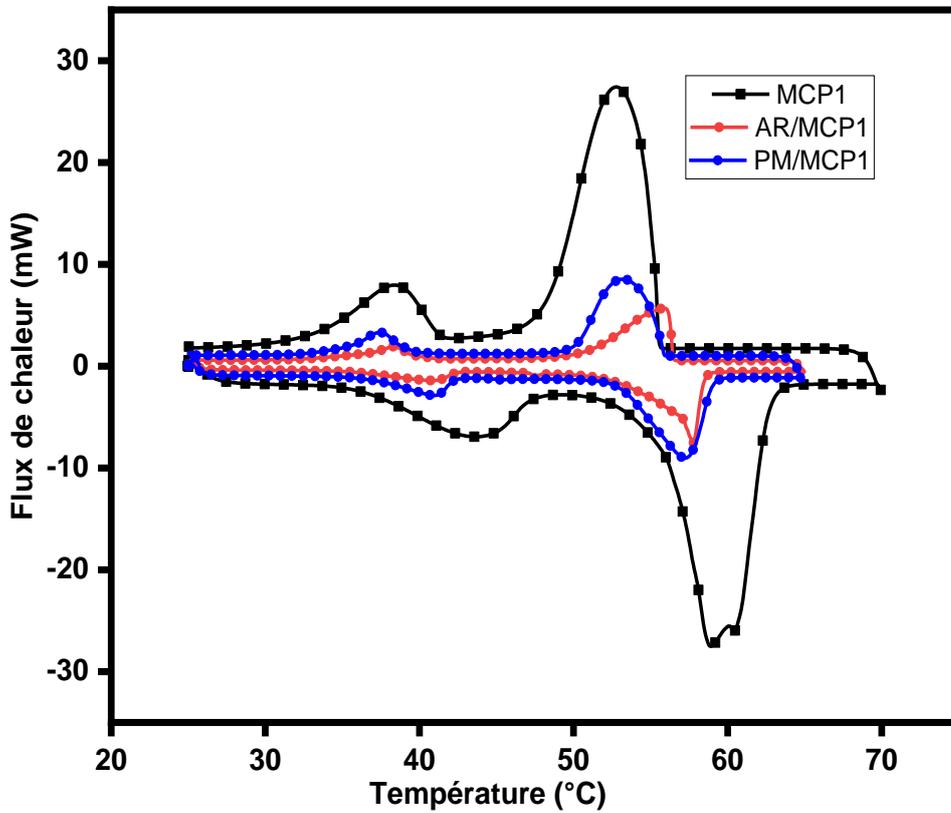


Figure IV-19 : Courbe DSC de la paraffine MCP1, (a) Ar/MCP1 et (b) PM/MCP1

Tableau IV-4 : Résultat DSC de la paraffine et les composites à forme stabilisés des compositesMCP.

Tableau IV-5a : Cycle endothermique (fusion)

Echantillons	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T _d (°C)	T _{pic} (°C)	T _f (°C)	Chaleur Latente (J.g ⁻¹)	T _d (°C)	T _{pic} (°C)	T _f (°C)	Chaleur Latente (J.g ⁻¹)
Paraffine	36.42	43.48	47.30	39.77	55.86	58.94	59.17	164.86
BE/MCP1	37.40	40.86	41.85	9.19	52.56	56.98	57.90	48.47
BR/MCP1	37.12	41.12	43.93	9.96	53.14	57.64	60.32	41.74
PE/MCP1	36.47	40.41	42.20	23.94	52.96	56.61	57.87	108.39
PM/MCP1	36.67	40.92	42.25	6.81	52.79	57.19	59.19	33.44
Ar/MCP1	35.79	40.26	42.56	8.59	52.23	56.82	58.37	43.88
PV/MCP1	36.72	41.18	44.08	7.17	53.37	57.10	59.80	29.68

Tableau IV-4b : Cycle exothermique (solidification)

	Cycle exothermique (solidification)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T _d (°C)	T _{pic} (°C)	T _f (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T _d (°C)	T _{pic} (°C)	T _f (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
Paraffine	41.29	38.38	33.39	34.48	55.61	52.77	48.23	164.76
BE/MCP1	39.67	38.25	36.53	9.99	55.20	54.41	51.68	47.91
BR/MCP1	40.02	36.93	33.43	9.93	55.60	52.18	48.57	42.39
PE/MCP1	40.13	38.25	38.15	25.98	56.15	55.75	51.58	108.91
MR/MCP1	39.27	37.39	35.06	7.06	55.89	53.19	50.14	33.49
Ar/MCP1	39.90	38.08	35.22	8.69	56.35	55.00	50.26	43.40
VR/MCP1	40.36	37.18	33.27	7.08	55.55	52.96	48.76	30.33

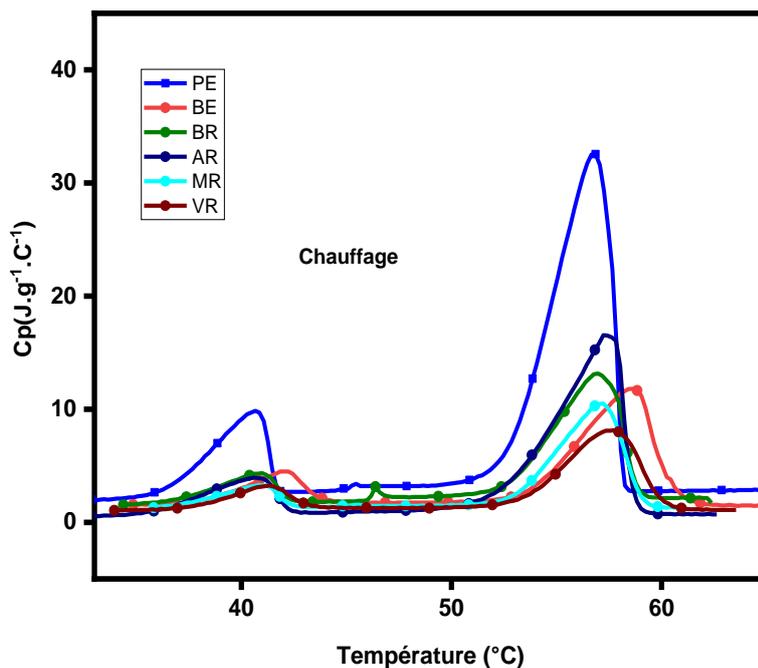


Figure IV-20 : Capacité calorifique massique des composites MCP1 en chauffage à 2 °C/min

➤ Mesures de la capacité calorifique massique (C)

La variation de la capacité calorifique massique (C) des composites est étudiée selon la procédure décrite dans la partie III.3.4. La Figure IV.20 présente la capacité calorifique massique des composites MCP1 avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min. L’analyse des pics est présentée dans le tableau IV-5. Les valeurs de C ne peuvent être prises qu’en dehors des pics. Les valeurs de la capacité calorifique massique (C) des composites étudiés à l’état solide C_s sont inférieures à celles obtenues à l’état liquide C.

Tableau IV-6 : Capacité thermique liquide et solide de composites MCP1.

Echantillons	Capacité thermique massique C (J.g ⁻¹ . °C ⁻¹)	
	Solide (T= 33 °C) : C_s	Liquide (T=60 °C) : C_l
BE/MCP1	1592.54	1646.47
BR/MCP1	1564.79	2130.17
PE/MCP1	2009.30	2820.75
PM/MCP1	1308.54	1361.22
Ar/MCP1	661.00	754.20
PV/MCP1	1133.36	1216.50

IV.5.1.2. Les MCPs à basse température (Acides gras) : MCP21, MCP24 et MCP29

Tous les échantillons MCPs et composites MCPs sont soigneusement pesés puis introduits dans la cellule de mesure. L'enregistrement étant réalisé entre 10 °C et 35 °C. La programmation en température est strictement analogue pour toutes les analyses calorimétriques des acides gras et les composites associés. Afin d'éliminer l'historique thermique des échantillons, chaque échantillon a suivi trois cycles de programmation ci-dessous et les résultats du troisième cycle sont exploités pour analyse DSC :

- Un palier isotherme à la température basse (10 °C) pendant 10 minutes,
- Une montée en température (chauffage) à une vitesse bien déterminée jusqu'à 35 °C,
- Une descente en température (refroidissement) à une vitesse analogue à celle utilisée en mode de chauffage jusqu'à 10 °C,
- Un palier isotherme à la température basse (10 °C) pendant 10 minutes.

IV.5.1.2.a) Les acides gras : MCP21, MCP24 et MCP29

➤ Chaleur latente et température de changement de phase

Les thermogrammes des acides gras utilisés dans cette partie sont représentés sur la Figure IV-21 (a, b et c). Différents tests à différentes vitesses sont effectués pour voir l'influence de la vitesse sur les propriétés thermiques des MCPs.

La Figure IV-21 présente l'étude DSC des acides gras lors de la fusion à différentes vitesses. On remarque sur cette figure que la largeur du pic de la courbe DSC diminue à mesure que la vitesse de chauffage diminue. Travailler à des faibles vitesses pourrait entraîner une valeur de flux de chaleur inférieure au seuil de détection, qui peut être détecté par le bruit présent dans l'expérience. De plus, la température du maximum et la largeur des pics augmentent avec la vitesse de chauffe. Cela est dû à l'inertie thermique de l'échantillon [125].

D'après le tableau IV-6, on constate que le MCP21, MCP24 et MCP29 possèdent des valeurs d'enthalpie quasi similaires, à différentes vitesses de cycle. Les systèmes ont besoin de plus d'énergie pour les transitions de phase.

Les températures de début de fusion ne sont pas assez influencées par le changement de vitesse de chauffage, contrairement à la température du pic de fusion qui augmente avec la vitesse de chauffe. En général, avec l'augmentation de la vitesse de chauffage/refroidissement, la plage de changement de phase est plus étalée.

Pour les enthalpies de fusion et de cristallisation, la variation de la vitesse n'entraîne que de faibles différences entre les enthalpies de fusion/cristallisation mesurées.

Ces trois acides gras présentent une très faible surfusion car la différence entre ses températures de début de fusion et de congélation est de 1.35 °C pour MCP21, de 2.51 °C pour MCP24 et de 1.18 °C pour MCP29 (pour un test à 1 °C/min).

D'après les résultats de la DSC, les MCPs présentent des enthalpies de changement de phase presque égales. Cependant, tous les matériaux étudiés se sont révélés être des candidats appropriés pour une application dans les systèmes de stockage par chaleur latente dans le bâtiment.

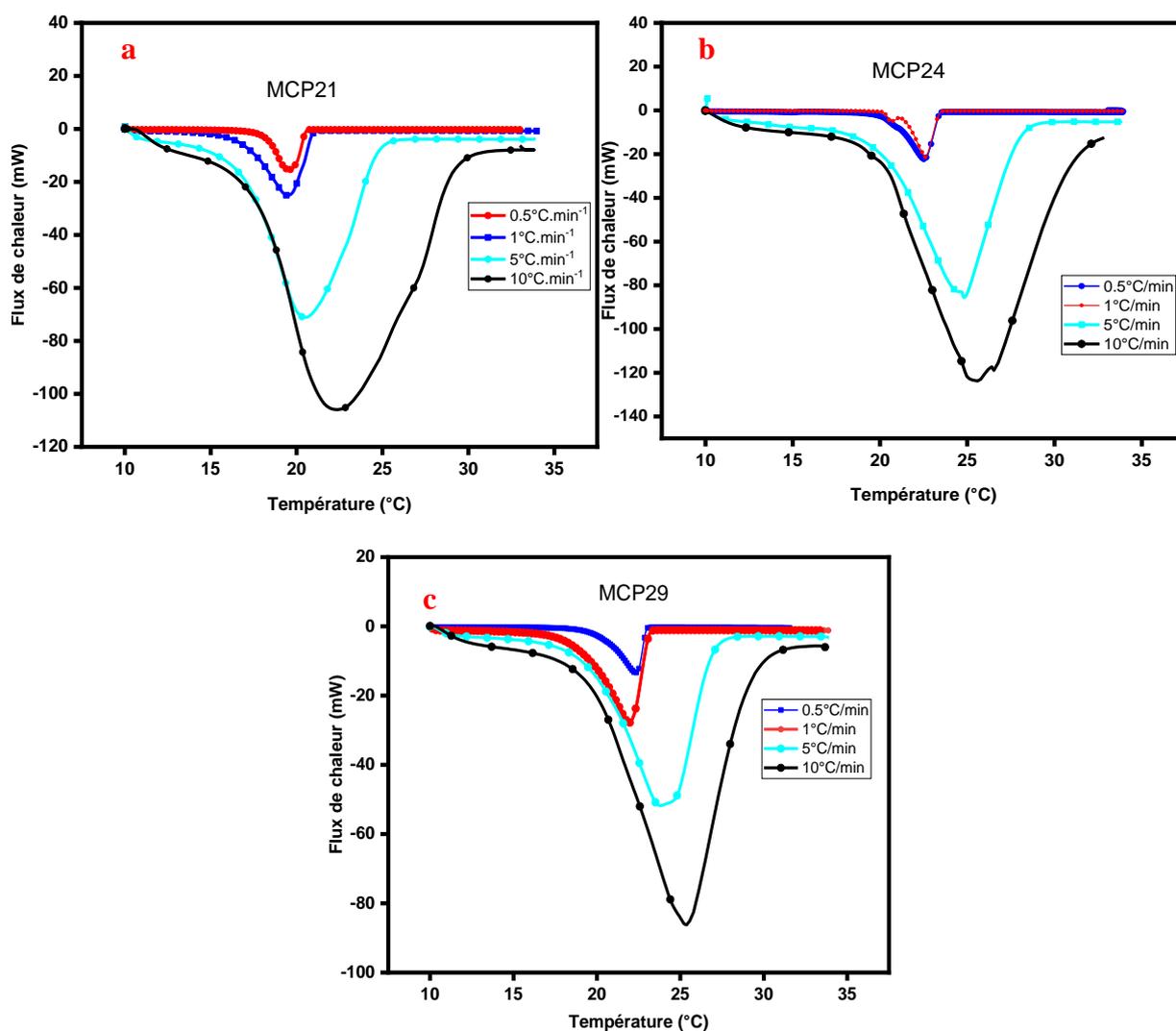


Figure IV-21 : Etude DSC des acides gras à différentes vitesses de chauffe.

Tableau IV-7 : Propriétés thermiques des acides gras à différentes vitesses de chauffe.

Evaluation de la chaleur latente pour le MCP21						
Vitesse de cyclage (°C/min)	Fusion			Cristallisation		
	T_d (°C)	T_{pic} (°C)	Chaleur latente (J.g⁻¹)	T_d (°C)	T_{pic} (°C)	Chaleur latente (J.g⁻¹)
V₁ = 0.5	16.96	19.46	190.84	17.45	16.54	190.72
V₂ = 1	16.78	19.42	191,35	18.13	16.13	191.81
V₃ = 5	16.50	20.45	196.69	16.36	13.95	196.36
V₄ = 10	16.64	21.39	196.82	16.29	13.05	195.96
Evaluation de la chaleur latente pour le MCP24						
V₁ = 0.5	20.58	22.53	183.50	18.93	18.10	183.95
V₂ = 1	21.33	22.60	186.99	18.82	18.44	184.64
V₃ = 5	19.61	24.81	186.99	18.39	15.56	183.52
V₄ = 10	19.55	25.43	188.30	17.99	13.45	188.82
Evaluation de la chaleur latente pour le MCP29						
V₁ = 0.5	20.21	22.34	196.73	18.66	17.85	194.99
V₂ = 1	18.93	22.00	197.90	17.75	16.95	195.06
V₃ = 5	19.39	23.82	197.90	18.05	15.08	196.89
V₄ = 10	19.15	25.28	201.40	17.63	13.45	197.62

IV.5.1.2.b) Composites acides gras et perlite expansée

➤ Chaleur latente et température de changement de phase

La Figure IV-22 présente les propriétés thermiques des composites à acides gras avec une vitesse de balayage de 1 °C/min.

La figure IV-22 (a) montre les propriétés thermiques du composite PE/MCP21. Les températures 18.34 °C et 17.39 °C sont respectivement les températures de fusion et de solidification, tandis que les chaleurs latentes de fusion et de solidification sont respectivement de 106.35 J/g et 106.17 J/g. La figure IV-22 (b) montre les propriétés thermiques du composite PE/MCP24. Les températures de fusion et de congélation sont respectivement de 17.24 °C et 17.74 °C ; les valeurs des chaleurs latentes de fusion et de solidification sont respectivement de 96.08 J/g et de 96.26 J/g. Les propriétés thermiques du composites PE/MCP29 sont illustrées dans la figure IV-22 (c) et dans le tableau IV-7. Les températures et les chaleurs latentes de

fusion et de solidification de ce composite sont respectivement de 19,24 °C et 18,57 °C, 86,93 J/g et 86,56 J/g.

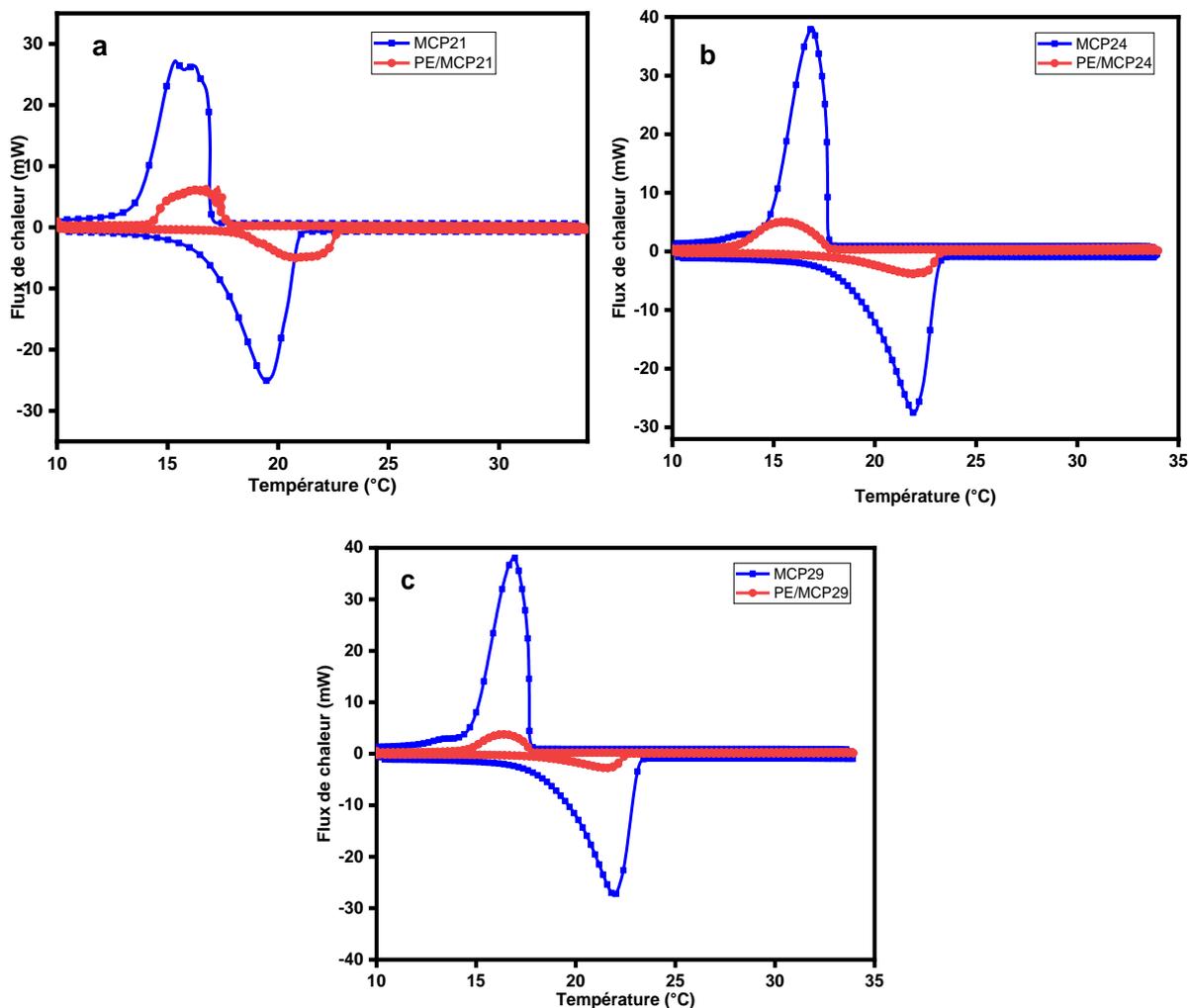


Figure IV-22 : Courbe DSC des composites MCP, (a) PE/MCP21, (c) PE/MCP24, (c) PE/MCP29

D'après les résultats de la DSC, nous pouvons remarquer que la chaleur latente de trois acides gras est passée à des valeurs inférieures après leur incorporation dans la matrice, tandis que leurs points de fusion et de solidification sont relativement constants. Parmi ces trois échantillons de composites, le composite PE/MCP21 présente les meilleures caractéristiques de stockage d'énergie thermique, car il possède une chaleur latente élevée. Malgré la diminution de la chaleur latente des autres composites MCP (PE/MCP24 et PE/MCP29), leurs propriétés thermiques restent encore acceptables pour des applications de stockage thermique dans les enveloppes du bâtiment.

Tableau IV-8 : Propriétés thermiques par DSC des composites d'acides gras

Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP21 (1 °C/min)						
Echantillon	Fusion			Cristalisation		
	T_d (°C)	T_{pic} (°C)	Chaleur latente (J.g⁻¹)	T_d (°C)	T_{pic} (°C)	Chaleur latente (J.g⁻¹)
MCP21	16.78	19.42	191,35	18.13	16.13	191.81
COMP21	18.34	20.85	106.35	17.39	17.29	106.17
Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP24 (1 °C/min)						
MCP24	18.93	22.00	197.90	17.75	16.95	195.06
COMP24	18.33	21.89	96.08	18.47	15.50	96.26
Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP29 (1 °C/min)						
MCP29	20.21	22.34	196.73	18.66	17.85	194.99
COMP29	19.24	22.11	86.93	18.57	17.19	86.56

IV.5.2. Analyse de la conductivité thermique

Dans cette partie, la conductivité thermique des MCPs utilisés (Paraffine et acides gras), composites MCP et composites MCP avec graphite expansé sont déterminées par la méthode de Hot Disk.

IV.5.2.1. La paraffine et les composites à base de paraffine

Les résultats de l'analyse de la conductivité thermique de la paraffine et des six composites préparés à base de la paraffine avec différentes fractions massiques du graphite expansé (0, 4, 7 et 10 %) à la température du laboratoire (25 °C) sont présentés dans le tableau IV-8.

D'après ce tableau, la conductivité thermique de la paraffine pure est de 0,1716 W/(m.K) et les conductivités thermiques des composites à base de la bentonite, de l'argile expansée, de la perlite expansée, de la poudre de marbre, de la poudre de verre et de la brique rouge broyée sont respectivement de 0.20, 0.38, 0.26, 0.204, 0.41, 0.61 et 0.37 W/(m.K).

Lorsque la fraction massique du graphite expansé GE est de 10%, la conductivité thermique des composites à base de la bentonite, de l'argile expansée, de la perlite expansée, de la poudre de marbre, de la poudre de verre et de la brique rouge broyée sont respectivement de 0.53, 0.55, 0.34, 0.72, 1.07 et 0.58 W/(m.K). On remarque aussi que le composite PE/MCP1 présente

une conductivité thermique faible par rapport aux autres composites ; cela est dû à la perlite qui a une très faible conductivité thermique (0.05 W/m.K) en plus de celle de la paraffine qui est faible. Cependant, le composite PV/MCP1 présente une conductivité relativement importante par rapport aux autres composites car la conductivité thermique du verre est de 0.6 W/m.K.

L'ajout de graphite expansé améliore considérablement la conductivité thermique des composites ; ce qui améliore de façon significative la cinétique de charge et de décharge thermique.

Tableau IV-9 : Conductivité thermique du MCP1 et des composites MCP1 avec le graphite expansé

Echantillons	Conductivité thermique (W/m.K)			
	0%	4%	7%	10%
Fraction massique GE				
MCP1	0,17	X	X	X
BE/MCP1	0.38	0.41	0.46	0.53
Ar/MCP1	0.26	0.35	0.48	0.55
PE/MCP1	0.204	0.23	0.25	0.34
PM/MCP1	0.41	0.53	0.65	0.72
PV/MCP1	0.61	0.71	0.89	1.07
BR/MCP1	0.37	0.42	0.47	0.58

IV.5.2.2. Acides gras et composites perlite expansée

Les résultats de l'analyse de la conductivité thermique des acides gras et des trois composites préparés à base de la perlite avec différentes fractions massiques (0, 4, 7 et 10 %) à la température du laboratoire (26 °C) sont présentés dans le tableau IV-9.

La conductivité thermique est une caractéristique importante d'un MCP. Elle détermine sa charge calorifique et ses taux de décharge. D'après le tableau IV-9, la conductivité thermique des composites MCP augmente avec la fraction massique du graphite expansé. La conductivité thermique du composite PE/MCP24/EG (10%) est de 0.425 W/m.K, ce qui représente plus de 130 % de celle du composite sans graphite. La conductivité thermique du composite PE/MCP29/EG (10 %) est améliorée d'environ 142 % par rapport à celle du composite sans graphite. Cependant, celle du composites PE/MCP21/EG(10 %) est considérablement améliorée (0.463 W/m.K), soit 190 % par rapport à celle du composite PE/MCP (0.243 W/m.K).

L'augmentation remarquable de la conductivité thermique provient de la présence du graphite expansé dans la matrice du composite. D'après ces résultats, l'incorporation du graphite expansé dans les composites MCP pourrait effectivement jouer un rôle important dans l'amélioration de la conductivité thermique.

Tableau IV-10 : Comparaison de composites à base d'acides gras avec différentes fractions massiques du graphite expansé

Echantillons	Conductivité thermique (W/m.K)			
	0 %	4 %	7 %	10 %
Fraction massique GE				
PE/MCP21	0.243	0.305	0.347	0.463
PE/MCP24	0.323	0.353	0.405	0.425
PE/MCP29	0.471	0.515	0.628	0.667

D'après le tableau IV-10, la température de fusion des composites MCP avec graphite est quasiment supérieure à celle du composite sans graphite. Ce phénomène peut être expliqué par une forte interaction physique entre les acides gras et le graphite expansé. Pour une forte interaction entre les matériaux à changement de phase et les matériaux poreux, le point de fusion augmente, tandis qu'une interaction faible conduit à une diminution de la température de changement de phase [126].

La chaleur latente diminue avec l'augmentation de la fraction massique dans le composite MCP. De plus, la température de fusion des composites MCP avec graphite reste inférieure à celle des composites MCP sans graphite.

Tableau IV-11 : Propriétés thermiques de changement de phase des composites MCP avec différentes fractions massiques du graphite expansé

Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP21 avec graphite expansé (1 °C/min)				
Echantillon	Fusion		Cristalisation	
	T _d (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T _d (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
MCP21	16.78	191,35	18.13	191.81
COMP21	18.34	106.35	17.39	106.17
COMP21/EG (4 %)	18.34	102.91	18.65	102.68
COMP21/EG (7 %)	18.41	96.36	18.67	96.09
COMP21/EG (10 %)	17.40	93.50	18.27	93.04
Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP24 avec graphite expansé (1°C/min)				
MCP24	18.93	197.90	17.75	195.06
COMP24	18.33	96.08	18.47	96.26
COMP24/EG (4 %)	18.68	95.48	19.13	95.41
COMP24/EG (7 %)	21.13	93.41	19.86	93.14
COMP24/EG (10 %)	20.70	93.01	19.53	93.07
Evaluation de la chaleur latente pour le composite MCP29 avec graphite expansé (1°C/min)				
MCP29	18.93	197.90	17.75	195.06
COMP29	19.24	86.93	18.57	86.56
COMP29/EG (4 %)	20.25	85.41	18.74	85.77
COMP29/EG (7 %)	20.41	84.70	18.65	84.34
COMP29/EG (10 %)	20.35	84.61	18.64	84.08

IV.5.3. Fiabilité thermique des composites MCP

La stabilité est un indicateur important de performance d'un matériau composite MCP. Cette propriété démontre les changements probables de ses propriétés après plusieurs cycles de fusion/solidification à long terme. Les résultats du test de vieillissement thermique des composites MCP sont présentés dans le tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Propriétés thermiques des composites préparés avant et après traitement thermique

Echantillons	Cycle thermique	Fusion		Cristalisation	
		T _d (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)	T _d (°C)	Chaleur latente (J.g ⁻¹)
PE/MCP21	0	18.34	106.35	17.39	106.17
	100	18.10	102.91	18.65	102.65
PE/MCP24	0	18.33	96.08	18.47	96.26
	100	18.53	95.34	19.64	96.13
PE/MCP29	0	19.24	86.93	18.57	86.56
	100	18.70	85.27	18.11	86.79

Les résultats DSC du composite avant et après 100 cycles sont présentés dans la figure IV-23 (a, b et c).

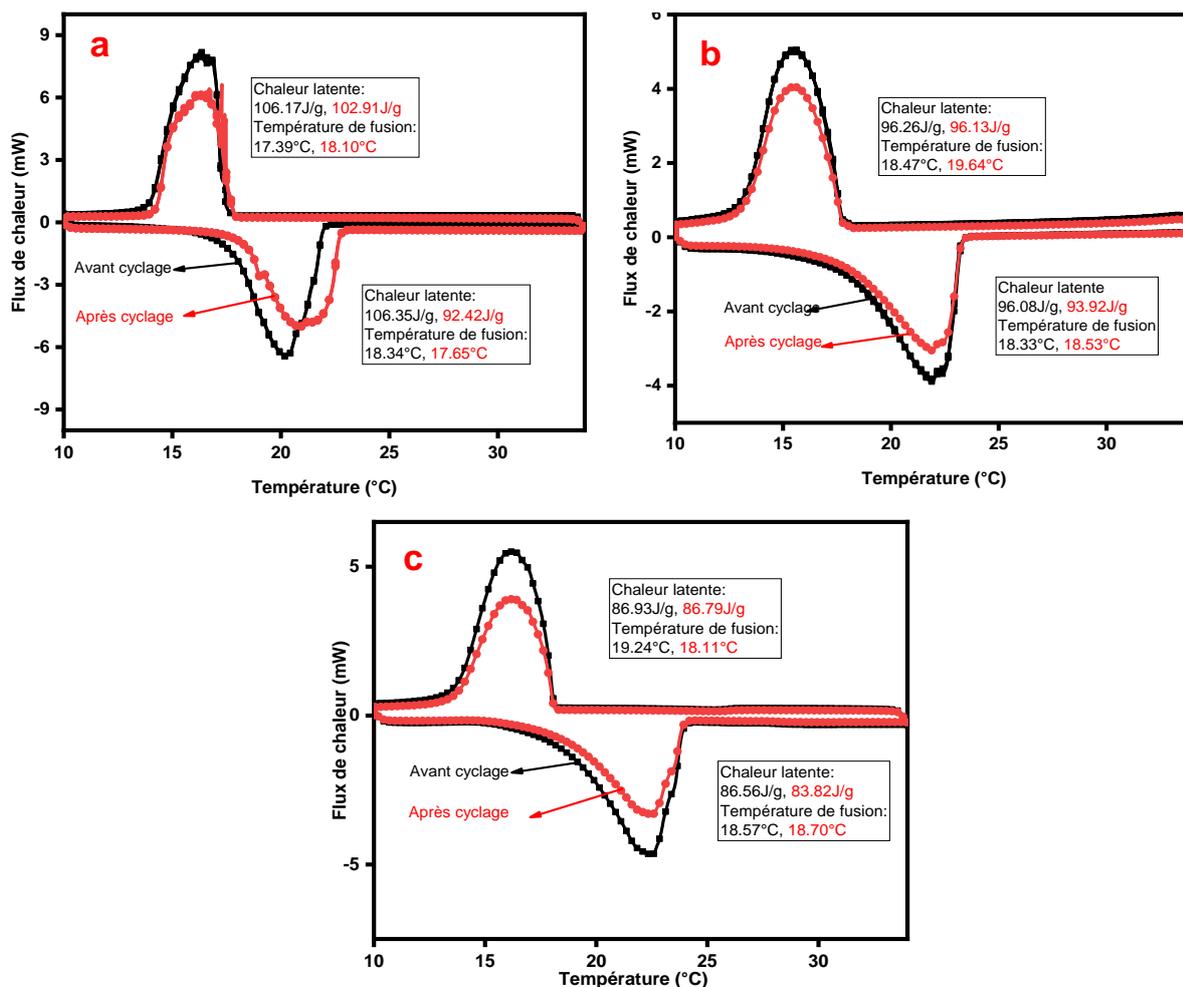


Figure IV-23 : Courbes DSC des composites avant et après traitement thermique.

D'après les résultats de la DSC, les variations des températures de fusion et de de solidification des composites après traitement thermique sont respectivement de : $-0,24\text{ °C}$ et de $+ 1,08\text{ °C}$ pour le composite PE/MCP21, de $+ 0.2\text{ °C}$ et 1.17 °C pour le composite PE/MCP24 et de $- 0.54\text{ °C}$ et de $- 0.4\text{ °C}$ pour le composite PE/MCP29. La variation d'enthalpie de fusion et de solidification après traitement thermique est respectivement de : $- 3.44\text{ J/g}$ et de $- 3.52\text{ J/g}$ pour le composite PE/MCP21, de $- 0.74\text{ J/g}$ et de $- 0.13\text{ J/g}$ pour composite PE/MCP24 et de $- 1.56\text{ J/g}$ et de $- 0.23\text{ J/g}$ pour composite PE/MCP24.

Ces modifications de propriétés après traitement thermique (100 cycles) sont acceptables pour des applications de stockage d'énergie thermique.

La figure IV-24 (a, b et c) montre la comparaison des spectres FT-IR des composites avant et après le traitement thermique. En comparant le spectre les uns aux autres, on peut constater qu'il n'y a pas de changement détecté dans les nombres des bandes caractéristiques principales des composites MCP à 100 cycles thermiques. Les composites MCP préparés présentent une bonne stabilité chimique.

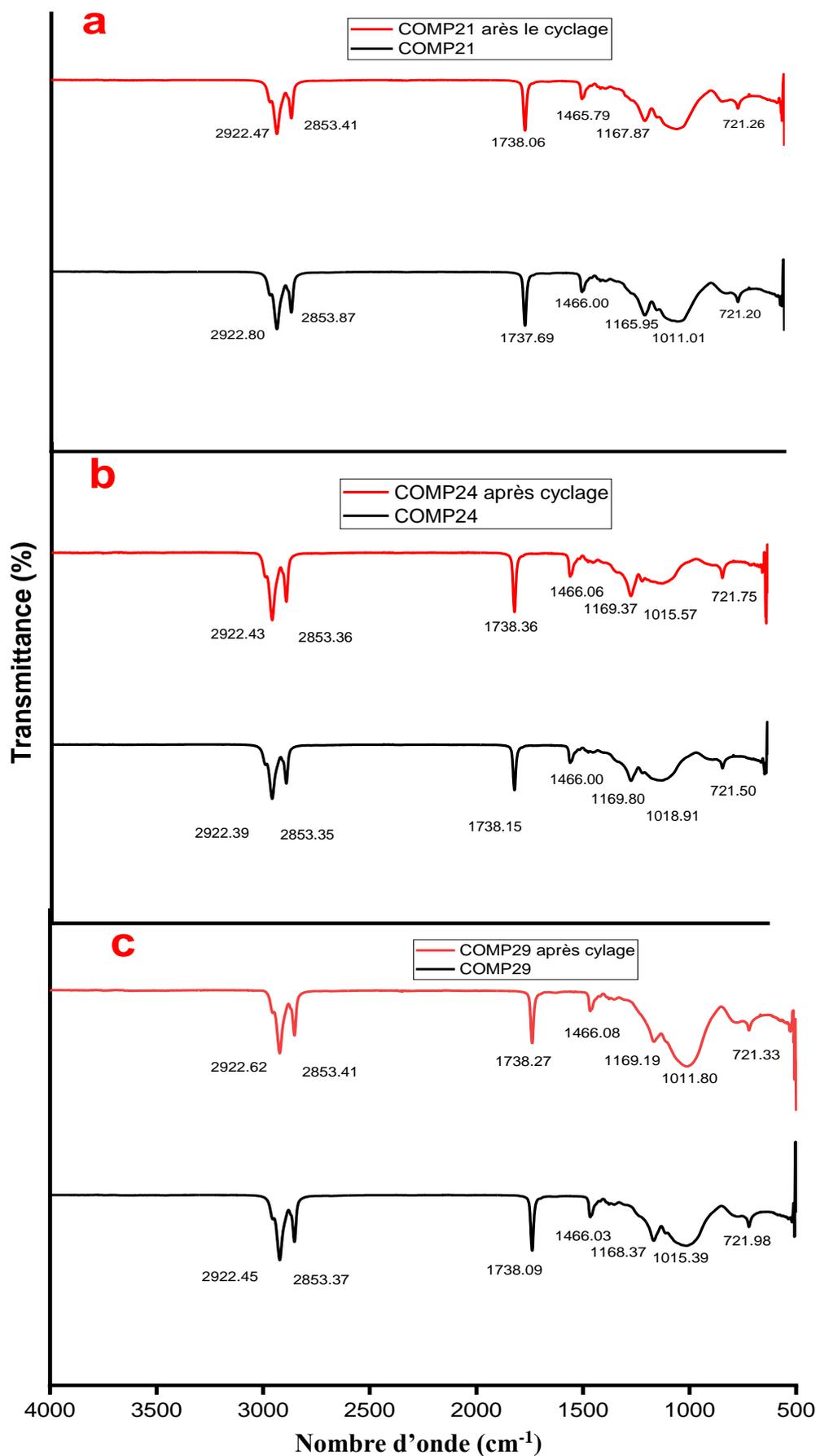


Figure IV-24 : courbes FT-IR des composites préparés avant et après le traitement thermique.

Les résultats ainsi obtenus par la DSC et la FT-IR montrent que ces composites ont une bonne fiabilité thermique pour des applications de stockage d'énergie thermique dans le bâtiment.

IV.6. Test de performance thermique du mur stockeur

Pour étudier l'influence au cours du temps de l'incorporation d'un MCP dans les matériaux de construction du bâtiment, nous avons réalisé et expérimenté un prototype de mur stockeur composé comme suit : une plaque de composite MCP à basse température enrobée d'une feuille d'aluminium très fine pour éviter toute fuite de MCP lors de sa fusion. Cette plaque a pour dimensions de 0.25 X 0.25 m et de 0.01m d'épaisseur. Elle a été insérée entre deux plaques de plâtre BA13. Ces trois couches sont assemblées et maintenues à l'aide d'un cadre rigide en bois.

Pour les mesures de température sur les différentes surfaces des plaques, des thermocouples sont positionnés et collés au centre de chaque plaque. La disposition de ces derniers est illustrée dans la figure III-24.

IV.6.1. Profil de température du mur témoin (trois plaques de BA13)

Afin de pouvoir faire une comparaison, nous avons également un mur témoin composé de trois plaques de BA13 collées les unes sur les autres. Le protocole expérimental de cette expérience consiste à allumer et éteindre la lampe et de suivre les variations de température et de flux dans le mur.

L'expérience consiste à mettre en marche puis à éteindre une lampe infrarouge (une lampe de lumière blanche de 75 W) qui envoie un flux de chaleur sur la face interne du mur et de suivre les variations de la température et du flux sur chaque une des faces du mur témoin et du mur chargé de MCP

Le mur de référence servant de témoin est étudié en premier lieu. Par la suite, le mur chargé de MCP est expérimenté pour suivre l'effet inertiel de la plaque MCP dans le mur.

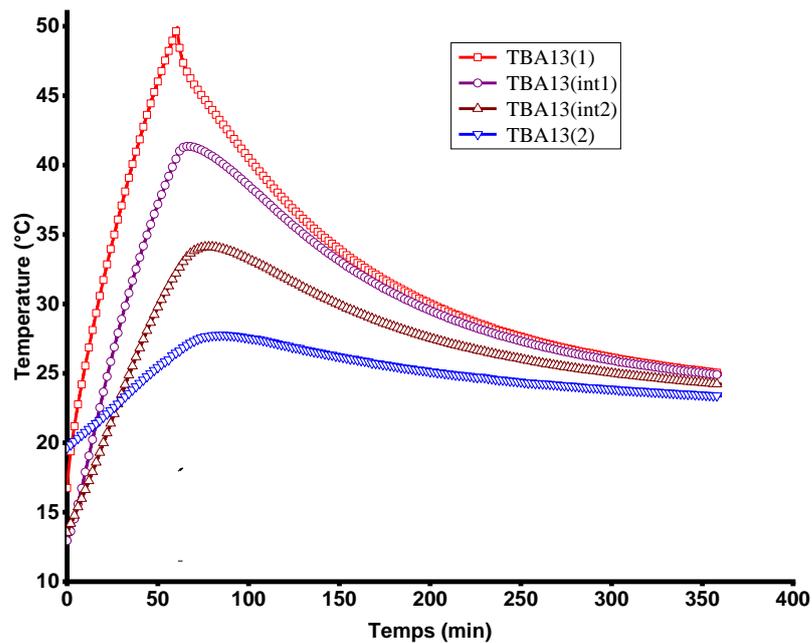


Figure IV-25: Profil de température du mur témoin de l'extérieur vers l'intérieur

Sur le graphe IV-25 ci-dessus, nous avons représenté l'évolution de la température du mur témoin en allant de l'intérieur vers l'extérieur. Cette représentation graphique, montre un profil de température tout à fait cohérent, car on observe une croissance des courbes de températures. En effet, la plaque de BA13 recevant directement le rayonnement incident aura tendance à s'échauffer plus que les autres couches. Les résultats expérimentaux montrent une légère différence de température entre les surfaces extérieure et intérieure de la plaque de placoplatre ; cela est dû à l'inertie thermique moyenne des plaques de BA13.

Après l'arrêt de la source de rayonnement, on assiste à une baisse de température de chaque face qui se stabilise au bout de 350 min.

IV.6.2. Profil de température du mur à composite MCP

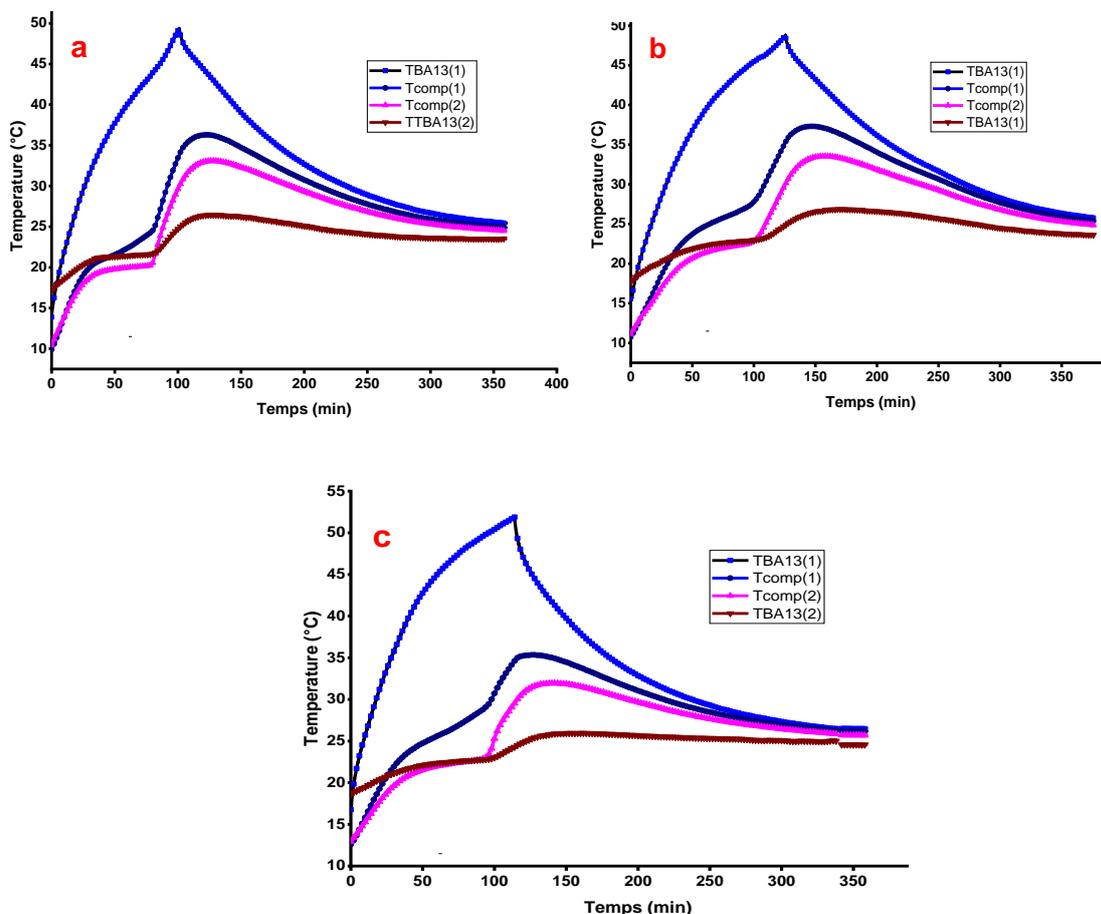


Figure IV-26 : Profil de température du e mur avec une couche de composite a) MCP21, b)MCP24 et c)MCP29 allant de l'intérieur vers l'extérieur.

➤ **Analyse des profils de température dans le mur stockeur**

Pour mieux comprendre les mécanismes qui rentrent en jeu dans chacune des couches, l'évolution temporelle de la température est présentée sur la Figure IV-26. Tous les profils de température suivent à peu près la même évolution mais de manière décalée dans le temps sauf celui de la BA13(1). En effet, la plaque de BA13 (1) recevant directement le rayonnement a tendance à s'échauffer plus que les autres composants des trois murs stockeurs.

Sur la séquence expérimentale proposée, une température maximale la plaque du BA13 (1) atteinte est de l'ordre de 65 °C pour le mur stockeur contenant le composite MCP29. Généralement, les températures de face extérieure sont inférieures à cette température.

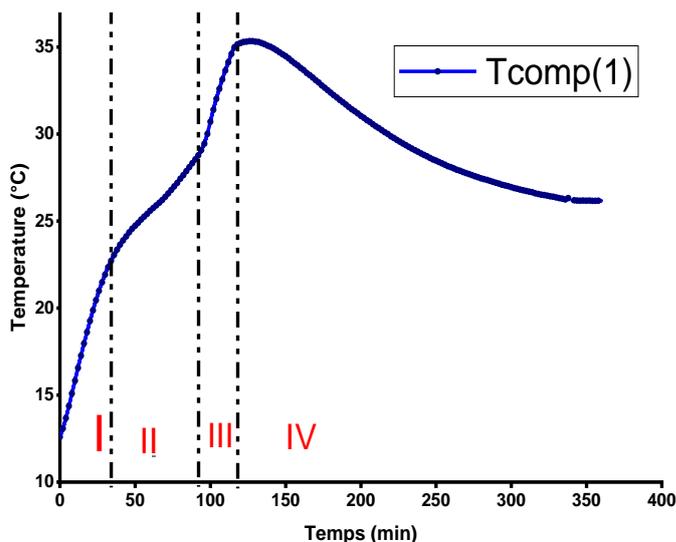


Figure IV-27 : Evolution temporelle de la température interface 1 du composite MCP29

En tout début d'éclairage, la température augmente assez rapidement. Cette augmentation correspond au transfert sensible essentiellement conductif entre la couche BA13(1) et la couche de composite MCP. Cette première évolution correspond à un chauffage du composite solide. Etant donné qu'il y a un fort gradient de température entre la BA13(1) et le point de fusion du MCP dans le composite, il s'en suit une forte élévation de la température (étape I schématisée dans Figure IV-27).

Dès que la température atteint le point de fusion, le composite MCP change de phase. La courbe de température subit alors une inflexion puis une phase de stabilisation qui diffère pour chaque composite MCP (étape II schématisée dans la figure IV-27). Pour les autres surfaces loin de l'influence de flux thermique incident, la phase de stabilisation dure plus que la première face. Cette partie correspond à la phase du stockage latent du composite.

Une fois tout le MCP fondu, on assiste à une montée rapide de la température qui correspond à un transfert de chaleur sensible entre la couche de BA13(1) et le MCP en phase liquide (étape III schématisée dans Figure IV-27).

Après arrêt de la lampe, la température du composite MCP diminue assez rapidement. Cette première évolution correspond à un refroidissement du liquide du composite (étape IV schématisée dans Figure IV-27).

La phase de déstockage n'est pas observée sur les profils de température, cela est dû à la difficulté de réaliser un environnement plus froid ($T=10^{\circ}\text{C}$) dans le laboratoire avec une température ambiante qui avoisine 20°C durant l'année.

La Figure IV-266 présente l'évolution des températures au sein de trois composites MCP relevées en chaque point de mesure. On peut observer que les évolutions de température de trois composites ont un profil similaire. Elles se différencient essentiellement par les vitesses de montée en température.

On peut remarquer qu'au niveau de la BA13(2), l'évolution des températures diffère sensiblement de celle de la courbe de la BA13(1). Lorsqu'un MCP subit un changement d'état, la différence de température devient quasi-constante entre le composite MCP et la BA13(2). La plaque de la BA13(2) s'échauffe mais moins rapidement. C'est pourquoi sur les courbes de la BA13(2) (Fig IV-27), on peut observer une inflexion de ses courbes de températures dans les trois essais. Ceci traduit l'apport du composite MCP dans le mur stockeur.

Dans ce qui suit, nous étudions les différences de température entre les couches des murs stockeurs réalisés. Les notations utilisées dans les légendes sont :

- $\text{Diff}_{\text{BA13(1)BA13(2)}}$: Différence de température entre la BA13(1) et celles du la BA13(2).
- $\text{diff}_{\text{comp1BA13}}$: Différence de température entre interface 1 du composite MCP et celles du la BA13(2).
- $\text{diff}_{\text{comp2BA13}}$: Différence de température entre interface 2 du composite MCP et celles du la BA13(2).
- $\text{Diff}_{\text{comp12}}$: Différence de température entre les deux interfaces 1 et 2 du composite MCP.
- $\text{Diff}_{\text{int1BA13}}$: Différence de température entre interface 1 de la BA13 du milieu et celles du la BA13(2).
- $\text{Diff}_{\text{int2BA13}}$: Différence de température entre interface 2 de la BA13 du milieu et celles du la BA13(2).
- $\text{Diff}_{\text{int12}}$: Différence de température entre les deux interfaces 1 et 2 de la BA13 du milieu.

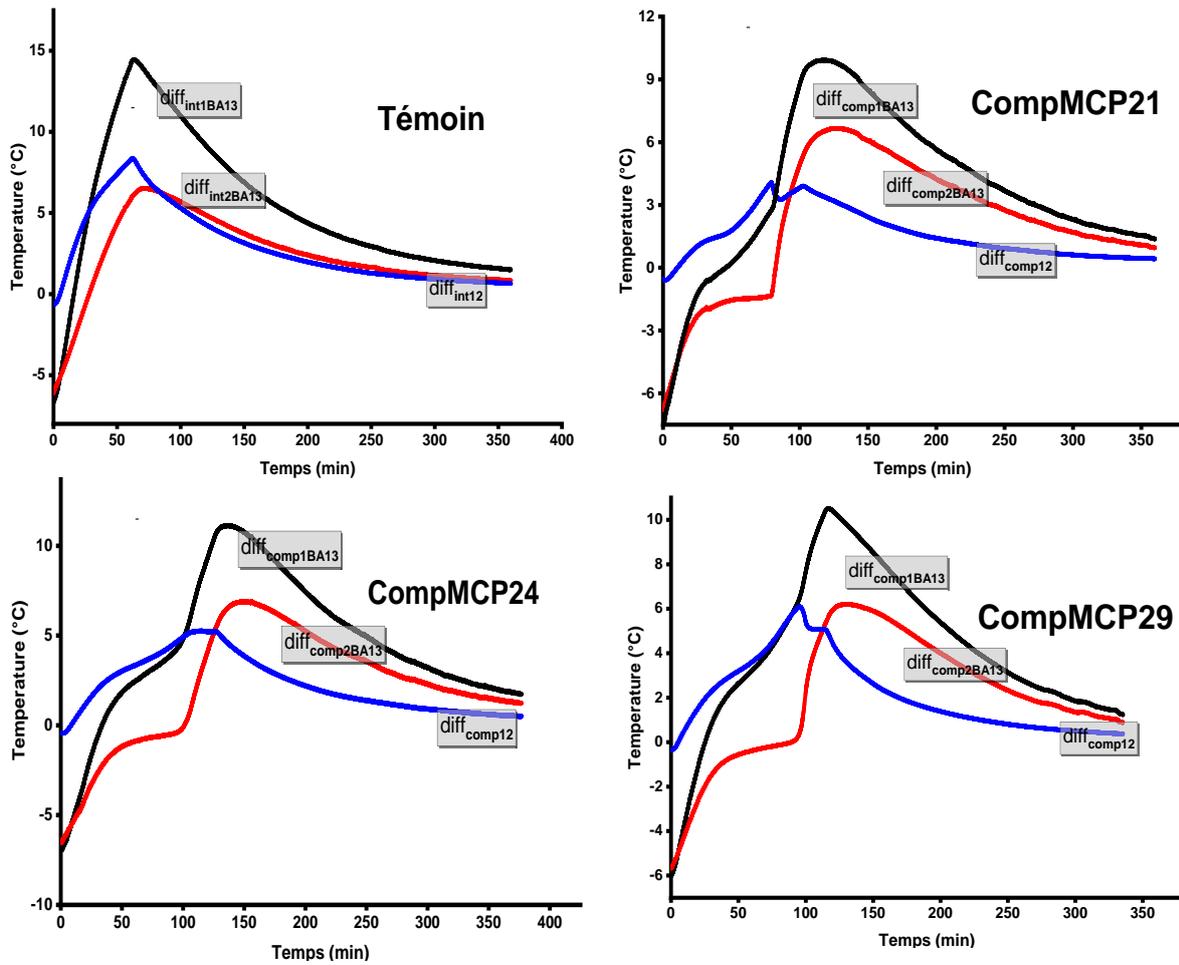


Figure IV-28 : Différence de température entre les interfaces de composites MCP et celle de la BA13(2)

Tableau IV-13 : Différence de température entre les interfaces de composites MCP, celle de la BA13(2) et celle du témoin.

		Mur témoin	Mur avec CompMCP21	Mur avec CompMCP24	Mur avec CompMCP29
Diff_{BA13(1)BA13(2)}	T(°C)	22.93	24.56	24.22	27.47
	t(min)	61.1	125.5	124.7	113.36
diff_{comp1BA13}	T(°C)	14.5	9.95	11.13	10.5
	t(min)	63.3	116.8	136.34	116.5
diff_{comp2BA13}	T(°C)	8.14	6.62	6.85	6.18
	t(min)	61.6	126.25	149.00	131.5
diff_{comp12}	T(°C)	6.5	4.00	5.29	6.08
	t(min)	71.02	85.54	103.6	95.00

Sur la figure IV-28 et le tableau IV-12, les résultats expérimentaux montrent que l'écart de température de l'interface du composite MCP et celle de la BA13(2) atteint respectivement un maximum de 9.95 °C pour le compMCP21, de 11.13 °C pour le compMCP24 et de 10.5 °C pour le compMCP29 avec un déphasage d'environ 1 heure. Contrairement au mur témoin, l'écart de température atteint 14.5 °C au bout de 63 min. L'écart moyen par rapport au mur témoin est entre 3 et 5 °C. Ces différences de températures sont essentiellement dues à la performance thermique de la plaque MCP.

Ces résultats sont fort intéressants car sans utiliser d'autres matériaux d'isolation thermique et pour une épaisseur réduite, le composite MCP permet de diminuer la température de la face intérieure. Nous pouvons déduire que les MCP permettent d'augmenter l'inertie thermique des parois qui assure à cet effet le confort thermique et l'efficacité énergétique du bâtiment. Les résultats auxquels nous avons abouti semblent satisfaisants pour l'utilisation de ces MCPs dans le bâtiment.

IV.7. Simulation numérique du comportement de la plaque MCP dans le mur

IV.7.1. Hypothèses

La température de surface des murs et des plafonds/sols contribue au confort thermique dans le bâtiment. Il est donc instructif d'étudier les performances thermiques du mur contenant des composites MCP.

Dans cette étude, un flux de chaleur est imposé sur la face intérieure de la plaque de BA13(1) et les températures sur les autres faces du mur sont mesurées et comparées à celles observées pour le mur de référence sans MCP. Cette partie présente le modèle numérique développé pour simuler le comportement thermique de la paroi soumise à un flux de chaleur.

Dans le but d'étudier le comportement du stockage de la chaleur thermique dans le mur, un modèle thermique est développé en se basant sur les hypothèses suivantes :

- le transfert de chaleur à travers le mur stockeur est unidirectionnel et purement conductif;
- les propriétés thermo-physiques des composants du mur sont considérées comme constantes, à l'exception de la chaleur spécifique du MCP au cours du processus de fusion ou de cristallisation;
- Les effets de la convection naturelle dans la masse fondue du MCP sont négligés
- les dilatations thermiques (expansion volumique) du MCP et de la BA13 ne sont pas prises en compte.

Le processus de transfert de chaleur dans le mur stockeur à 3 couches a été simulé numériquement grâce au logiciel COMSOL Multiphasics. Ce logiciel est utilisé pour créer et mailler le modèle géométrique pour résoudre l'équation de la chaleur. Le mode de transfert de chaleur par conduction a été considéré à l'intérieur des plaques de BA13 et le mode de transfert de chaleur dans un milieu poreux pour la plaque du composite MCP.

Le modèle simulé sous COMSOL est celui représenté en figure IV-29.

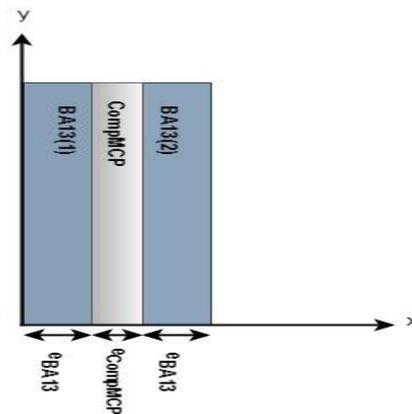


Figure IV-29 : Mur stockeur simulé sous COMSOL

Pour trouver le champ de température en tout point du matériau, il faut résoudre l'équation de la chaleur sans source de chaleur (équation IV-1). Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles qui décrit le phénomène de conduction thermique.

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda \nabla T) = 0 \quad (\text{IV.1})$$

où λ , C et ρ sont respectivement la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la densité des différents matériaux composant le mur.

Puisque la conductivité thermique reste constante dans l'échantillon et que le système est considéré isolé sur les faces latérales, l'équation de la chaleur est réduite à une équation de transfert de chaleur en 1D:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho C}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{IV.2})$$

Le composite MCP est modélisé à l'aide du module de «Transfert de chaleur dans les milieux poreux» où le MCP est incorporé dans la porosité de la matrice (ici la matrice étant la perlite expansée). La fraction volumique de la perlite expansée est définie comme θ_e et la fraction volumique du MCP est alors égale à $(1-\theta_e)$. Par conséquent, la conductivité thermique effective du composite en supposant une configuration en parallèle est donnée par :

$$\lambda_{eff} = \lambda_e \theta_e + \lambda_{mcp}(1 - \theta_e) \quad (\text{IV.3})$$

L'indice e signifie la perlite expansée.

De même pour la chaleur massique effective qui est donnée par :

$$(\rho C_p)_{eff} = \rho_e C_e \theta_e + \rho_{MCP} C_{MCP} (1 - \theta_e) \quad (IV.4)$$

Dans le code de calcul, le MCP est modélisé par l'option : «Transfert de chaleur avec changement de phase» avec β comme fraction volumique de MCP en phase 1(liquide). Par conséquent, la densité effective de MCP est égale à :

$$\rho_{mcp} = \rho_{phase1} \beta + \rho_{phase2} (1 - \beta) \quad (IV.5)$$

La conductivité thermique et la chaleur spécifique du MCP sont données par les relations suivantes :

$$\lambda_{mcp} = \lambda_{phase1} \beta + \lambda_{phase2} (1 - \beta) \quad (IV.6)$$

$$C_{mcp} = \frac{1}{\rho_{mcp}} (\rho_{phase1} C_{phase1} \beta + \rho_{phase2} C_{phase2} (1 - \beta)) + L_f \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad (IV.7)$$

Où C est la chaleur spécifique (J/kg.K), L_f est la chaleur latente de fusion (J/kg) et

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_{phase2} (1 - \beta) - \rho_{phase1} \beta}{\rho_{phase1} \beta + \rho_{phase2} (1 - \beta)} \right) \quad (IV.8)$$

IV.7.2. Les conditions aux limites imposées sur les faces intérieures et extérieures du mur

Les conditions aux limites choisies au niveau des frontières du mur sont les suivantes :

- Température initiale du bloc avant le chauffage:

$$T(x, t=0) = T_1. \text{ (valeur qui differe d'un cas de figure à un autre).}$$

- Un flux de chaleur d'une puissance variable est imposé sur la face intérieure de la BA13(1) issu des mesures expérimentales (Fig. IV-30)

- Coefficient d'échange convectif entre la paroi de la BA13 (2) et l'air extérieur :

$$\left[\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{(x)} = h(T_{BA13(2)} - T_{ext}), \text{ avec } h \text{ estimé à } 8 \text{ W/m}^2\text{.K (pour une convection libre pour}$$

l'ambiance interne calme du local) , avec $x = e1 + e2 + e3$

- Température ambiante extérieure du mur est prise égale à celle du local :

$$T_{ext} = 19 \text{ }^\circ\text{C.}$$

- Sur les faces latérales, on impose un flux nul:

$$\vec{\phi} = -\lambda \overrightarrow{grad T} = \vec{0}. \text{ (les faces laterales sont supposées thermiquement isolées)}$$

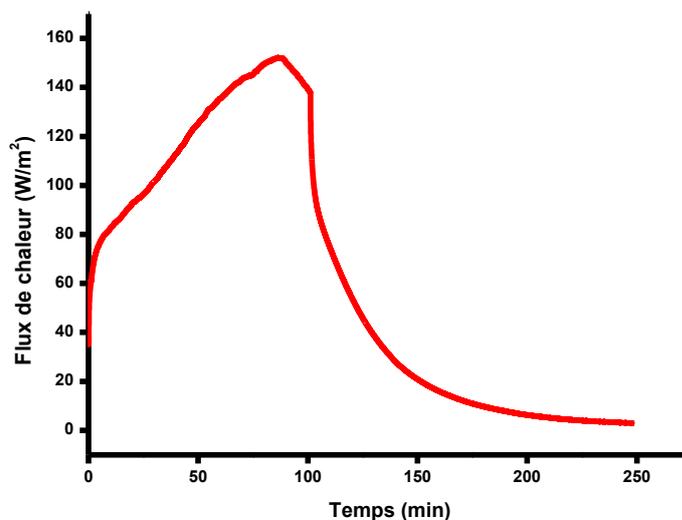


Figure IV-30: Conditions aux limites en flux de chaleur pour le composite MCF

IV.7.3. Propriétés physiques des matériaux

Les parois étudiées sont constituées :

- de plâtre pur ;
- de composites perlite expansée/ MCP21, MCP24 et MCP29 ;

Le tableau suivant donne les valeurs de la conductivité thermique (λ), de la masse volumique (ρ) et de la capacité thermique massique (C) des différents matériaux.

Les paramètres respectifs de simulation sont donnés par les tableaux ci-dessous :

Tableau IV-14 : Propriétés thermophysiques du placoplâtre.

Paramètres		
Densité : ρ	940	$kg \cdot m^{-3}$
Conductivité thermique : λ	0.16	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Capacité thermique : C	840	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

Tableau IV-15 : Propriétés thermophysiques de la perlite expansée PE

Paramètres		
Densité : ρ	85	$kg \cdot m^{-3}$
Conductivité thermique : λ	0.05	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Capacité thermique : C	900	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

Tableau IV-16 : Propriétés thermophysiques du MCP29 (Point de fusion 18.93°C)

Paramètres		
Densité : $\rho_{sol}=\rho_{liq}$	917/851	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Conductivité thermique : $\lambda_{sol}/\lambda_{liq}$	0.22/0.15	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité thermique : C_{sol}/C_{liq}	1700/2100	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Chaleur latente de fusion : L_F	197900	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
Température de fusion : T_F	18.93	°C

Tableau IV-17 : Propriétés thermophysiques du MCP24 (Point de fusion 21.3°C)

Paramètres		
Densité : $\rho_{sol} = \rho_{liq}$	930/860	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Conductivité thermique : $\lambda_{sol}/\lambda_{liq}$	0.18/0.15	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité thermique : C_{sol}/C_{liq}	1850/2050	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Chaleur latente de fusion : L_F	186990	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
Température de fusion : T_F	21.33	°C

Tableau IV-18: Propriétés thermophysiques du MCP21 (Point de fusion 16.78 °C)

Paramètres		
Densité : $\rho_{sol} = \rho_{liq}$	947/850.4	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Conductivité thermique : $\lambda_{sol}/\lambda_{liq}$	0.22/0.15	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacité thermique : C_{sol}/C_{liq}	2100/2300	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Chaleur latente de fusion : L_F	191350	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
Température de fusion : T_F	16.78	°C

L'intervalle de changement de phase ΔT est différent d'un composite à un autre. Il est déduit de la courbe DSC de chaque composite, pour garantir un changement de phase autour de la température de transition de référence.

IV.7.4. Discrétisation du domaine

La discrétisation du domaine d'étude est schématisée dans la figure IV-33. C'est un maillage triangulaire fin de 134 673 éléments qui a été proposé.

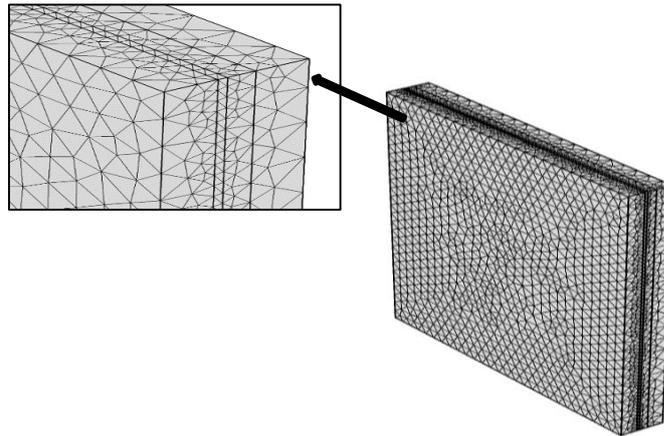


Figure IV-31 : Maillage sous COMSOL

IV.7.5. Résultats de la simulation

Les images de la Figure IV-32 présentent l'évolution du champ de température dans le mur stockeur et plus précisément le suivi de la fusion du MCP à l'intérieur de la couche de composite MCP en fonction du temps.

Il est à remarquer que le changement d'état (le palier de fusion) a bien eu lieu entre 20 °C et 29 °C, car dans cette plage de température les évolutions thermiques du MCP sont beaucoup plus lentes, prouvant ainsi que le matériau emmagasine de la chaleur latente. Au-delà de ces températures, les variations étant plus rapides et le matériau stocke de l'énergie par chaleur sensible.

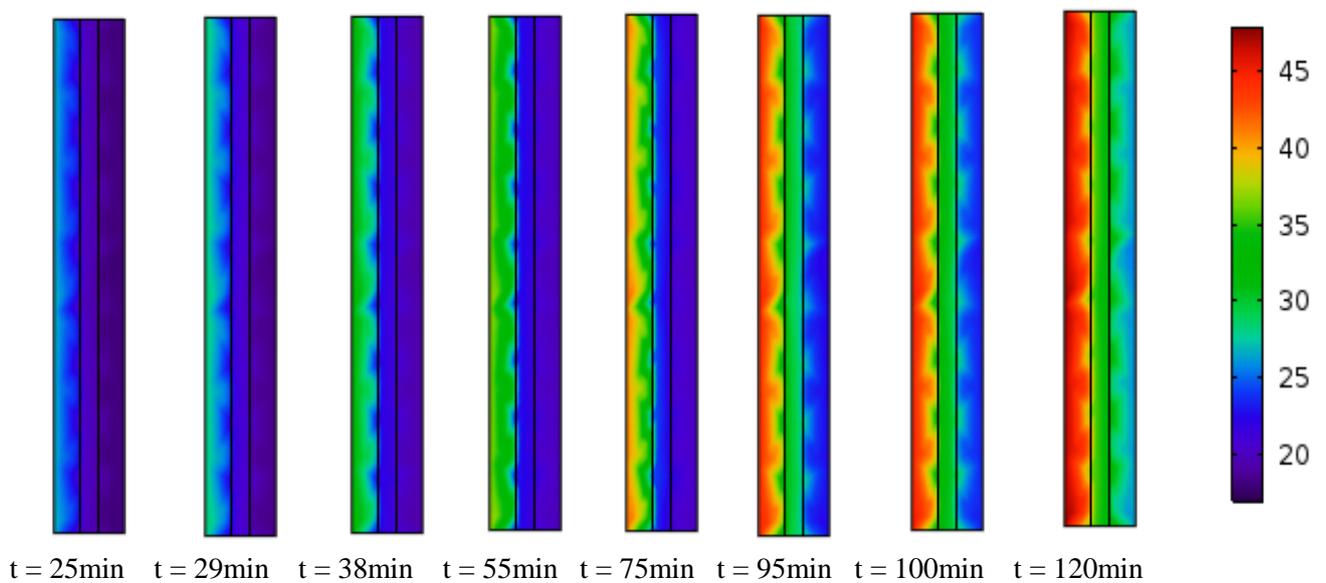


Figure IV-32 : Evolution des températures par simulation numérique pour les trois

mursstockeurs d'énergie.

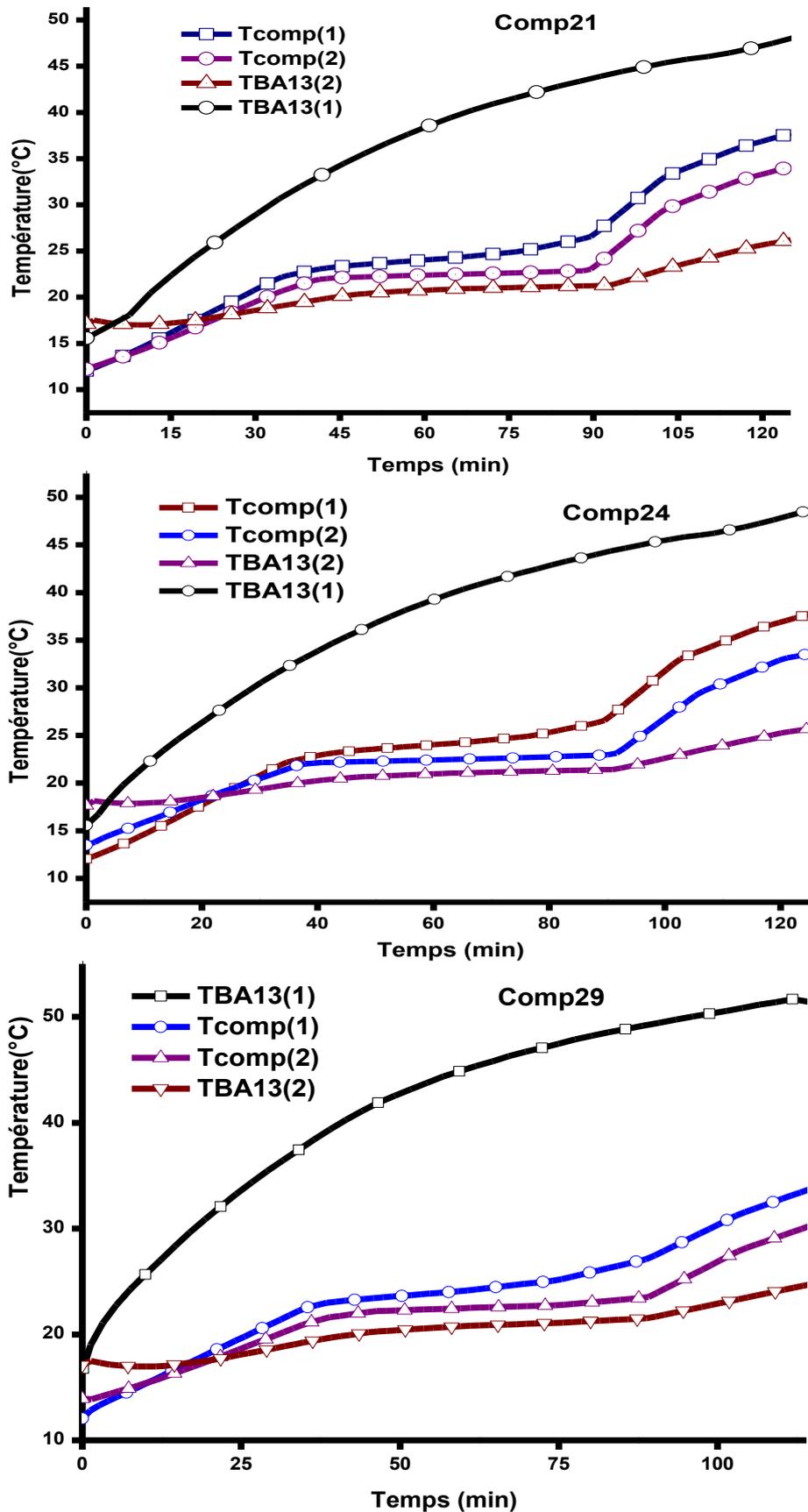


Figure IV-33 : Evolution des températures par simulation numérique pour les trois murs stockeurs.

La figure IV-33 présente l'évolution des températures obtenues par simulation pour les trois cas de murs stockeurs. L'allure des courbes est similaire à celles obtenues dans la partie expérimentale. Les trois courbes de température de la plaque du composite MCP et celle de la BA13(2) sont similaires en ce sens qu'elles subissent la même forme d'évolution. Celle-ci se fait en trois étapes pour le composite MCP. Dans un premier temps pour le mur stockeur composite 24, la température croît normalement sur l'intervalle [12 à 22 °C] résultant du stockage d'énergie dans le MCP dans sa phase solide par chaleur sensible. Puis, cette croissance diminue un peu et se stabilise, présentant un pseudo-plateau. Cette deuxième étape est la conséquence de la fusion du MCP qui est représentative du stockage par chaleur latente autour de 24 °C. Enfin, au terme du changement de phase, la courbe de température subit une croissance abrupte jusqu'à atteindre la température de consigne de 48 °C fixée au départ. Cette 3^{ème} étape résulte du stockage par chaleur sensible du MCP en phase liquide.

Dans la BA13(2), l'allure de la courbe suit celle du composite MCP avec une variation de température très faible ; cela est dû à l'inertie thermique de la plaque du composite MCP.

IV.7.6. Confrontation des résultats de simulation aux mesures en mode de chauffage

a) Température des composites MCP interface 1

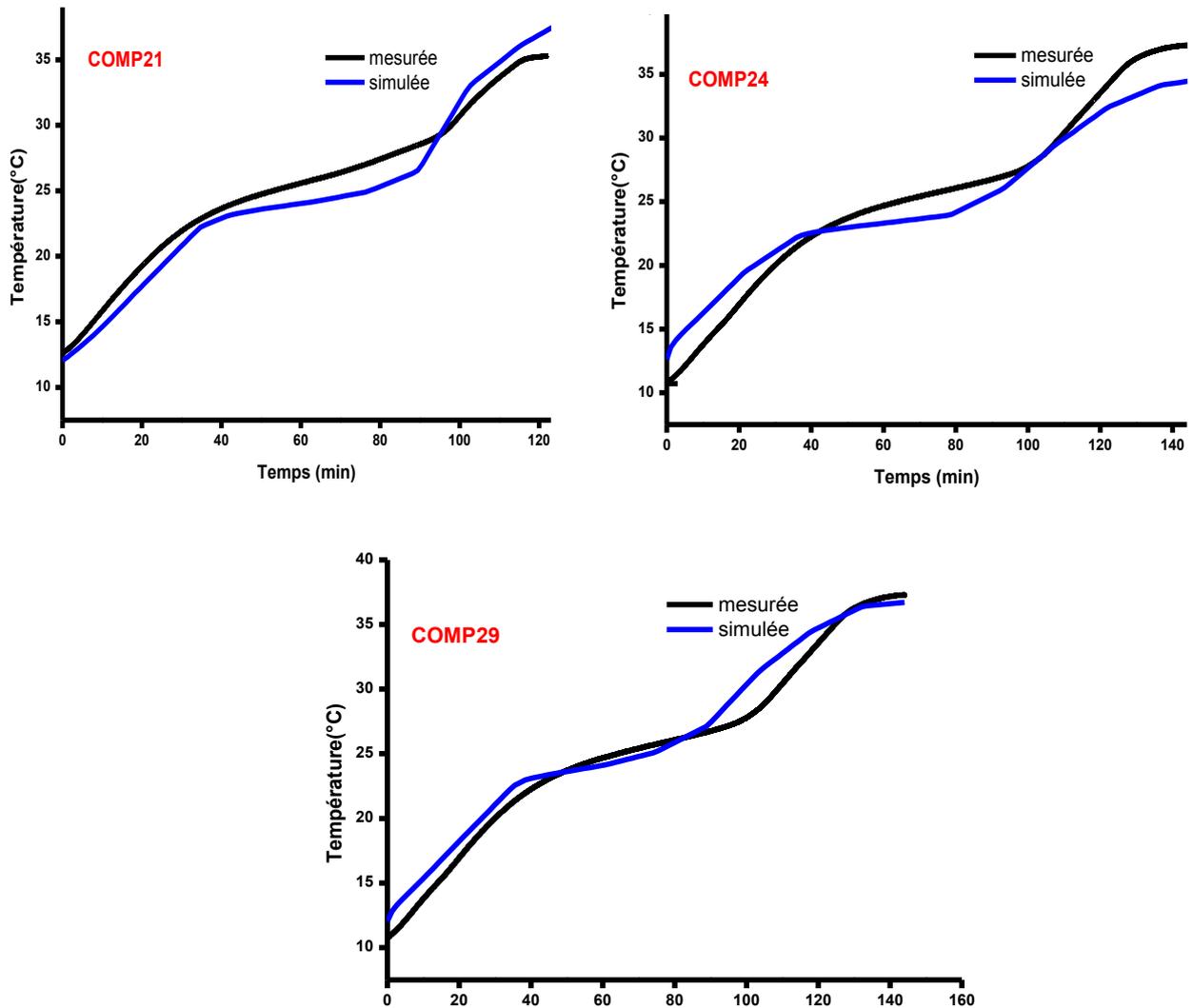


Figure IV-34 : Confrontation de la température de l'interface 1 simulée à celle mesurée

La figure IV-34 présente l'évolution des températures simulée et mesurée du MCP à l'interface 1 de trois composites MCP. On peut tout d'abord constater que l'allure des courbes du graphique IV-34 montre un profil de température assez similaire pour les trois composites. Elles se différencient essentiellement par les vitesses de montée en température.

b) Température du composite MCP interface 2

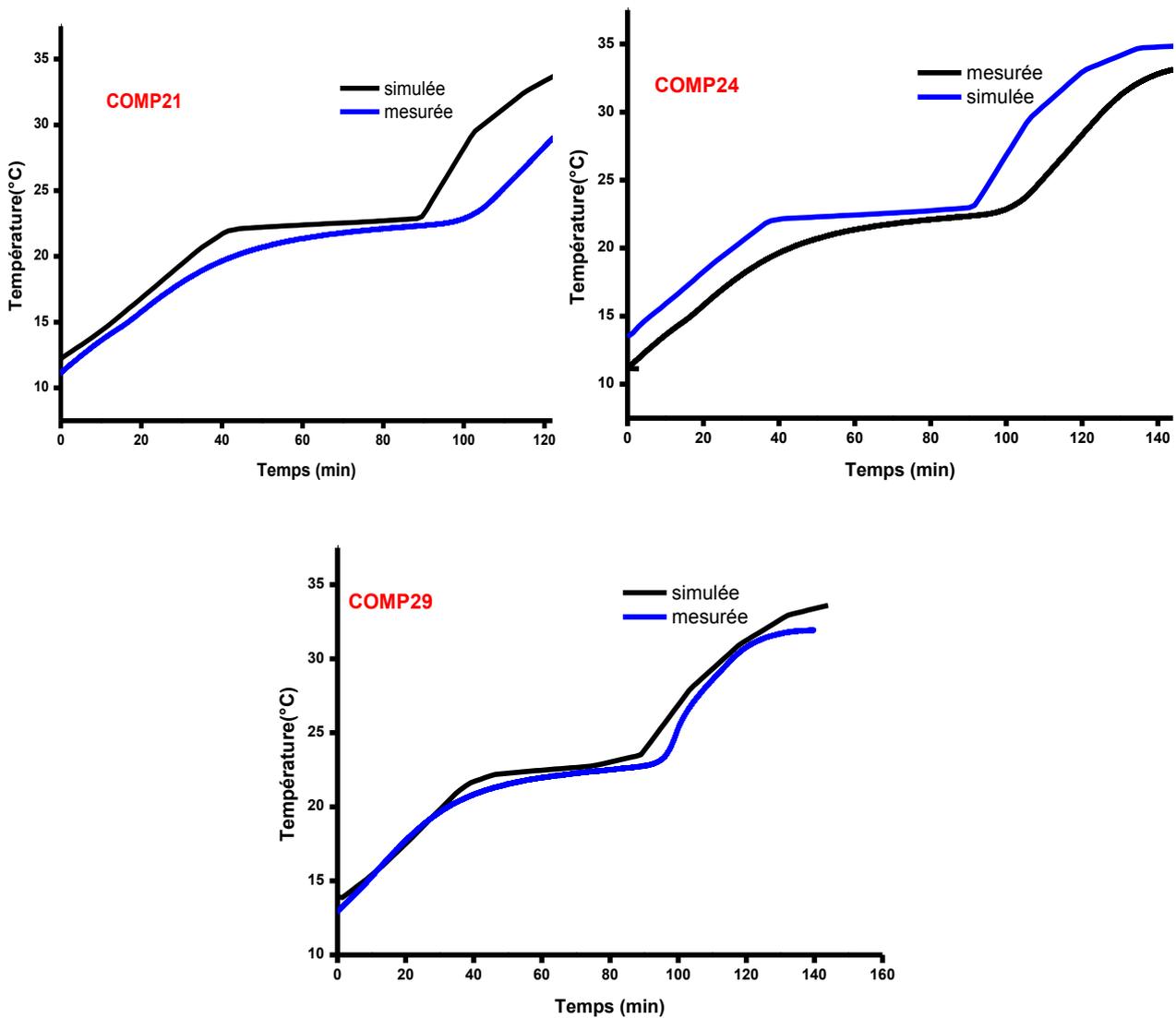


Figure IV-35: Confrontation de la température de l’interface2 simulée à celle mesurée.

D’après la Figure IV-35, nous observons également quelques écarts entre la température simulée et celle mesurée. Ces écarts peuvent provenir de la défaillance d’isolation du mur, des erreurs de mesure des appareils et le contact imparfait des trois plaques composants le mur stockeur.

c) Température de la BA13(2) face extérieure

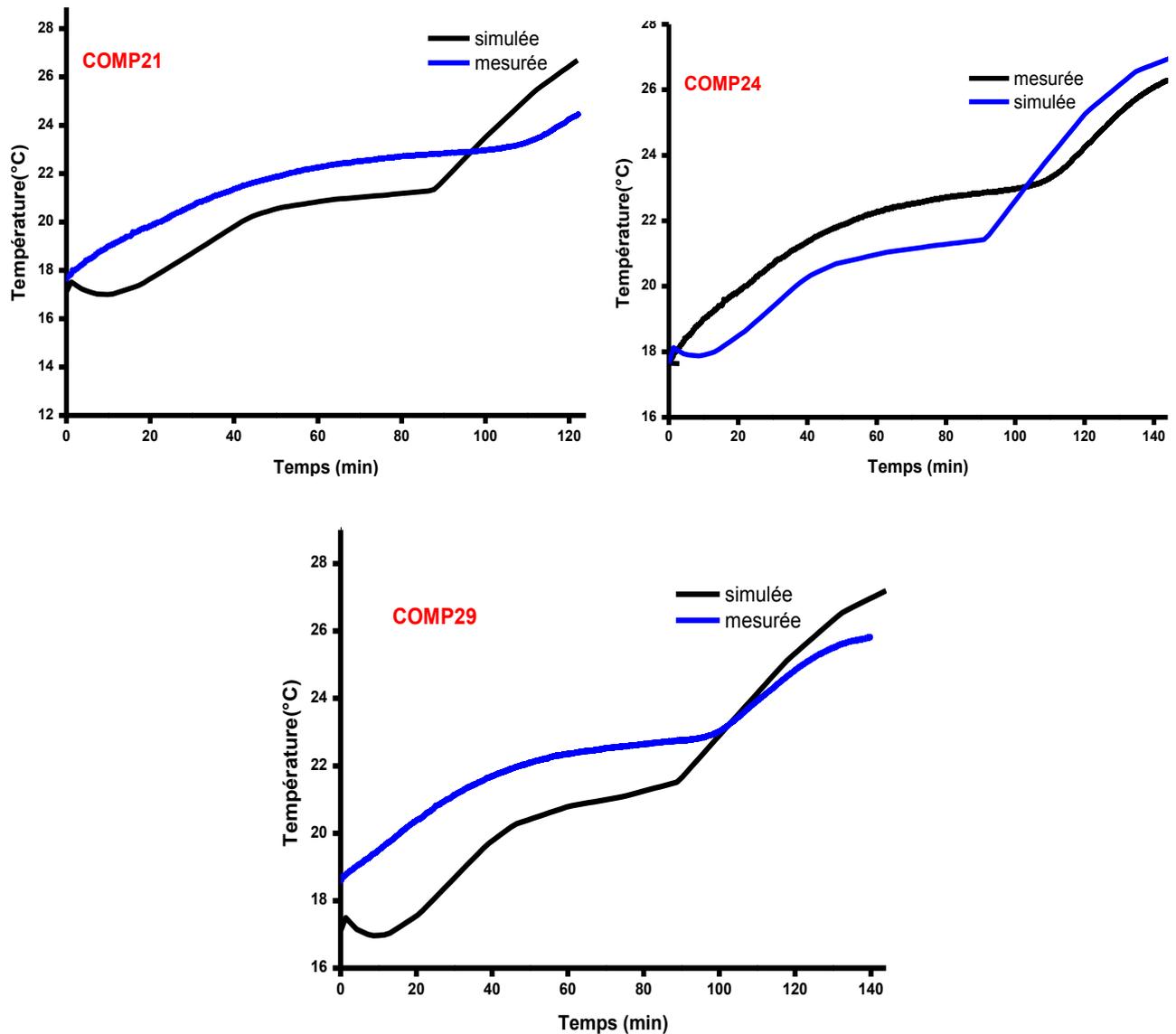


Figure IV-36 : Confrontation de la température de composites MCP de BA13(2) simulée à celle mesurée.

La figure IV-36 présente une confrontation de la température simulée à celle mesurée des composites MCP et de la plaque de BA13(2). Des écarts de température sont assez significatifs, cela s'explique par le transfert de chaleur par convection de la face de BA13(2) en plus de transfert de chaleur par conduction provenant de la couche de composite.

IV.7.7. Synthèse

Dans ce chapitre, plusieurs sortes de composites MCP à forme stabilisée sont préparés par la méthode dite de dispersion. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été présentées afin d'analyser les propriétés thermo-physiques des MCPs et des composites étudiés.

En effet, leur morphologie a été déterminée par des observations microscopiques. Il a été constaté que les MCPs utilisés sont aléatoirement dispersés dans les matrices poreuses.

Une analyse par infrarouge nous a montré une bonne compatibilité chimique entre les MCPs et les matrices étudiées.

Un test par le Hot Disk a été fait pour voir et déterminer l'influence de l'ajout du graphite expansé sur la conductivité thermique des composites MCP élaborés.

Une caractérisation des propriétés thermiques par DSC est faite pour mesurer les températures et les enthalpies de changement de phase des MCPs et les composites MCPs. Le composite à base de perlite présente une bonne chaleur latente de fusion par rapport aux autres composites étudiés.

Un prototype de mur stockeur est réalisé pour faire des essais de mesure en conditions réelles. Les valeurs obtenues montrent que les résultats expérimentaux présentent une différence de température entre les surfaces extérieure et intérieure du mur stockeur allant de 9 à 11 °C.

La simulation a été effectuée avec le logiciel multi-physique COMSOL dans les mêmes conditions que l'expérience. Les murs étudiés par simulation ont des dimensions identiques à ceux testés expérimentalement. Les résultats numériques en mode chauffage sont ainsi présentés. L'accord des résultats numériques s'est avéré relativement satisfaisant.

Conclusion générale

Comme nous venons de présenter à travers les différents chapitres, l'objectif de cette étude est d'intégrer des matériaux à changement de phase dans les parois du bâtiment, d'évaluer l'impact des matériaux à changement de phase sur le confort thermique en environnement naturel, lorsque ces derniers sont utilisés au niveau des parois et de proposer une modélisation du comportement thermique de ces matériaux sur COMSOL.

L'étude bibliographique effectuée nous a permis de conclure que cette application est très intéressante pour renforcer l'inertie thermique du bâtiment ; elle a également permis d'identifier les différents travaux menés dans le domaine du bâtiment et les applications diverses.

Une étude de sélection des matrices minérales est faite en s'intéressant aux matériaux de construction couramment utilisés tout en prenant soin de les réduire en poudre pour avoir un taux d'imprégnation élevé du MCP. Le choix du MCP dont sa température de changement de phase est proche de celle confort thermique est très important pour une application dans le bâtiment. Le manque de disponibilité sur le marché national de ce dernier nous a poussés à nous initier en premier lieu à utiliser des MCPs dont le point de fusion avoisine 56 °C (comme la paraffine, à défaut de disposer de MCP de point de fusion bas). Six matériaux composites ont été alors élaborés par la méthode dite de dispersion, qui consiste à disperser la matrice dans le MCP fondu, et différentes matrices minérales (bentonite, argile expansée, poudre de marbre, poudre de verre, perlite expansée et brique rouge) ont été testées.

Une caractérisation physico-chimique est faite sur les six composites élaborés. L'analyse par MEBE a montré qu'il y a une bonne adhérence entre le MCP et la matrice c.à.d. le MCP est bien retenu dans les matrices argileuses.

L'analyse des matériaux composites a montré une bonne compatibilité entre le MCP utilisé et les matrices minérales.

Il a été également noté que l'ajout du graphite expansé peut résoudre le problème de diffusion de chaleur dans les composites MCPs.

Après un tri effectué sur ces différents composites MCP, le choix est porté sur le composite perlite expansée/MCP comme matériau composite à forme stabilisée pour une application dans un mur stockeur avec des MCPs à basse température (acides gras). En effet, la perlite expansée montre un meilleur taux d'absorption du MCP en fusion par rapport aux autres matrices.

Les composites acides gras à base de perlite expansée ont fait l'objet d'une autre caractérisation physico-chimique. Enfin, une étude de cyclage thermique a été pour confirmer une stabilité des propriétés thermiques des composites MCP même après 100 cycles.

Un dispositif expérimental en conditions réelles est réalisé. Une comparaison de profil de température du mur témoin et celui du mur stockeur a permis de rendre compte de l'effet de la présence de la couche du composite MCP sur le profil de température de la plaque de BA13 extérieure du mur. Les résultats expérimentaux montrent une différence de température entre les faces extérieure du mur stockeur et intérieure de la plaque de placo-plâtre allant de 9 à 11 °C. Ces différences de températures sont essentiellement dues à la performance thermique de la plaque MCP. Ce résultat est fort intéressant dans le sens où l'objectif principal de l'utilisation des MCP est l'amélioration du confort thermique à l'intérieur d'une pièce en limitant entre autres la température pendant les périodes de surchauffe.

L'analyse théorique des résultats relatifs aux murs a été faite à l'aide du logiciel COMSOL qui peut traiter les problèmes avec changement de phase en régime stationnaire et instationnaire en deux ou trois dimensions. On a obtenu un accord satisfaisant entre l'expérience et la simulation. Néanmoins, des améliorations pourraient être apportées en prenant compte de toutes les pertes thermiques (isolation des parois latérales et les ponts thermiques)

Les perspectives scientifiques du travail réalisé sont nombreuses.

- Dans un premier temps, le travail à mener est de réaliser une cellule test à grande échelle avec le mur stockeur comparé à une cellule de structure traditionnelle afin de voir l'apport réel du mur stockeur sur l'ambiance intérieure.
- Une étude de simulation de disposition de la plaque de composite MCP peut être une piste intéressante. Un balayage de la plaque du MCP selon les directions x et y et enregistrer sa réponse thermique pour voir son impact sur la diffusion de la température à l'intérieur de la cellule.
- Pour mieux déterminer l'effet des composites MCP sur le confort thermique d'un bâtiment, il est nécessaire d'étudier numériquement et expérimentalement d'autres épaisseurs de parois, d'autres teneurs en graphite expansé à incorporer dans le composite MCP.
- Des modèles de simulation numérique des transferts thermiques prenant en compte l'évolution des propriétés avec la température pourront alors être développés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Thiers, “Bilans énergétiques et environnementaux de bâtiments à énergie positive,” phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [2] H. E. Feustel and C. Stetiu, “Thermal performance of phase change wallboard for residential cooling application,” LBL--38320, 486124, Apr. 1997.
- [3] N. Zhu, Z. Ma, and S. Wang, “Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review,” *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 12, pp. 3169–3181, Dec. 2009.
- [4] K. Peippo, P. Kauranen, and P. D. Lund, “A multicomponent PCM wall optimized for passive solar heating,” *Energy and Buildings*, vol. 17, no. 4, pp. 259–270, Jan. 1991.
- [5] I. Dincer, M.A. Rosen, *Stockage du froid par chaleur latente*. Ed. Techniques Ingénieur, 2002.
- [6] İ. Dincer and M. A. Rosen, “Thermal Energy Storage (TES) Methods,” in *Thermal Energy Storage*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 83–190.
- [7] Laghzaoui. A, Peer hossaini. D., “Stockage de chaleur : Energie solaire et autres applications.,” Ecole des mines de Douai, Etude bibliographique, 2010.
- [8] S. Hongois, “Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle,” Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- [9] H.E. Feustel, “Future Building Forum.” .
- [10] N. Edem, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review on long-term sorption solar energy storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009.
- [11] A. Abhat, “Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials,” *Solar Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 313–332, Jan. 1983.
- [12] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, and H. Mehling, “Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, no. 3, pp. 251–283, Feb. 2003.
- [13] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, Feb. 2009.
- [14] P. K and P. K, “Phase change materials for thermal energy storage,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 65, pp. 67–123, 2014.
- [15] S. M. Hasnain, “Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques,” *Energy Conversion and Management*, vol. 39, no. 11, pp. 1127–1138, Aug. 1998.
- [16] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, “A review on phase change energy storage: Materials and applications,” *ENERGY CONVERS. & MANAGE.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 1597–1615, Jun. 2004.
- [17] X. Py, R. Olives, S. Maurin, “Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material,” pp. 2727–2737, 2001.
- [18] A Abhat), “Investigation of physical and chemical properties of phase change materials for space heating/cooling applications.,” New Delhi, India, 1978.
- [19] D. Buddhi, R.L Sawhney, “Proceeding of thermal energy storage and energy conversion, School of energy and environmental studies,” *Devi Ahilya University*, pp. 24–25, 1994.
- [20] G. A. Lane, “Solar Heat Storage: Latent Heat Materials Boca Raton, 1983.”
- [21] A. George A., *Phase change thermal storage materials. In Hand book of thermal design*. Guyer C, Ed, 1989.
- [22] D. V. H. Hale, “Phase change materials handbook,” Sep. 1971.
- [23] D. Feldman, D. Banu, and D. Hawes, “Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings,” *Solar Energy Materials and Solar*

Références bibliographiques

- Cells*, vol. 36, no. 3, pp. 311–322, Mar. 1995.
- [24] C. K. Jotshi, D. Y. (Florida U. Goswami, and J. J. (Oak R. N. L. Tomlinson, “Solar thermal energy storage in phase change materials,” Oak Ridge National Lab., TN (United States), CONF-920678-8, Jan. 1992.
- [25] H. Ge, H. Li, S. Mei, and J. Liu, “Low melting point liquid metal as a new class of phase change material: An emerging frontier in energy area,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 331–346, May 2013.
- [26] V. V. Tyagi and D. Buddhi, “PCM thermal storage in buildings: A state of art,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 6, pp. 1146–1166, Aug. 2007.
- [27] “BASF, We create chemistry.” .
- [28] Du PontEnergain, “Isolation dynamique des combles materials,” in *proc. 1992 ASES Annual Conf*, 1992. [Online]. Available: http://energain.fr/Energain/fr_FR/uses_apps/dynamic_loft_insulation.html.
- [29] Dupont™ Energain®, “Energy saving thermal mass system,” 2007.
- [30] Croda Therm, “CrodaTherm™ Bio-based Phase Change Materials.” [Online]. Available: /en-gb. [Accessed: 20-Feb-2018].
- [31] D. Feldman, D. Banu, D. Hawes, and E. Ghanbari, “Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard,” *Solar Energy Materials*, vol. 22, no. 2, pp. 231–242, Jul. 1991.
- [32] N. Soares, J. J. Costa, A. R. Gaspar, and P. Santos, “Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings’ energy efficiency,” *Energy and Buildings*, vol. 59, pp. 82–103, Apr. 2013.
- [33] T.-C. Ling and C.-S. Poon, “Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: An overview,” *Construction and Building Materials*, vol. 46, pp. 55–62, Sep. 2013.
- [34] D. W. Hawes, D. Banu, and D. Feldman, “Latent heat storage in concrete,” *Solar Energy Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 335–348, Nov. 1989.
- [35] T. Lee, D. W. Hawes, D. Banu, and D. Feldman, “Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62, no. 3, pp. 217–237, May 2000.
- [36] D. P. Bentz and R. Turpin, “Potential applications of phase change materials in concrete technology,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 7, pp. 527–532, Aug. 2007.
- [37] D. Zhang, J. Zhou, K. Wu, “Study of phase-changing energy storage composite material and its power peak regulation function,” pp. 27–30, 2003.
- [38] C. Barreneche *et al.*, “Comparison of three different devices available in Spain to test thermal properties of building materials including phase change materials,” *Applied Energy*, vol. 109, pp. 421–427, Sep. 2013.
- [39] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, and A. I. Fernández, “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1675–1695, Apr. 2011.
- [40] V. Basecq, “Développement d’un mur capteur-stockeur solaire pour le chauffage des bâtiments à très basse consommation d’énergie,” Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2015.
- [41] A. M. Khudhair and M. M. Farid, “A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials,” *Energy Conversion and Management*, vol. 45, no. 2, pp. 263–275, Jan. 2004.
- [42] BASF, “BASFMicronal,” 2013. [Online]. Available: http://www.micronal.de/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_290798.
- [43] S.-K. Park, J.-H. J. Kim, J.-W. Nam, H. D. Phan, and J.-K. Kim, “Development of anti-

Références bibliographiques

- fungal mortar and concrete using Zeolite and Zeocarbon microcapsules,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 7, pp. 447–453, Aug. 2009.
- [44] M. Hunger, A. G. Entrop, I. Mandilaras, H. J. H. Brouwers, and M. Founti, “The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 10, pp. 731–743, Nov. 2009.
- [45] Y. P. Zhang, K. P. Lin, R. Yang, H. F. Di, and Y. Jiang, “Preparation, thermal performance and application of shape-stabilized PCM in energy efficient buildings,” *Energy and Buildings*, vol. 38, no. 10, pp. 1262–1269, Oct. 2006.
- [46] A. Sari, “Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid–liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties,” *Energy Conversion and Management*, vol. 45, no. 13, pp. 2033–2042, Aug. 2004.
- [47] H. Inaba and P. Tu, “Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material,” *Heat and Mass Transfer*, vol. 32, no. 4, pp. 307–312, Apr. 1997.
- [48] S. A. Memon, “Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 870–906, Mar. 2014.
- [49] S. A. Memon, T. Y. Lo, S. A. Barbhuiya, and W. Xu, “Development of form-stable composite phase change material by incorporation of dodecyl alcohol into ground granulated blast furnace slag,” *Energy and Buildings*, vol. 62, pp. 360–367, Jul. 2013.
- [50] S. Jegadheeswaran and S. D. Pohekar, “Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2225–2244, Dec. 2009.
- [51] T. Fiedler, A. Öchsner, I. V. Belova, and G. E. Murch, “Thermal Conductivity Enhancement of Compact Heat Sinks Using Cellular Metals,” *Defect and Diffusion Forum*, vol. 273–276, pp. 222–226, 2008.
- [52] Y. Tian and C. Y. Zhao, “A numerical investigation of heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous metals,” *Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 5539–5546, Sep. 2011.
- [53] C. J. Hoogendoorn and G. C. J. Bart, “Performance and modelling of latent heat stores,” *Solar Energy*, vol. 48, no. 1, pp. 53–58, Jan. 1992.
- [54] A. Elgafy and K. Lafdi, “Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials,” *Carbon*, vol. 43, no. 15, pp. 3067–3074, Dec. 2005.
- [55] E.-B. S. Mettawee and G. M. R. Assassa, “Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system,” *Solar Energy*, vol. 81, no. 7, pp. 839–845, Jul. 2007.
- [56] Y. Zhang, J. Ding, X. Wang, R. Yang, and K. Lin, “Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 11, pp. 1692–1702, Jul. 2006.
- [57] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, and M. M. Khin, “Microencapsulated PCM thermal-energy storage system,” *Applied Energy*, vol. 74, no. 1, pp. 195–202, Jan. 2003.
- [58] P. Schossig, H.-M. Henning, S. Gschwander, and T. Haussmann, “Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 2, pp. 297–306, Nov. 2005.
- [59] S. Scalat, D. Banu, D. Hawes, J. Parish, F. Haghghata, and D. Feldman, “Full scale thermal testing of latent heat storage in wallboard,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 44, no. 1, pp. 49–61, Oct. 1996.
- [60] F. Kuznik and J. Virgone, “Experimental assessment of a phase change material for wall building use,” *Applied Energy*, vol. 86, no. 10, pp. 2038–2046, Oct. 2009.
- [61] Neeper DA, “Solar buildings research: what are the best directions?,” *Passive Sol J*, vol. 3, pp. 213–219, 1986.

Références bibliographiques

- [62] D. Feldman and D. Banu, "DSC analysis for the evaluation of an energy storing wallboard," *Thermochimica Acta*, vol. 272, pp. 243–251, Jan. 1996.
- [63] D. Banu, D. Feldman, and D. Hawes, "Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing," *Thermochimica Acta*, vol. 317, no. 1, pp. 39–45, Jul. 1998.
- [64] A. K. Athienitis, C. Liu, D. Hawes, D. Banu, and D. Feldman, "Investigation of the thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage," *Building and Environment*, vol. 32, no. 5, pp. 405–410, Sep. 1997.
- [65] D. Quénard, M. Ahmad, H. Sallée, and A. Bontemps, "Nouveaux composants pour la gestion énergétique de l'enveloppe légère des bâtiments. Couplage matériaux à changement de phase, super isolation, apport solaire," in *Journée Enveloppe du Bâtiment*, Paris, France, 2004, p. xxx.
- [66] M. Ahmad, *Nouveaux composants actifs pour la gestion énergétique de l'enveloppe légère des bâtiments. Couplage matériaux à changement de phase, super-isolation, apports solaires*. Université Joseph Fourier (Grenoble), 2004.
- [67] F. Ascione, N. Bianco, R. F. De Masi, F. de' Rossi, and G. P. Vanoli, "Energy refurbishment of existing buildings through the use of phase change materials: Energy savings and indoor comfort in the cooling season," *Applied Energy*, vol. 113, pp. 990–1007, Jan. 2014.
- [68] R. Becker, "Improving thermal and energy performance of buildings in summer with internal phase change materials," *Journal of Building Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 296–324, Jan. 2014.
- [69] A. Pasupathy and R. Velraj, "Effect of double layer phase change material in building roof for year round thermal management," *Energy and Buildings*, vol. 40, no. 3, pp. 193–203, Jan. 2008.
- [70] J. Kośny, K. Biswas, W. Miller, and S. Kriner, "Field thermal performance of naturally ventilated solar roof with PCM heat sink," *Solar Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 2504–2514, Sep. 2012.
- [71] M. Koschenz and B. Lehmann, "Development of a thermally activated ceiling panel with PCM for application in lightweight and retrofitted buildings," *Energy and Buildings*, vol. 36, no. 6, pp. 567–578, Jun. 2004.
- [72] F. Goia, M. Perino, and V. Serra, "Improving thermal comfort conditions by means of PCM glazing systems," *Energy and Buildings*, vol. 60, pp. 442–452, May 2013.
- [73] H. Weinläder, A. Beck, and J. Fricke, "PCM-facade-panel for daylighting and room heating," *Solar Energy*, vol. 78, no. 2, pp. 177–186, Feb. 2005.
- [74] S. Grynning, A. Gustavsen, B. Time, and B. P. Jelle, "Windows in the buildings of tomorrow: Energy losers or energy gainers?," *Energy and Buildings*, vol. 61, pp. 185–192, Jun. 2013.
- [75] Cosella-Dörken, "Delta-Cool 28 used in a glass facade application on a zero energy office building in Kempen, CH." [Online]. Available: <http://www.cosella-dorken.com/bvf-caen/projects/pcm/kempen.php>.
- [76] E. M. Alawadhi, "Using phase change materials in window shutter to reduce the solar heat gain," *Energy and Buildings*, vol. 47, pp. 421–429, Apr. 2012.
- [77] X. Xu, Y. Zhang, K. Lin, H. Di, and R. Yang, "Modeling and simulation on the thermal performance of shape-stabilized phase change material floor used in passive solar buildings," *Energy and Buildings*, vol. 37, no. 10, pp. 1084–1091, Oct. 2005.
- [78] "PCM thermal storage." [Online]. Available: http://www.netgreensolar.com/products/solarheat/pcm_how_it_works.htm. [Accessed: 14-Mar-2018].

Références bibliographiques

- [79] A.-M. Bianchi, Y. Fautrelle, and J. Etay, *Transferts thermiques*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [80] M. Giangi, F. Stella, and T. A. Kowalewski, “Phase change problems with free convection: fixed grid numerical simulation,” *Comput Visual Sci*, vol. 2, no. 2–3, pp. 123–130, Dec. 1999.
- [81] A. Bricard, D. Gobin, “Transferts de chaleur avec changement d’état solide-liquide.”
- [82] Woinet, B, “Etude expérimentale et théorique de la cristallisation de l’eau dans les gels alimentaires congelés,” Thèse Doct. Ing., Univ. Claude Bernard – Lyon I, 1997.
- [83] Lamé, G and B. P. Clapeyron, “Mémoire sur la solidification par refroidissement d’un globe liquide,” *Annales Chimie Physique*, vol. 47, 1831.
- [84] J. Stefan, “Über einige probleme der theorie der wämeleitung. Sitzungs-Berichte Wien,” *Akad. Mat. Natur*, vol. 98, pp. 473–484, 1890.
- [85] A. L. LONDON and R. A. SEBAN, “Rate of ice formation.,” *Trans. ASME*, vol. 65, no. 7, pp. 771-779.
- [86] N. Shamsundar and E. M. Sparrow, “Analysis of Multidimensional Conduction Phase Change Via the Enthalpy Model,” *J. Heat Transfer*, vol. 97, no. 3, pp. 333–340, Aug. 1975.
- [87] G.W. Evans, “A note on the existence of a solution to a problem of Stefan. Quarterly of Applied Mathematics,” *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 9, pp. 185–193, 1951.
- [88] J. Douglas, “A Uniqueness Theorem for the Solution of a Stefan Problem,” *Proceedings of the American Mathematical Society*, vol. 8, no. 2, pp. 402–408, 1957.
- [89] ÖZİŞİK, M. Necati., *Heat conduction*, John Wiley & Sons. 1980.
- [90] S. R. Idelsohn, M. A. Storti, and L. A. Crivelli, “Numerical methods in phase-change problems,” *ARCO*, vol. 1, no. 1, pp. 49–74, Mar. 1994.
- [91] B. Rubinsky and E. G. Cravahlo, “A finite element method for the solution of one-dimensional phase change problems,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 24, no. 12, pp. 1987–1989, Dec. 1981.
- [92] H. G. Askar, “The front-tracking scheme for the one-dimensional freezing problem,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 24, no. 5, pp. 859–869, May 1987.
- [93] A. Laouadi, “Transfert de chaleur dans un materiau a changement de phase: Application au stockage cyclique d’énergie électrique.,” 1998.
- [94] S. Perron, “Résolution avec la méthode des volumes finis dirigés de l’équation de la chaleur pour des problèmes diphasiques en 1D et 2D,” masters, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 1998.
- [95] A. B. Tayler, “Free and Moving Boundary Problems.” By J. C. RANK. Clarendon, Oxford, 1984. 425 pp. £45.00.” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 158, pp. 532–533, Sep. 1985.
- [96] W. D. Bennon and F. P. Incropera, “A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems—I. Model formulation,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 30, no. 10, pp. 2161–2170, Oct. 1987.
- [97] V. R. Voller, “Fast Implicit Finite-Difference Method for the Analysis of Phase Change Problems,” *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, vol. 17, no. 2, pp. 155–169, Jan. 1990.
- [98] A. A. Samarskii, P. N. Vabishchevich, O. P. Iliev, and A. G. Churbanov, “Numerical simulation of convection/diffusion phase change problems—a review,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 36, no. 17, pp. 4095–4106, Nov. 1993.
- [99] M. Truex, “Numerical Simulation of Liquid-Solid, Solid-Liquid Phase Change Using

Références bibliographiques

- Finite Element Method in h,p,k Framework with Space-Time Variationally Consistent Integral Forms,” Thesis, University of Kansas, 2010.
- [100] M. A. Izquierdo-Barrientos, J. F. Belmonte, D. Rodríguez-Sánchez, A. E. Molina, and J. A. Almendros-Ibáñez, “A numerical study of external building walls containing phase change materials (PCM),” *Applied Thermal Engineering*, vol. 47, pp. 73–85, Dec. 2012.
- [101] S. D. Zwanzig, Y. Lian, and E. G. Brehob, “Numerical simulation of phase change material composite wallboard in a multi-layered building envelope,” *Energy Conversion and Management*, vol. 69, pp. 27–40, May 2013.
- [102] P. A. Mirzaei and F. Haghighat, “Modeling of phase change materials for applications in whole building simulation,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 5355–5362, Sep. 2012.
- [103] M. J. Huang, P. C. Eames, and N. J. Hewitt, “The application of a validated numerical model to predict the energy conservation potential of using phase change materials in the fabric of a building,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 13, pp. 1951–1960, Aug. 2006.
- [104] A. de Gracia *et al.*, “Life Cycle Assessment of the inclusion of phase change materials (PCM) in experimental buildings,” *Energy and Buildings*, vol. 42, no. 9, pp. 1517–1523, Sep. 2010.
- [105] N. Zhu, S. Wang, X. Xu, and Z. Ma, “A simplified dynamic model of building structures integrated with shaped-stabilized phase change materials,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 49, no. 9, pp. 1722–1731, Sep. 2010.
- [106] B. L. Gowreesunker and S. A. Tassou, “Effectiveness of CFD simulation for the performance prediction of phase change building boards in the thermal environment control of indoor spaces,” *Building and Environment*, vol. 59, pp. 612–625, Jan. 2013.
- [107] L. Navarro, A. de Garcia, C. Solé, A. Castell, and L. F. Cabeza, “Thermal loads inside buildings with phase change materials: Experimental results,” *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 342–349, Jan. 2012.
- [108] F. Kuznik, J. Virgone, and K. Johannes, “In-situ study of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard,” *Renewable Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 1458–1462, May 2011.
- [109] B. M. Diaconu and M. Cruceru, “Novel concept of composite phase change material wall system for year-round thermal energy savings,” *Energy and Buildings*, vol. 42, no. 10, pp. 1759–1772, Oct. 2010.
- [110] G. Zhou, Y. Yang, X. Wang, and S. Zhou, “Numerical analysis of effect of shape-stabilized phase change material plates in a building combined with night ventilation,” *Applied Energy*, vol. 86, no. 1, pp. 52–59, Jan. 2009.
- [111] A. Pasupathy, L. Athanasius, R. Velraj, and R. V. Seeniraj, “Experimental investigation and numerical simulation analysis on the thermal performance of a building roof incorporating phase change material (PCM) for thermal management,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, no. 5, pp. 556–565, Apr. 2008.
- [112] J. Mazo, M. Delgado, J. M. Marin, and B. Zalba, “Modeling a radiant floor system with Phase Change Material (PCM) integrated into a building simulation tool: Analysis of a case study of a floor heating system coupled to a heat pump,” *Energy and Buildings*, vol. 47, pp. 458–466, Apr. 2012.
- [113] A. Arnault, F. Mathieu-Potvin, and L. Gosselin, “Internal surfaces including phase change materials for passive optimal shift of solar heat gain,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 49, no. 11, pp. 2148–2156, Nov. 2010.
- [114] V. V. Tyagi, D. Buddhi, R. Kothari, and S. K. Tyagi, “Phase change material (PCM) based thermal management system for cool energy storage application in building: An

Références bibliographiques

- experimental study,” *Energy and Buildings*, vol. 51, pp. 248–254, Aug. 2012.
- [115] K. Nagano, S. Takeda, T. Mochida, K. Shimakura, and T. Nakamura, “Study of a floor supply air conditioning system using granular phase change material to augment building mass thermal storage—Heat response in small scale experiments,” *Energy and Buildings*, vol. 38, no. 5, pp. 436–446, May 2006.
- [116] J. Persson and M. Westermark, “Phase change material cool storage for a Swedish Passive House,” *Energy and Buildings*, vol. 54, pp. 490–495, Nov. 2012.
- [117] S. E. Gustafsson, “Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 62, no. 3, pp. 797–804, Mar. 1991.
- [118] V. Bohac, M. K. Gustavsson, L. Kubicar, and S. E. Gustafsson, “Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 6, pp. 2452–2455, Jun. 2000.
- [119] M. K. Ram *et al.*, “Microencapsulated dimethyl terephthalate phase change material for heat transfer fluid performance enhancement,” *International Journal of Energy Research*, vol. 41, no. 2, pp. 252–262, Feb. 2017.
- [120] G. Fang, Z. Chen, and H. Li, “Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 1, pp. 154–159, Sep. 2010.
- [121] B. J. Saikia and G. Parthasarathy, “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India,” *Journal of Modern Physics*, vol. 01, p. 206, Oct. 2010.
- [122] Y. Liu, E. Xu, M. Xie, X. Gao, Y. Yang, and H. Deng, “Use of calcium silicate-coated paraffin/expanded perlite materials to improve the thermal performance of cement mortar,” *Construction and Building Materials*, vol. 189, pp. 218–226, Nov. 2018.
- [123] S. Sari-Bey, “Mise au point de nouveaux matériaux à changement de phase pour optimiser les transferts énergétiques,” thesis, Paris Est, 2014.
- [124] X. Xiao, P. Zhang, and M. Li, “Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material,” *Applied Energy*, vol. 112, pp. 1357–1366, Dec. 2013.
- [125] J.-P. Dumas *et al.*, “Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 78, pp. 48–55, Apr. 2014.
- [126] C. Wang, L. Feng, W. Li, J. Zheng, W. Tian, and X. Li, “Shape-stabilized phase change materials based on polyethylene glycol/porous carbon composite: The influence of the pore structure of the carbon materials,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 21–26, Oct. 2012.

Annexes

Annexe A : Moule conçu pour la réparation des pastilles composites MCP

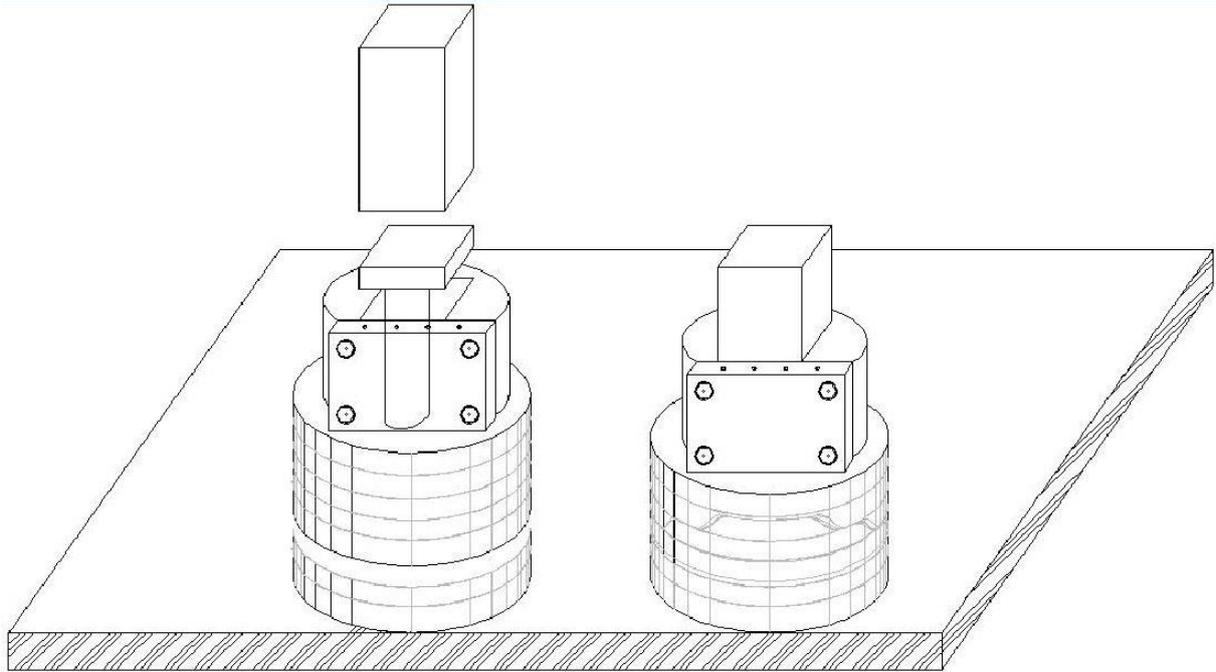


Figure IV-1 : Moule utilisé dans l'élaboration de composite MCP

Annexes

Annexe B : Fiche technique des acides gras utilisés

➤ Crodatherm™ 21



Innovation you can build on™

CrodaTherm™ 21

Ambient temperature phase change material

Phase Change: 21°C, 70°F

CrodaTherm 21 is a water insoluble organic phase change material derived from plant-based feedstocks and has the form of a crystalline wax or oily liquid (depending on temperature).

CrodaTherm 21 is ideal for use in thermal packaging, construction materials and HVAC applications and is particularly suited to applications where cooling just below ambient temperature is essential.

CrodaTherm 21 has low flammability, is readily biodegradable and non-toxic.

Typical Properties

Test	Typical Value	Units
Melting temperature	21	°C
Latent heat, melting	190	kJ/kg
Crystallisation temperature	19	°C
Latent heat, crystallisation	-190	kJ/kg
Specific heat capacity, solid	2.1	kJ/(kg·°C)
Specific heat capacity, liquid	2.3	kJ/(kg·°C)
Volumetric heat capacity, solid	1.98	MJ/(m ³ ·°C)
Volumetric heat capacity, liquid	1.98	MJ/(m ³ ·°C)
Thermal conductivity, solid	0.18	W/(m·°C)
Thermal conductivity, liquid	0.15	W/(m·°C)
Flash point	208	°C
Density at 16°C (solid)	947.0	kg/m ³
Density at 30°C (liquid)	850.4	kg/m ³
Thermal expansion	11.4	% volume

Email: CrodaIndustrialChemicals@Croda.com

www.CrodaTherm.com

Page 1 of 5

CRODA
Industrial Chemicals

Annexes

➤ CrodaTherm™ 29



Innovation you can build on™

CrodaTherm™ 29

Ambient temperature phase change material

Phase Change: 29°C, 84°F

CrodaTherm 29 is a water insoluble organic phase change material derived from plant-based feedstocks and has the form of a crystalline wax or oily liquid (depending on temperature).

CrodaTherm 29 is ideal for use in textiles, HVAC and applications requiring above room temperature thermal management. CrodaTherm 29 has low flammability, is readily biodegradable and non-toxic.

Typical properties

Test	Typical Value	Units
Melting temperature	29	°C
Latent heat, melting	207	kJ/kg
Crystallisation temperature	26	°C
Latent heat, crystallisation	-205	kJ/kg
Specific heat capacity, solid	1.7	kJ/(kg·°C)
Specific heat capacity, liquid	2.1	kJ/(kg·°C)
Volumetric heat capacity, solid	1.56	MJ/(m ³ ·°C)
Volumetric heat capacity, liquid	1.79	MJ/(m ³ ·°C)
Thermal conductivity, solid	0.22	W/(m·°C)
Thermal conductivity, liquid	0.15	W/(m·°C)
Flash point	215	°C
Density at 6°C (solid)	917	kg/m ³
Density at 30°C (liquid)	851	kg/m ³
Thermal expansion (solid to liquid)	7.8	% Volume

Email: CrodaIndustrialChemicals@Croda.com

www.CrodaTherm.com

Page 1 of 6

CRODA
Industrial Chemicals

Annexes

➤ DEV 2030



Innovation you can build on™

DEV 2030

Ambient temperature phase change material

Phase Change: 24°C, 75.2°F

Please note: Development products are not stocked or manufactured items and are not available for purchase. Samples, where available, have been made on lab or pilot scale and may not represent final, manufactured products. DEV samples may be subject to change in specification and performance.

DEV 2030 is a water insoluble organic phase change material derived from plant-based feedstocks and has the form of a crystalline wax or oily liquid (depending on temperature).

DEV 2030 is ideal for use in construction materials and HVAC applications and is particularly suited to cooling applications.

Typical properties

Test	Typical Value	Units
Melting temperature	24.2	°C
Latent heat, melting	183	kJ/kg
Crystallisation temperature	20.2	°C
Latent heat, crystallisation	-183	kJ/kg

Email: CrodaIndustrialChemicals@Croda.com

www.CrodaTherm.com

Page 1 of 2

CRODA
Industrial Chemicals

Annexe C : Publication internationale

Résumé

Les pratiques architecturales courantes privilégiant des parois légères pour des raisons d'économie ou de réduction de charges (poids) ont conduit à une mauvaise prise en charge des aspects thermiques du bâtiment. L'une des solutions proposées est l'utilisation de Matériaux à Changement de Phase (MCP) dans les parois. Les matériaux à forme stabilisée solide-liquide sont utilisés pour stocker de l'énergie thermique sous forme de chaleur latente. Deux types MCPs ont été utilisés et sont, une paraffine possédant une température de changement de phase de 55 °C et des acides gras dont la température de changement de phase est en dessous de 30 °C. Des composites à forme stabilisée sont alors préparés avec la technique dite de dispersion. Une caractérisation physico-chimique de ces nouveaux composites a été faite. Des mesures de propriétés thermiques des composites telles que la température de fusion, la chaleur latente, la conductivité thermique ont été obtenues en utilisant la DSC, le Hot Disc et le cyclage thermique. L'une des étapes essentielles dans la démarche de confrontation modèle/mesures qui est la mise en place d'une expérimentation spécifique de l'étude des performances thermiques des MCP a été présentée.

Mots clés : Stockage d'énergie thermique / Matériaux à changement de phase / Propriétés thermiques / Matrices minérales / Matériaux composites.

Abstract

The current architectural practices favoring lightweight walls for reasons of economy or reduction of loads (weight) have led to poor handling of the thermal aspects of the building. One of the solutions proposed is the use of Phase Change Materials (MCP) in the wallboards. Solid-liquid stabilized form materials are used to store heat energy as latent heat. Two MCPs used are paraffin having a phase change temperature of 55 ° C and fatty acids whose phase change temperature is below than 30 ° C. Solid-liquid stabilized composites are prepared by dispersion method. A physicochemical characterization of the new composites was done. thermo-physical properties of composites MCPs such as melting temperature, latent heat, thermal conductivity of these composites were obtained using DSC and Hot Disc. One of the essential phases in the model / measure confrontation approach is the introduction of a specific experiment in the study of the thermal performance of MCPs.

Key words: Thermal energy storage / Phase change materials / Thermal properties / Mineral matrix / Composite materials.