

Evolution de la conductivité thermique de composites PCM/graphite en fonction de la température

Sandrine PINCEMIN^{1*}, Xavier PY², Régis OLIVES²

¹Centre Scientifique des Techniques du Bâtiment (CSTB)

290, Route des Lucioles BP 209 06904 SOPHIA ANTIPOLIS

²Laboratoire PROcédés Matériaux et Energie Solaire (PROMES)

Tecnosud, Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan

Université de Perpignan UPVD

52 avenue Paul Alduy, 66860 Perpignan Cedex

* (auteur correspondant : sandrine.pincemin@cstb.fr)

Résumé

L'intégration d'un stockage à chaleur latente permet d'optimiser le fonctionnement des procédés électro-solaires fortement pénalisés par les intermittences de la source. Dans ce cadre, des composites graphite/sels inorganiques adaptés aux niveaux de puissance et aux capacités de ces procédés (dans la gamme 200-400°C) ont été élaborés et précédemment présentés [1]. Considérant que la conductivité thermique du graphite diminue lorsque la température augmente, de nouvelles mesures ont été réalisées jusqu'à 300°C sur des matrices de graphite naturel expansé et jusqu'au point de fusion des composites. Le montage original de caractérisation, les résultats expérimentaux obtenus et les corrélations correspondantes sont présentés et commentés.

Nomenclature

C_p capacité calorifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$

T température, K

Abréviations

GNE graphite naturel expansé

ICC composite industriel élaboré par compression

Symboles grecs

ρ masse volumique, $kg.m^{-3}$

$\tilde{\rho}$ masse volumique apparente, $kg.m^{-3}$

λ conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$

1. Introduction

Le stockage thermique est une technologie clé pour permettre un meilleur développement et une meilleure pénétration sur le marché des procédés solaires basse température ou à concentration. Différents principes peuvent être utilisés : la chaleur sensible, la chaleur latente et les réactions thermochimiques, chacun présentant des avantages selon les applications ciblées [2]. Pour un objectif de production d'électricité par voie solaire, la densité énergétique et la température de fonctionnement du stockage sont des aspects que l'on cherche dans un cas à maximiser (encombrement, coût) et dans l'autre à contrôler (stockage/destockage à température constante). Les Matériaux à Changement de Phase (PCM) utilisés dans un stockage par chaleur latente s'imposent. Néanmoins, leur faible conductivité thermique ($<1 W.m^{-1}.K^{-1}$) nécessite la présence d'un promoteur de transfert thermique compatible avec le PCM sélectionné. Le choix s'est donc porté ici sur du graphite, disponible sous différentes formes : poudre (TIMREX[®] de TIMCAL) ou graphite naturel expansé (GNE).

2. Principales caractéristiques des composites

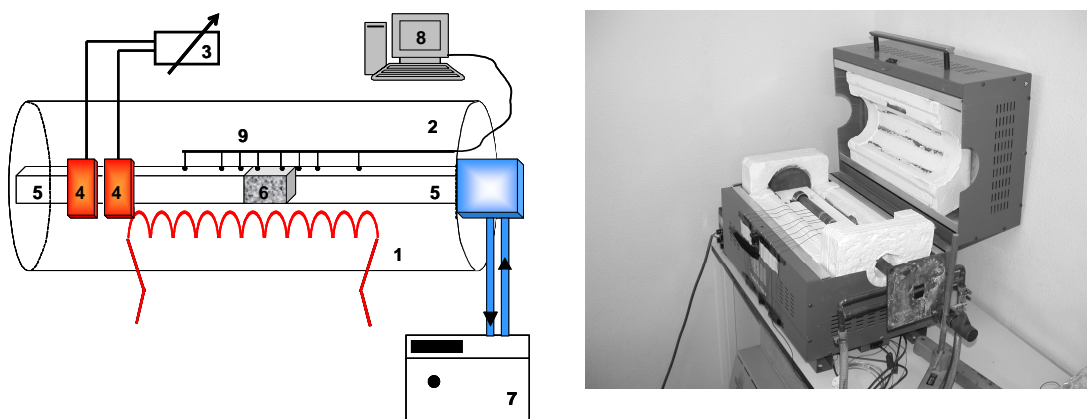
Deux méthodes d'élaboration des composites, précédemment présentées et illustrées [1], ont été mises au point au cours de ce travail : la dispersion de graphite (le sel à l'état de fusion et le graphite sous la forme de paillettes sont mélangés sous agitation) qui permet l'obtention de composites isotropes et la compression à froid (le sel et le graphite sont mélangés puis introduit dans un moule placé sous une presse) qui permet l'obtention de composites anisotropes. Les matériaux obtenus présentent une structure hétérogène, une forte conductivité thermique et une forte capacité de stockage.

3. Caractérisation de la conductivité thermique en fonction de la température

Il existe deux grandes catégories de mesure de la conductivité thermique, les méthodes en régime permanent ou quasi permanent et les méthodes en régime transitoire [3]. Les propriétés particulières des composites étudiés (forte anisotropie, forte conductivité, structure hétérogène) ne permettent pas l'utilisation de méthodes complexes telles que les méthodes transitoires. Le choix s'est donc porté sur des méthodes de caractérisation en régime permanent. La méthode de la barre divisée adaptée aux matériaux conducteurs a donc été sélectionnée. Un montage disponible au laboratoire PROMES [4] a tout d'abord été utilisé pour caractériser les matériaux à température ambiante. Or, les matériaux élaborés au cours de ce travail ne seront pas utilisés à la température ambiante, mais à une température proche du point de fusion du PCM c'est-à-dire entre 200 et 250°C. Une méthode de caractérisation permettant de décrire l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température s'est donc révélée nécessaire. Le montage précédent a alors été modifié pour permettre des mesures en température sous conditions pseudo-adiabatiques. Comme pour le précédent banc de caractérisation, l'erreur expérimentale est de l'ordre de 10%.

3.1. Présentation du montage

Afin de permettre une mesure à une température proche de la température de fusion du PCM, il a été décidé de contrôler la température de l'air environnant en plaçant le montage dans un four destiné à réduire les pertes latérales (Figure 1). La réduction du gradient de température correspondant permet alors d'assurer un transfert le plus unidirectionnel possible. Les fluxmètres utilisés ici sont de forme parallélépipédique, afin que le caractère anisotrope des matériaux puisse être considéré. L'ensemble (référence + échantillon) est isolé thermiquement par une laine de roche ($\lambda \approx 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).



1-Four tubulaire, 2-Isolation, 3-Rhéostat, 4-Collier chauffant, 5-fluxmètres, 6-Echantillon, 7-Bain thermostaté, 8-Acquisition, 9-Thermocouples

Figure 1 : Banc de caractérisation de la conductivité thermique en fonction de la température

La température de mesure est réglée de l'ambiante jusqu'à 300°C, au delà le graphite présent dans le composite risque d'être oxydé par l'oxygène présent dans l'air environnant. Il n'est donc pas envisageable de dépasser cette température critique avec ce montage. L'autre limitation à considérer est la température de changement d'état du PCM, le montage proposé n'est en effet pas adapté à la phase liquide.

3.2. Validation du montage

La validation de ce banc de mesure a nécessité un étalonnage préalable, le choix s'est porté sur la caractérisation de l'évolution de la conductivité thermique de l'acier inoxydable pris comme matériau test. Le laiton a ensuite été sélectionné en tant qu'étalon. Les propriétés des deux métaux sont regroupées dans le Tableau 1 [5], la loi de comportement de l'acier inoxydable vis-à-vis de la température est présentée par l'équation (1).

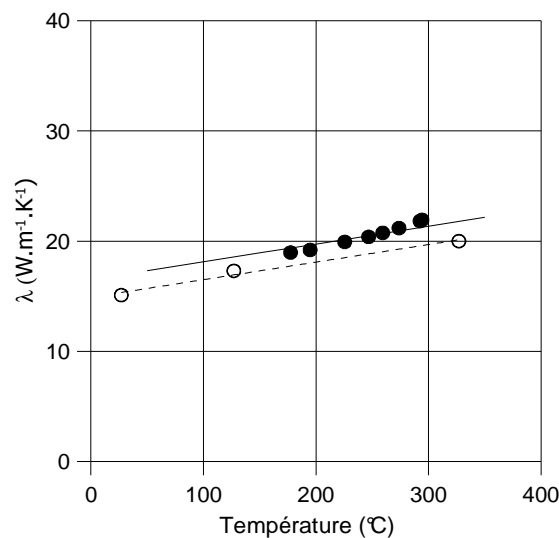
	c_p [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	ρ [kg.m ⁻³]	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]				
			T=100 K	T=200 K	T=300 K	T=400 K	T=600 K
Laiton	380	8530	75	95	110	137	149
Acier inoxydable (AISI 304 L)	468	8238			13,5	15,2	18,3

Tableau 1: Propriétés thermiques connues du matériau utilisé [5]

$$\lambda_{acier} = 0,0162T + 14,52 \text{ Avec } T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (1)$$

$$\lambda_{mesuré} = 0,0162T + 16,5 \text{ Avec } T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (2)$$

Les résultats de la calibration sont présentés sur la Figure 2. Un décalage entre les deux courbes est constaté : les pentes des droites sont les mêmes mais les ordonnées à l'origine sont sensiblement différentes (équations (1) et (2)). Cette différence provient essentiellement des variations de composition de l'acier inoxydable (d'un fournisseur à l'autre) qui peuvent provoquer de telles variations des propriétés thermiques effectives.



(○) Valeurs de la littérature, (---) λ_{acier} (1), (●) Valeurs expérimentales, (—) $\lambda_{mesuré}$ (2)

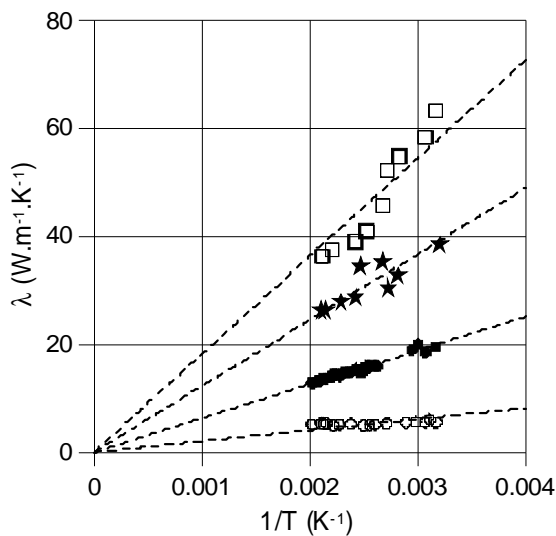
Figure 2: Calibration du banc de mesure de la conductivité en fonction de la température, comparaison des valeurs de la littérature et des valeurs obtenues expérimentalement

Pour les composites élaborés dans le cadre du programme DISTOR, l'étalon choisi est l'acier inoxydable, les valeurs ciblées par les composites étant proches. De plus la connaissance apportée par la calibration permet d'utiliser pour nos mesures la loi de

comportement de l'acier inoxydable selon la température à laquelle l'exploitation est effectuée (équation (1)). Cependant, l'utilisation de ce banc ne permet pas de caractériser les matériaux de très faible conductivité thermique comme les sels purs. Ceux-ci ne présentent qu'une très faible variation de la conductivité thermique en fonction de la température, la précision des thermocouples utilisés étant proche de 1°C, il ne sera pas possible d'observer ces variations précisément. En termes de mesures, celles-ci ne peuvent se faire que lorsque la température de l'échantillon et la température de l'enceinte sont égales ou très proches. Ceci permet d'assurer des conditions quasi-adiabatiques et donc de limiter les pertes thermiques.

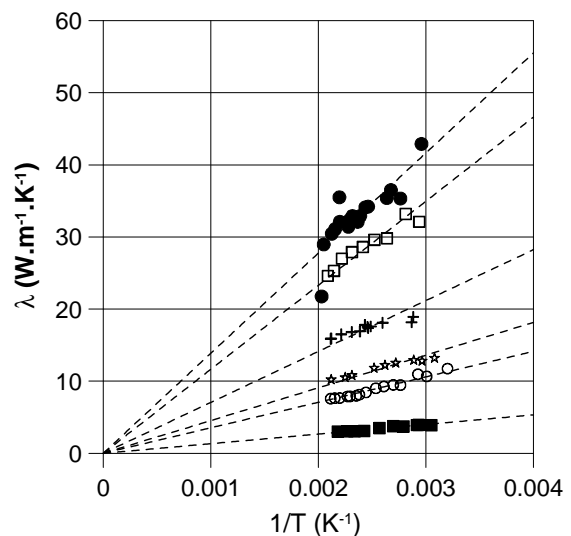
4. Résultats expérimentaux

Comme pour la plupart des solides, la conductivité thermique du graphite est fortement dépendante de la température. Si on considère l'exemple du graphite pyrolytique, le maximum de conductivité thermique est atteint vers -173°C et varie selon que l'on considère le transport suivant la direction radiale ou axiale [6]. Aussi dans notre domaine d'expérimentation ($T \geq T_{\text{ambiante}}$), la conductivité thermique s'inscrit dans un régime de décroissance. Toutefois, la littérature ne fournit ni données expérimentales ni modèle sur le GNE. Il s'est donc révélé nécessaire d'étudier l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température des matrices de GNE. Par la suite, des mesures ont été réalisées sur une gamme complète de composites. Seuls quelques résultats de conductivité thermique, obtenus sur la face dont la conductivité thermique la plus élevée (ici radiale), sont présentés ici. Les matériaux sélectionnés sont : les matrices de GNE (Figure 3) et les composites élaborés par compression à froid (ICC - Figure 4).



(○) $\tilde{\rho}=50 \text{ kg.m}^{-3}$, (●) $\tilde{\rho}=175 \text{ kg.m}^{-3}$, (★) $\tilde{\rho}=325 \text{ kg.m}^{-3}$, (□) $\tilde{\rho}=350 \text{ kg.m}^{-3}$, (---) $\lambda=A/T$

Figure 3 : Mesure de la conductivité en fonction de la température des matrices de GNE dans le sens radial



(■) ICC 5, (○) ICC 10, (★) ICC 15, (+) ICC 20, (□) ICC 25, (●) ICC 30, (---) $\lambda=A/T$

Figure 4 : Mesure de la conductivité thermique des ICC en fonction de la température sur la face de conductivité thermique la plus élevée. (ICC "20" pour 20% en masse de graphite dans le composite)

Dans les deux cas, on constate que la conductivité thermique diminue de façon inversement proportionnelle à l'élévation de la température. Cette diminution est d'autant plus importante que la densité apparente de la matrice ou la quantité de graphite présente dans l'échantillon est élevée. Selon Klemens ([7], équation (3)), il existe une relation liant la

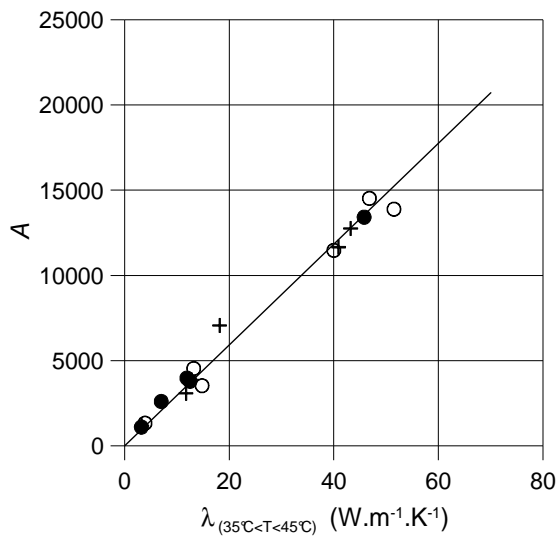
conductivité thermique et la température pour les matériaux à base de carbone. On retrouve cette relation pour chacun des composites caractérisés ici.

$$\lambda(T).T = cste \quad (3)$$

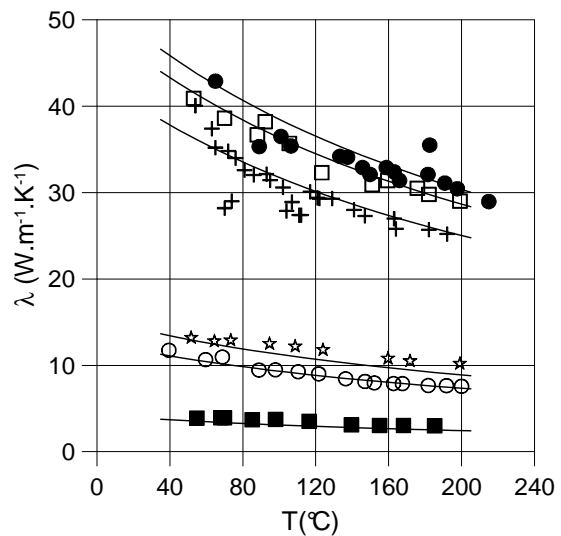
5. Relation entre conductivité thermique et température

La pente de la droite (A) a été calculée pour tous les composites. Après analyse des résultats, le paramètre (A) a pu être identifié comme étant le produit de la conductivité thermique à température ambiante (λ_0) et la température ambiante (T_0) (équation (4) et Figure 5). Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et cette équation est constatée sur la Figure 6.

$$A = 296 \times \lambda_0 \quad (4)$$



(○) face 1, (●) face 2, (+) face 3, (-) $A=296 \times \lambda_0$



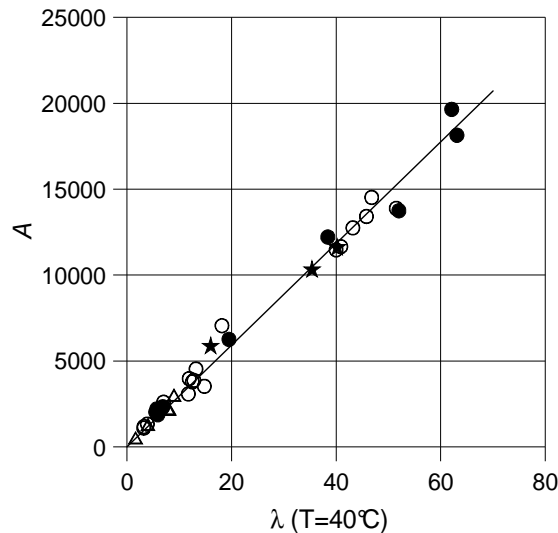
(-) $\lambda(T)=\lambda_0 \times (T_0/T)$, (■)-ICC 5, (○) ICC 10, (☆) ICC 15, (×) ICC 20, (□) ICC 25, (●) ICC 30

Figure 5: Relation entre la conductivité thermique à température ambiante pour les différentes faces du composite et la valeur du coefficient A.

Figure 6: Comparaison entre les résultats expérimentaux pour les composites élaborés par compression et l'équation (5)

$$\lambda(T) = \lambda_0 \frac{T_0}{T} \text{ avec } T_0 = 296K \quad (5)$$

La synthèse des résultats est présentée sur la Figure 7. On constate ainsi que l'influence du sel présent majoritairement dans le composite est négligeable. Seul le graphite dicte le comportement de la conductivité du composite en fonction de la température. Une bonne concordance apparaît pour l'ensemble des résultats. Par conséquent l'évolution de la conductivité thermique des composites et des matrices de GNE dont la densité apparente est inférieure à 250 kg m^{-3} peut se mettre sous la forme décrite par l'équation (5).



(●) GNE, (○) ICC, (★) Comprimés, (Δ) Dispersés, (-) $A = 296 \times \lambda_{35^{\circ}\text{C} < T < 45^{\circ}\text{C}}$

Figure 7 : Relation entre le coefficient empirique A et la conductivité thermique à température ambiante pour l'ensemble des matériaux étudiés.

6. Conclusion

Ces mesures permettent ainsi de connaître le comportement des composites élaborés pour un stockage thermique par chaleur latente à des fins de production centralisée d'électricité. Le montage expérimental mis au point au cours de ce travail a permis d'identifier l'évolution de la conductivité thermique des composites élaborés pour un stockage par chaleur latente pour les moyennes températures. Il apparaît alors que la conductivité thermique s'inscrit dans un régime de décroissance bien représenté par une loi simple en $1/T$.

Remerciements

Cette étude a bénéficié du soutien financier de la communauté Européenne (6^e PCRD) dans le cadre du programme européen DISTOR.

Références

- [1] S. Pincemin, X. Py, R. Olivès, M. Christ, O. Oettinger, Elaboration et caractérisation de matériaux composites de stockage thermique à forte puissance, *Congrès Français de thermique : Défis Thermiques dans l'industrie nucléaire, 16-19 mai 2006, Ile de Ré.*
- [2] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfert analysis and applications, *Applied thermal engineering*, 23-3 (2003), 251-283.
- [3] A. Degiovanni, Conductivité et diffusivité thermique des solides, *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, R 2 850.
- [4] R. Olivès, S. Mauran, A highly conductive porous medium for solid-gas reactions: effect of the dispersed phase on the thermal tortuosity. *Transport in porous media*, 43-2 (2001), 377-394.
- [5] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G.Klemens, *Thermophysical properties of matter, Vol. 1: Thermal conductivity of metallic solids, IFI/Plenum Press, New-York, 1970.*
- [6] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G.Klemens, *Thermophysical properties of matter, Vol. 2: Thermal conductivity of nonmetallic solids, IFI/Plenum Press, New-York, 1970.*
- [7] P.G. Klemens and D.F. Pedraza, *Thermal conductivity of graphite in the basal plane, Carbon, Vol. 32, Issue 4, pp 735-741, 1994.*