

Résultats préliminaires de matériaux composites à base de céramiques recyclées intégrant un matériau à changement de phase pour la récupération de chaleur fatale industrielle

Preliminary results on composite materials with recycled ceramics incorporating a phase change material for industrial waste-heat recovery

Sarah LEVY^{1*}, Benjamin GREGOIRE¹, Fernando PEDRAZA¹, Alexandre GODIN¹, Marie-Sara MAZEN², Fabrice ROSSIGNOL², José LARA CRUZ³, Jean-Pierre BEDECARRATS³, Marie DUQUESNE¹

¹ Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, UMR-CNRS 7356), La Rochelle Université, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France.

² Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR-CNRS 7315), Université de Limoges, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France.

³ Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, Rue Jules Ferry, BP 7511, 64 075 Pau Cedex, France.

*(auteur correspondant : sarah.levy@univ-lr.fr, marie.duquesne@univ-lr.fr)

Résumé

L'industrie française reste fortement consommatrice d'énergie, notamment de chaleur issue de combustibles fossiles, tandis que les besoins industriels européens exigent souvent des températures supérieures à 500 °C. Les travaux visent à développer un composite céramique-MCP pour le stockage thermique haute température. Le matériau choisi combine un eutectique Al-Si et un mélange céramique, chacun à 50 % massique le tout lié grâce à un ciment d'aluminate de calcium. Après pressage et traitement à 600 °C, la matrice poreuse montre une cohésion limitée en raison d'une hydratation insuffisante du ciment avant traitement thermique. Les particules d'Al-Si, encapsulées dans une coquille d'alumine, assurent néanmoins un bon confinement du MCP même lors de cycles de fusion-solidification répétés. Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage révèlent une fusion stable du composite céramique-MCP autour de 580 °C ainsi qu'une chaleur latente élevée (> 210 J/g), montrant le potentiel du matériau pour une intégration future en impression 3D.

Abstract

The French industry remains a major energy consumer, particularly for heat produced from fossil fuels, while European industrial processes often require temperatures above 500 °C. This work aims to develop a ceramic-PCM composite for high-temperature thermal storage. The selected material combines an Al-Si eutectic and a ceramic mixture, each at 50 wt%, all bounded with calcium aluminate cement. After pressing and heat treatment at 600 °C, the porous matrix shows limited cohesion due to insufficient cement hydration prior to the heat treatment. The Al-Si particles, encapsulated in an alumina shell, ensure effective confinement of the PCM even under repeated fusion-solidification cycles. DSC analyses reveal that the ceramic-PCM composite material is stable with repeatable melting at around 580 °C and a high

latent heat ($> 210 \text{ J/g}$), demonstrating the material's potential for future integration in 3D printing.

1. Introduction

Selon les accords de Paris, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, nécessaire pour limiter le réchauffement climatique à moins de 2°C , exigera des efforts considérables de l'ensemble des secteurs énergétiques. En France, l'industrie représentait environ 18,4 % de la consommation nationale d'énergie finale en 2023 avec une forte dépendance aux combustibles fossiles et à l'électricité pour la production de chaleur [1] alors qu'à l'échelle de l'Union Européenne, plus de 50% de la demande totale des industries métallurgique, chimique et céramique nécessitent une production de chaleur à plus de 500°C [2].

Ce besoin énergétique croissant et la nécessité de limiter l'emploi de sources d'énergie fossiles conduisent à récupérer de la chaleur fatale [3] dont les sources sont essentiellement intermittentes et localisées. Actuellement, seule une part estimée à 20 % de cette chaleur est effectivement utilisée. Quelle que soit la gamme de température, la récupération de cette chaleur, même en partie, représente un levier majeur de décarbonation de l'industrie ($513 \text{ MtCO}_{2\text{eq}}/\text{an}$ à l'échelle de l'UE pour un stockage thermique $> 500^\circ\text{C}$ [4]). Cette récupération contribue à une réduction de la consommation et des coûts énergétiques, des émissions des gaz à effet de serre puis au renforcement de la souveraineté énergétique des industries.

Les accumulateurs de chaleur à base de céramique sont couramment utilisés pour la récupération de chaleur sous forme sensible en raison de leur excellente stabilité thermique et chimique, ainsi que de leur faible coût [5]. Le stockage thermique s'effectue à partir de surplus d'électricité, souvent d'origine renouvelable, ce qui permet aux secteurs industriels l'utilisation de ces mêmes systèmes de stockage sous forme de « Power to Heat » lors des périodes économiquement intéressantes et de réduire leurs coûts énergétiques et de diminuer leur dépendance aux combustibles fossiles. Le projet ACCELERE-3D du programme scientifique de grande ambition régionale PSGAR CERENA (Contribution de la Nouvelle-Aquitaine à la souveraineté énergétique nationale juste et bas carbone) vise à développer des solutions compactes de stockage d'énergie thermique avec des performances énergétiques améliorées. Ces solutions reposent sur l'utilisation de matrices supports gyroïdales en céramique dont la porosité est imprégnée avec des matériaux de stockage d'énergie (matériaux à changement de phase, MCP). La densité énergétique élevée des MCP, leur capacité à stocker à température quasi-constante et la diversité des matériaux disponibles font des systèmes de stockage à chaleur latente des technologies particulièrement compétitives en faveur de la décarbonation de l'industrie [6].

Néanmoins, le changement de phase solide-liquide engendre un risque de fuite en phase fondue dû aux changements volumiques générant des contraintes volumiques internes mais aussi une dégradation chimique et des performances thermiques liées au cyclage journalier. Ainsi, le développement des MCP composites fait l'objet de nombreux travaux présentés dans la littérature. Ils ont pour objectif d'améliorer les performances des MCP mentionnés dans la Figure 1 et de faciliter leur manipulation et intégration aux applications. Il s'agit d'éviter les fuites de liquide lors de la fusion du MCP, de protéger celui-ci vis-à-vis de l'environnement extérieur, de gérer localement le problème de changement de volume propre aux MCP solide-liquide, de réduire les effets de ségrégation et sédimentation quand ils existent et de permettre d'améliorer les transferts thermiques.

Dans notre cas d'étude, les matériaux composites à changement de phase (MCCP) sont constitués de poudres minérales issues de matières premières recyclées imprégnées de MCP inorganique ou métallique (travaux du LaTEP et LaSIE). Dans un second temps, l'étude sera

poursuivie en utilisant des structures architecturées poreuses, imprimées en 3D (travaux de l'IRCER) imprégnées du MCP choisi.

2. Screening et sélection

Les MCP tels que les sels inorganiques et matériaux métalliques pouvant être utilisés pour le stockage de chaleur dans la gamme 500–800 °C sont présentés en Figure 1 [7]. Une partie de ces matériaux a été largement étudiée dans la littérature, en particulier les mélanges de nitrates et de chlorures, notamment pour le stockage de chaleur sensible par sels fondus dans les centrales solaires à concentration (CSP). Bien qu'ils présentent une température de fusion élevée et un coût relativement faible, leur stabilité chimique constitue un enjeu majeur pour la durabilité des systèmes, en particulier en raison de la corrosion des aciers avec lesquels les MCP sont en contact [8].

Pour l'intégration d'un MCP dans une matrice céramique, plusieurs paramètres critiques doivent être pris en compte au-delà des aspects thermiques. Il s'agit notamment de garantir une stabilité chimique entre le MCP et la matrice céramique et d'anticiper les variations volumiques entre les phases liquide et solide. Les MCP métalliques, eux, se distinguent par leur excellente conductivité thermique (150 W/m/K par exemple pour des alliages d'aluminium [9]), assurant des cycles de charge et de décharge rapides. Cela est particulièrement avantageux lorsque le coût de l'électricité devient négatif (surplus d'énergie) car il est possible de stocker rapidement sans endommager le système à l'aide d'éléments résistifs chauffants.

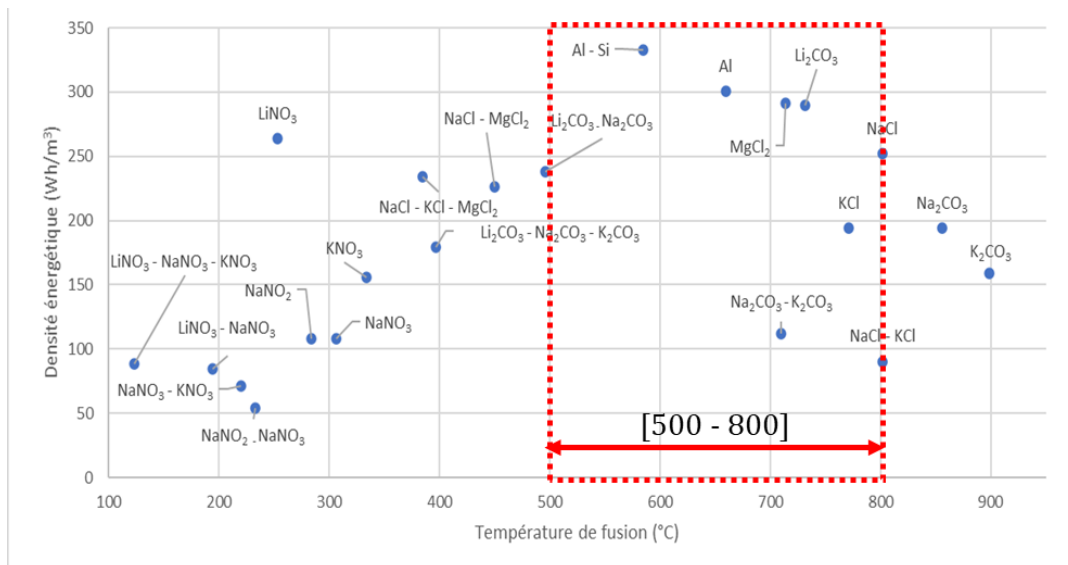


Figure 1: Répartition des différents MCP inorganiques en fonction de leur densité énergétique volumique et de leur température de fusion.

Lors des premiers essais d'encapsulation de MCP à transition solide-liquide dans une matrice céramique, notre choix s'est porté vers l'eutectique Al-Si (88-12 % massique) pour sa température de fusion de 572 °C et sa chaleur latente de fusion de 441 J/g [10] répondant aux exigences thermiques du stockage à haute température. A noter que les valeurs de chaleur latente peuvent varier d'une étude à une autre en raison des différences de composition réelle de l'alliage, de microstructure, d'oxydation ainsi que des conditions et méthodes de mesures. Par ailleurs, les particules d'Al-Si sont recouvertes d'une coquille d'alumine (Al₂O₃), cette couche d'alumine protectrice, a été largement étudiée pour ses propriétés anticorrosion dans des secteurs tels que l'aéronautique [11] et dans une étude pour les centrales solaires à concentrations [12]. Cela permet donc d'envisager la formation d'un MCCP entièrement solide avec confinement du MCP à transition solide-liquide du type cœur coquille. Cette configuration

limite les risques de fuite du MCP à l'état liquide et réduit les déformations d'origine volumique mentionnées précédemment tout en conservant la conductivité thermique de l'alliage permettant d'intensifier les transferts thermiques.

Toutefois, le contrôle de la taille des particules d'Al-Si et les conditions de formation de la couche protectrice en alumine sont essentiels afin de garder un cœur métallique protégé de l'environnement extérieur (i.e. flux de gaz chaud) pour des applications nécessitant un cyclage thermique fréquent autour du point de fusion du MCP. Dans l'étude de *T. Nomura et al.* [13], des particules sphériques d'Al-Si, d'une composition proche de celle de notre étude : Al-25 % massique Si ($T_{\text{fus}} = 577\text{ °C}$ et $L_{\text{fus}} = 432\text{ J/g}$) présentant un diamètre moyen de $36\text{ }\mu\text{m}$ et recouvertes d'une couche périphérique d'alumine d' $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été obtenues après fonctionnalisation par la formation de boehmite suivi d'un traitement thermique à 1130 °C . Les auteurs ont également montré que les particules conservent leurs propriétés thermiques après 300 cycles en DSC, sans qu'aucune fuite ne soit observée. La fonctionnalisation de particules sphériques d'Al-Si sera donc étudiée afin de garantir le confinement du MCP dans une coquille d'alumine. En effet, les coquilles d'alumine formées autour des particules d'Al-Si jouent un rôle de barrière protectrice, limitant les interactions chimiques entre le MCP et les espèces chimiques environnantes.

3. Protocole expérimental de préparation des MCCP

La préparation des pastilles de MCCP est présentée dans la Figure 2. Les matériaux utilisés comme matrice support constituent un mélange de poudres composé d'andalousite, de fumée de silice, toutes deux issues de déchets céramiques recyclés, de carbure de silicium et de SECAR 71 comme liant hydraulique (ciment d'aluminates de calcium, fournisseur IMERYS) le tout désigné comme le mélange M1. Le mélange M1 et l'eutectique Al-Si (Toyal, avec un diamètre compris entre $5\text{ }\mu\text{m}$ et $20\text{ }\mu\text{m}$) sont pesés sous forme de poudres (50 : 50 % massique) avec une précision de 10^{-5} g , puis homogénéisés à l'aide d'une spatule. Une quantité contrôlée d'eau distillée ultrapure est ensuite ajoutée afin qu'elle réagisse avec le ciment SECAR 71 avant une nouvelle étape d'homogénéisation.

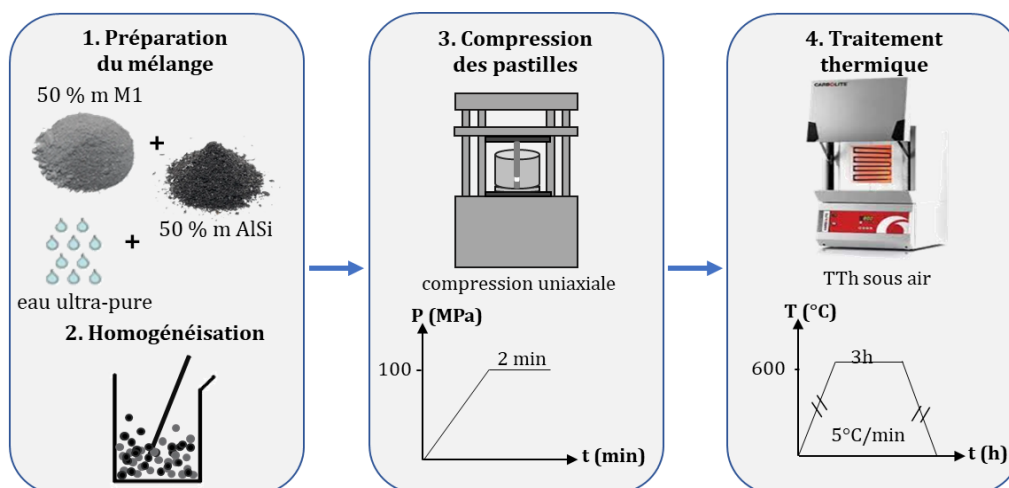


Figure 2 : Procédé de fabrication et mise en forme des MCCP (M1- Al-Si, 50 :50 % massique).

Les pastilles sont formées à l'aide d'une pastilleuse ($\varnothing 5\text{ mm}$) et par compression uniaxiale (InstronTM 5969 avec une cellule de force de 50 kN) en appliquant 100 MPa et en maintenant cette valeur de pression pendant 2 minutes. Elles sont ensuite traitées thermiquement dans un four à moufle sous air jusqu'à 600 °C , avec une rampe de chauffe de 5 °C/min , un palier

isotherme à 600 °C de 3 h, puis un refroidissement à 5 °C/min permettant la pré-oxydation des particules de MCP (permettant la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium protectrice à haute température), la fusion du MCP et la consolidation du MCCP. Enfin, les pastilles sont pesées, mesurées au pied à coulisse, puis sont enrobées d'une feuille de cuivre et mises en coupe transverse à l'aide d'une enrobeuse à chaud à 190 °C avec une résine conductrice. Les pastilles enrobées sont ensuite polies à sec au papier SiC jusqu'au grade 2400 afin d'éviter toute altération de la matrice et faciliter les observations en coupe transverse en microscopie électronique à balayage.

4. Caractérisation expérimentale

L'utilisation de pastilles permet une caractérisation multi-technique du MCCP, leur diamètre peut être adapté en fonction de l'appareillage utilisé (DSC, DRX, MEB). En calorimétrie différentielle à balayage (DSC), elles présentent également l'avantage de limiter le mouillage des sels inorganiques, ceux-ci étant emprisonnés dans la matrice céramique, ce qui contribue à préserver la pérennité de l'appareillage.

Les pastilles préparées permettent d'éviter toute altération de la matrice et de faciliter les observations : vue du dessus en microscopie optique (Keyence VHX-7000 utilisant l'objectif polarisé ZS-200 au grandissement 200) et en coupe transverse en microscopie électronique à balayage (Axia ChemiSEM fonctionnant à 20 kV en mode haut vide). Les images ont été obtenues par électrons rétrodiffusés (BSE) fournissant un contraste chimique.

D'autres observations ont été effectuées en utilisant un spectromètre Raman haute résolution LabRAM HR Evolution (Horiba) équipé d'un microscope confocal Olympus BX 41 et d'un détecteur CCD. Le laser Nd : YAG a été utilisé à une longueur d'onde de 532 nm avec une puissance maximale de 8 mW. Les spectres Raman ont été acquis avec un objectif x 100 et une puissance de 10 % avec un temps d'accumulations de 30 secondes et deux accumulations successives. Les signaux Raman de la α -Al₂O₃ ont été enregistrés entre 500 et 800 nm.

Les analyses thermiques ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage SETARAM Labsys Evo 1600. Les mesures ont été réalisées entre 40 et 600 °C avec une rampe de chauffe de 5 °C/min. Chaque échantillon a été analysé dans un creuset en alumine contenant environ 30 mg de matériau. Avant chaque mesure, un blanc a été réalisé et chaque matériau a été testé trois fois afin de déterminer une moyenne des propriétés thermiques. Enfin, deux atmosphères ont été testées : air synthétique et argon (avec O₂ < 2 ppm et H₂O < 3 ppm).

5. Résultats et discussion

La Figure 3.a) présente une coupe transverse du mélange M1–Al–Si (50 : 50 % massique) après traitement thermique à 600 °C sous air, observée au MEB et b) la pastille après traitement thermique en microscopie optique vue du dessus et de profil. On observe sur la Figure 3.a) de nombreux vides et une faible cohésion entre les différentes particules causant une fragilité de la matrice et une fissuration de la pastille après traitement thermique (Figure 3.b).

Cette fragilité peut s'expliquer par la faible prise en eau du SECAR 71, insuffisante pour assurer une consolidation efficace de la matrice avant le traitement thermique. Par ailleurs, la distribution des différentes poudres apparaît hétérogène : on observe sur la Figure 3.a) une différence de granulométrie entre les différentes particules constituant le mélange M1 et celles de l'eutectique Al–Si et sur la Figure 3.b) des zones claires et sombres ainsi que des billes d'Al–Si cristallisées indiquant un évidement partiel des particules métalliques lors du traitement thermique. Généralement, l'homogénéisation d'un matériau de type MCP solide–liquide se produit lors de la fusion du MCP, permettant une redistribution plus uniforme de la phase liquide dans l'espace inter-particulaire et au sein de la porosité de la matrice céramique [14]. Dans notre

cas, la phase liquide du MCP est emprisonnée dans une coquille d'alumine α qui constitue la phase la plus stable de l'alumine [15], détectée par photoluminescence à l'aide du spectromètre Raman (Figure 4.a). Cette couche d'alumine α s'est formée par oxydation de l'aluminium lors du traitement thermique du MCCP sous air du laboratoire à 600 °C.

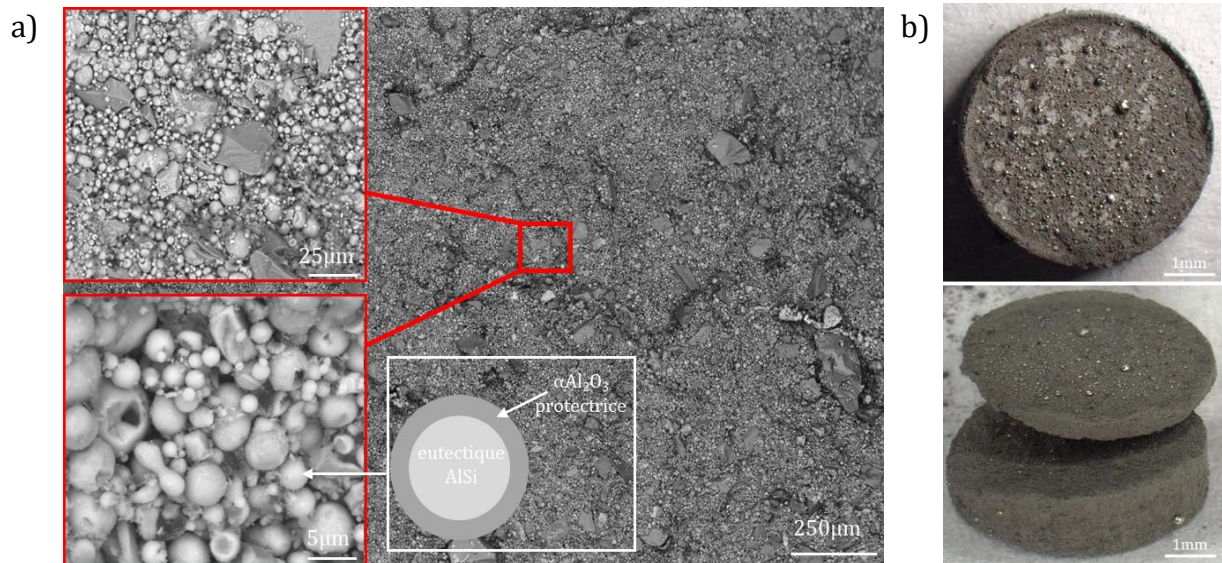


Figure 3 : Images du mélange M1-Al-Si (50 : 50 % massique) après traitement thermique à 600 °C sous air a) en coupe transverse observée au MEB et b) en microscopie optique vu du dessus et de profil.

Cette enveloppe sert de barrière chimique, protégeant le cœur métallique contre l'oxydation et la corrosion dans des environnements agressifs, notamment les sels fondus [15], tout en prévenant les fuites et en assurant la stabilité fonctionnelle du MCP sur le long terme. De plus, la présence d'alumine dans la matrice céramique favorise la compatibilité chimique entre la coquille et la matrice.

La formation de cette coquille garantit ainsi le maintien du cœur métallique et la capacité de stockage thermique, comme le confirment les analyses DSC présentées à la Figure 4.b.

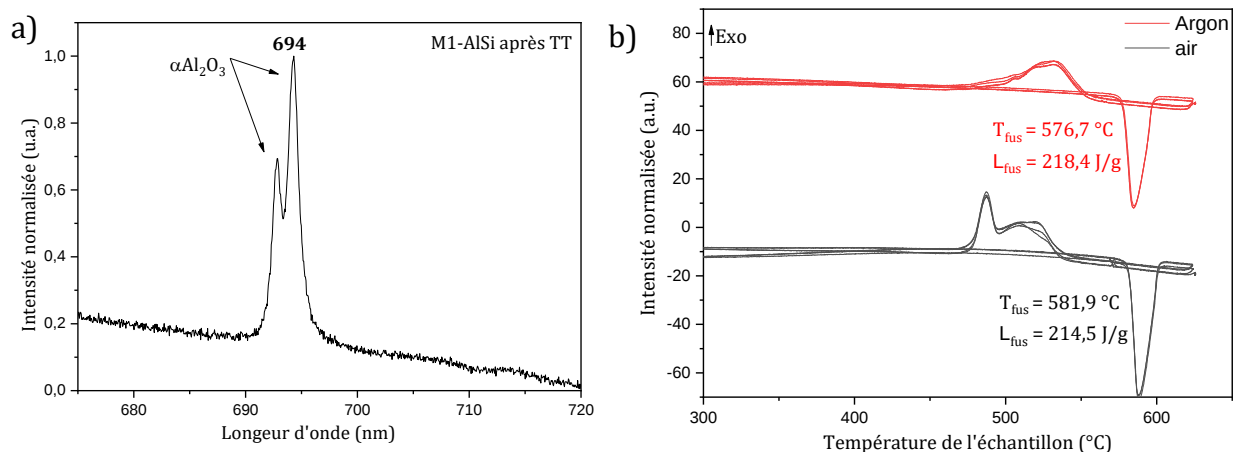


Figure 4 : a) Spectre de l'alumine alpha ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) détectée en fluorescence en périphérie de particules d'Al-Si et b) les thermogrammes obtenus en DSC des MCCP sous air synthétique et sous argon (trois répétitions par échantillon).

Ces analyses représentent trois cycles successifs de fusion et de solidification à 600 °C, chaque cycle étant effectué avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 5 °C/min, sous deux atmosphères distinctes (air synthétique et argon). On retrouve pour les cycles effectués

sous argon, une température moyenne de fusion égale à 576,7 °C, ainsi qu'une chaleur latente de 218,4 J/g, en accord avec la littérature [10]. Les résultats sous air montrent une température de fusion légèrement plus élevée (+ 5,2 °C) mais cela reste dans l'incertitude de la machine (3 %) ainsi qu'une enthalpie de fusion proche de celle sous argon (- 4 J/g). Les différents pics de recristallisation sous air (pics exothermiques dirigés vers le haut) montrent néanmoins des phénomènes qui seront à caractériser dans la suite des travaux. Les résultats confirment la conservation des caractéristiques de fusion et de solidification du matériau.

Le choix de ce MCP microencapsulé facilitera l'intégration du matériau lors de l'impression 3D : les particules d'Al-Si oxydées peuvent se loger dans les espaces inter-particulaires de la matrice et assurer une bonne compatibilité chimique entre les deux composants lors de l'impression.

L'obtention d'un MCCP entièrement solide permet d'envisager l'incorporation d'un second MCP solide-liquide ou solide-solide afin d'augmenter la capacité de stockage thermique et/ou de fournir un contrôle en température différent de l'Al-Si. L'ajout d'autres matériaux à changement de phase tels que des sels inorganiques pourrait donc être envisagé puisque leurs températures de transitions solide-solide et températures de fusion couvrent une large gamme de températures [16].

6. Perspectives

La poursuite de cette étude portera tout d'abord sur l'hydratation du mélange de poudres céramiques afin d'optimiser les réactions d'hydratation et de décomposition du ciment en grenat afin d'assurer une liaison adéquate entre les différentes poudres et une cohésion globale du MCCP. Dans un second temps, les propriétés thermiques du composite seront analysées (DSC) afin de caractériser les transitions de phase du MCP (température de changement d'état et enthalpie de fusion) ainsi que les analyses de capacité calorifique du composite. Ces résultats seront complétés par un cyclage thermique permettant d'évaluer la stabilité chimique et thermomécanique du composite à long terme et la conservation de la capacité de stockage.

Références

- [1] « Bilan électrique 2024. Rapport complet RTE, France » <https://assets.rte-france.com/analyse-et-donnees/2025-09/BE2024%20-%20Rapport%20Complet.pdf>
- [2] « Fraunhofer ISI (2024): Direct electrification of industrial process heat. An assessment of technologies, potentials and future prospects for the EU. Study on behalf of Agora Industry. » Consulté le: 18 novembre 2025. https://www.agora-industry.org/fileadmin/Projects/2023/2023-20_IND_Electrification_Industrial_Heat/A-IND_329_04_Electrification_Industrial_Heat_WEB.pdf?utm_source=chatgpt.com
- [3] « ADEME (2017), La chaleur fatale », Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), ISBN : 979-1-02970-895-4.
- [4] H. Kauko *et al.*, « Industrial thermal energy storage. Supporting the transition to decarbonise industry », 2022, Consulté le: 18 novembre 2025. <https://repository.tno.nl/SingleDoc?docId=55324>
- [5] X. Lao, X. Xu, W. Jiang, J. Liang, et J. Liu, « Effect of excess MgO on microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 17, Part A, p. 22264-22272, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.252.
- [6] S. C. Costa et M. Kenisarin, « A review of metallic materials for latent heat thermal energy storage: Thermophysical properties, applications, and challenges », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 154, p. 111812, févr. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2021.111812.
- [7] M. Liu *et al.*, « Review and characterisation of high-temperature phase change material candidates between 500 C and 700°C », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 150, p. 111528, oct. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111528.
- [8] R. Bradshaw *et al.*, « Corrosion of Alloys and Metals by Molten Nitrates », SAND--2000-8727, 1545803, 174044, août 2001. doi: 10.2172/1545803.

- [9] Y. Liu *et al.*, « Thermal conductivity of binary Al alloys with different alloying elements », *J. Alloys Compd.*, vol. 1010, p. 177257, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.177257.
- [10] R. Fukahori, *et al.*, « Thermal analysis of Al–Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials », *Appl. Energy*, vol. 163, p. 1-8, févr. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.10.164.
- [11] B. Rannou, « Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection », Thesis, Université de La Rochelle, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00839790>
- [12] A. Soleimani Dorcheh *et al.*, « Slurry aluminizing: A solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n° 146, p. 8-15, 2016.
- [13] T. Nomura *et al.*, « Microencapsulated phase change materials with high heat capacity and high cyclic durability for high-temperature thermal energy storage and transportation », *Appl. Energy*, vol. 188, p. 9-18, févr. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.11.025.
- [14] Y. Chang *et al.*, « Review on ceramic-based composite phase change materials: Preparation, characterization and application », *Compos. Part B Eng.*, vol. 254, p. 110584, avr. 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110584.
- [15] B. L. Bates *et al.*, « Creep behavior of pack cementation aluminide coatings on Grade 91 ferritic–martensitic alloy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, p. 32-39, févr. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.008.
- [16] A. Sharma *et al.*, « Review on thermal energy storage with phase change materials and applications », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 2, p. 318-345, févr. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005.

Remerciements

Ces travaux sont réalisés dans le cadre du projet ACCELERE-3D du programme PSGAR CERENA. Les auteurs tiennent à remercier la Région Nouvelle Aquitaine pour ce financement et le réseau R3-TESNA qui a permis d’initier les collaborations ayant abouti à ce projet et à ce consortium. Les auteurs remercient aussi l’ANR CPJ « STOCK » de Benjamin Grégoire (ANR-23-CPJ1-0040-01).