

# Elaboration et caractérisation thermo-physique des composites paraffine/graphite

\*Mohamed Lachheb<sup>1</sup>, Mustapha Karkri<sup>2</sup>, Fethi Albouchi<sup>1</sup>, Foued Mzali<sup>1</sup>, Sassi Ben Nasrallah<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ecole National d'Ingénieur de Monastir. Laboratoire des Etudes des systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE). Avenue Ibn El Jazzar, Route de Kairouan, 5019 Monastir, Tunisie.

<sup>2</sup>Université Paris Est, CERTES, 61 avenue du General de Gaulle 94010 Créteil, cedex, France France.

\* (correspondant : E-mail: [lachheb\\_med@yahoo.fr](mailto:lachheb_med@yahoo.fr))

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude expérimentale des propriétés thermophysiques des composites MCP en vue de leur utilisation comme éléments de stockage/déstockage de chaleur à basse température. Le but est d'augmenter la conductivité thermique effective et la vitesse de stockage/restitution de l'énergie sous forme de chaleur latente. Deux types de graphites ont été utilisés : le graphite synthétique (Timrex SFG75) et le graphite recyclé issu des échangeurs de chaleur tubulaires en graphite. Différents échantillons avec une fraction massique de graphite qui vaut 0%, 5%, 10%, 15% et 20% ont été élaborés par compression uni-axiale à froid. Des mesures de conductivité thermique effective et de la diffusivité thermique axiales ont été réalisées en utilisant la méthode périodique et comparées à différents modèles théoriques.

## Nomenclature :

$m$	masse (Kg)	<i>Indices et exposants</i>	
$a$	diffusivité thermique ( $m^2 s^{-1}$ )	$eff$	effective (composite)
$C_p$	capacité calorifique ( $J.kg^{-1}K^{-1}$ )	$m$	matrice, masse
$V$	volume du composite ( $m^3$ )	$f$	charge
$D$	densité ( $Kg.m^{-3}$ )	$c$	composite
<i>Symboles Grecs</i>		$v$	fraction volumique
$\lambda$	conductivité thermique ( $W.m^{-1}K^{-1}$ )		
$\phi$	fraction massique		
$\rho$	masse volumique ( $Kg.m^{-3}$ )		

## 1. Introduction

A l'heure où chacun débat sur la protection de l'environnement et les diminutions de la consommation énergétique, de nouveaux matériaux apparaissent sur le marché. Les matériaux à changement de phase présentent un avantage et une technologie qui serait avantageuse tant sur le plan écologique qu'économique. Ils peuvent apporter des avantages compétitifs (baisse de la consommation énergétique, gain du confort dans la vie sociale, refroidissement de packaging électronique, etc.). Les enjeux écologiques mondiaux donnent plus de légitimité et intérêt à l'utilisation des matériaux à changement de phase (MCP) dans plusieurs domaines (biomatériaux, bâtiment, semi-conducteurs, composites...). Il est reconnu que ces matériaux à changement de phase présentent des limitations très pénalisantes pour les procédés: faible conductivité thermique, surfusion, stabilité. Le travail proposé vise à mettre au point l'intégration de graphite dans une matrice de paraffine. Le but est d'augmenter la conductivité thermique effective et la vitesse de stockage/restitution de l'énergie sous forme de chaleur latente. Deux types de graphites ont été utilisés: le graphite synthétique (Timrex SFG75) et le graphite recyclé issu des échangeurs de chaleur tubulaires en graphite. Différents échantillons avec des fractions massiques en graphite qui valent 0%, 5%, 10%, 15% et 20% ont été élaborés par la technique de compression uni-axiale à froid. Des mesures de conductivité thermique effective et de la diffusivité thermique des composites (paraffine/graphite) ont été réalisées en utilisant la méthode périodique « DICO »[1].

## 2. Elaboration des matériaux composites

Les composites sont dédiés au stockage de chaleur à forte capacité et forte puissance. Ils doivent donc posséder deux caractéristiques : une forte chaleur latente et une forte conductivité thermique. L'obtention de ces deux niveaux de performance nécessite dans un premier temps de sélectionner les différents constituants du composite adapté aux contraintes imposées par le procédé.

### 2.1. Sélection de MCP

Le choix de MCP est primordial, des critères de sélection ont été proposés dans la littérature [2]. Le MCP doit avoir sa température de fusion en adéquation avec l'application ciblée, une forte chaleur latente et chaleur spécifique, une bonne stabilité du matériau lors des cycles thermique fusion-cristallisation et une faible variation de volume lors du changement d'état. Des MCPs organiques tels que la paraffine sont des bons candidats dédiés pour le stockage de chaleur à basse température. La paraffine sélectionnée dans notre étude a une température de fusion qui se trouve dans l'intervalle 56°C-58°C, de conductivité thermique  $0.23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et une masse volumique qui vaut  $900 \text{ kg/m}^3$ .

### 2.2. Le graphite

Le graphite, fortement conducteur d'électricité et de chaleur, est aussi très résistant à la corrosion, il existe sous plusieurs formes. Les poudres synthétiques Timrex SFG75 et le graphite recyclé sont les deux types de graphite utilisés dans ce travail.

- Le graphite recyclé (graphilor) issu des échangeurs tubulaires à bloc de graphite (figure 1), ce type de graphite a une masse volumique  $1936 \text{ kg.m}^{-3}$  et il possède une conductivité thermique et électrique élevée et une résistance exceptionnelle à la corrosion.
- La deuxième variété du graphite utilisée dans cette étude est le TIMREX SFG75 de masse volumique  $2240 \text{ kg.m}^{-3}$ , c'est un graphite synthétique possédant une structure cristalline extrêmement régulière, il se présente sous forme de lamelles micrométrique. Ce type de graphite est produit par la société TIMCAL Graphite & Carbon, ses domaines d'applications sont nombreux et variés. Il s'agit d'un composé utilisé pour ses qualités conductrices dans le domaine de dopage de polymères, les piles à combustible, etc.

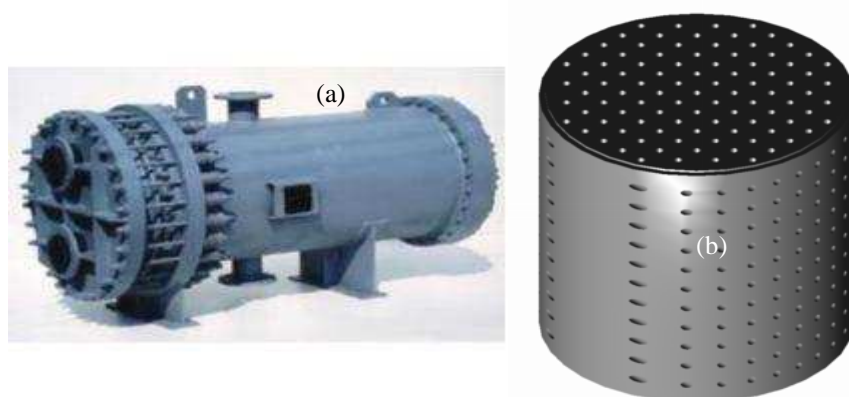


Figure 1 : (a) échangeur tubulaire en graphite, (b) schéma d'un bloc de graphite

### 2.3. Méthodes d'élaboration

La diversité des formes de graphite (poudre, mousse, etc.) permet de proposer différentes voies d'élaboration des matériaux composites paraffine/graphite: l'imprégnation [3], dispersion ou compression uni-axiale à froid [4]. Dans notre étude on s'intéresse seulement à la dernière voie d'élaboration: la compression uni-axiale à froid, dans cette méthode on réalise un mélange homogène de poudres de MCP et de graphite. Le mélange est ensuite introduit dans un moule puis on applique

une pression uni-axiale prédéterminée sur la poudre. Les vermicules de graphite forment alors une matrice consolidée dont la porosité est partiellement remplie par la paraffine. Les quantités de la paraffine et de graphite sont fixées, pour un volume de matériau donné, de façon à obtenir une matrice de graphite avec une densité apparente en accord avec le niveau de conductivité thermique souhaité. Cette méthode est caractérisée par le moindre coût énergétique car la paraffine ne nécessite pas d'être fondue avant l'usage. Pour cette raison on a utilisé cette méthode pour l'élaboration de nos matériaux composite. Cette méthode aboutit à une matrice de paraffine consolidée par du graphite en forme de disque de rayon 30mm et d'épaisseur 5mm (figure 2).

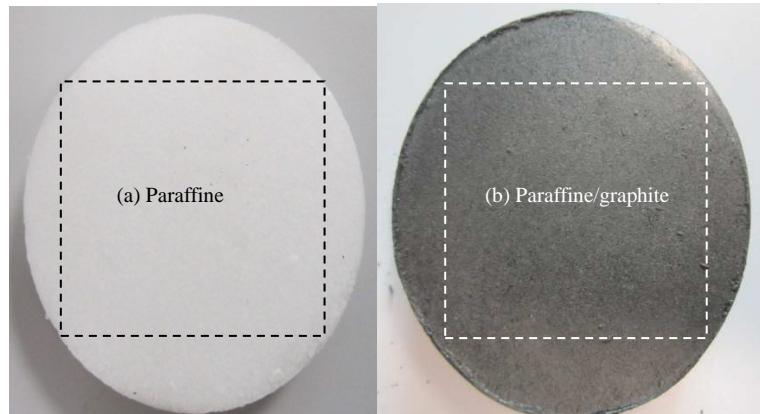


Figure 2 : Exemple des composites élaborés (a) paraffine, (b) paraffine/graphite.

### 3. Méthode de caractérisation thermophysique

Le dispositif de mesure « DICO » permet la caractérisation de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique et de la chaleur spécifique des matériaux à température ambiante. Il est composé principalement de deux plaques métalliques de dimensions : (42mm\*42mm\*5mm) entre lesquelles est inséré l'échantillon à étudier. L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte sous vide secondaire, afin de minimiser les échanges par convection [1].

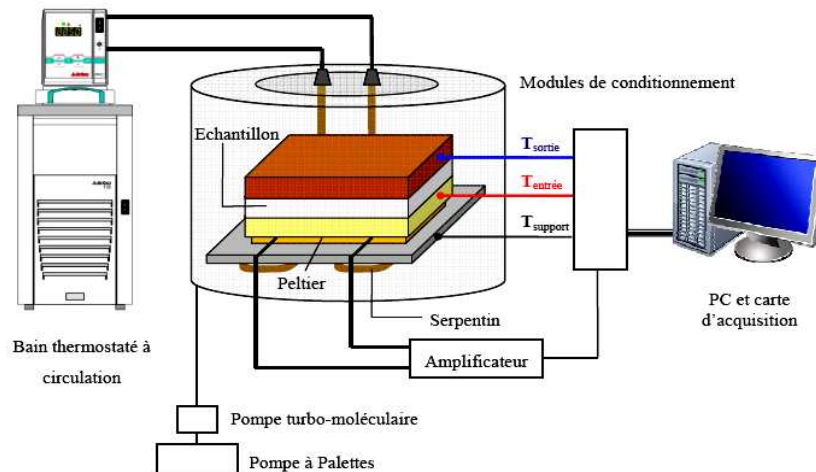


Figure 3: Dispositif expérimentale de la méthode périodique « DICO »

La face avant de la plaque inférieure (réalisée en laiton) est soumise à une excitation thermique périodique à l'aide d'un bloc Peltier. La face arrière de la deuxième plaque (réalisée en cuivre) est en contact avec l'air. Une mesure de la température est effectuée de part et d'autre de l'échantillon (face avant et face arrière) à l'aide de thermocouples de type K. A partir de ces deux mesures, la fonction de transfert thermique du matériau est calculée. Pour retrouver les paramètres thermo-physiques des échantillons, nous procédons à l'identification simultanée de la diffusivité et de la conductivité

thermique à partir de la minimisation de l'écart entre les deux fonctions de transfert thermiques (expérimentale et théorique). Les incertitudes des paramètres identifiés sont directement données à partir des éléments diagonaux de la matrice de covariance. La valeur de la chaleur spécifique ainsi que son incertitude relative est retrouvée à partir de les valeurs expérimentales de la conductivité et de la diffusivité thermique.

#### 4. Résultats et discussions

##### 4.1. Mesure de conductivité et diffusivité thermique

Le dispositif expérimental « DICO » présenté précédemment nous permet de mesurer simultanément la conductivité et la diffusivité thermique des composites graphite/paraffine.

Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique effective  $\lambda_c$  et la diffusivité thermique  $a_c$  sont obtenues par identification pour les différents composites en fonction de la fraction massique de graphite (SFG75 ou graphite recyclé) sont représentés dans la figure 4. Les incertitudes fournies pour chaque valeur sont données pour un niveau de confiance de 95%. Les incertitudes relatives sur  $\lambda_c$  et  $a_c$  sont également fournis.

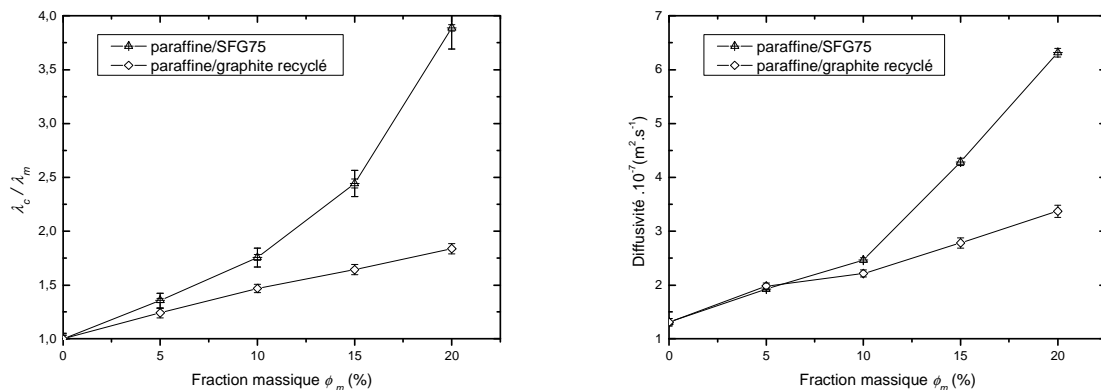


Figure 4: Evolution de conductivité thermique (a), diffusivité thermique en fonction de la fraction massique du graphite (b).

Pour les deux séries d'échantillons, on note une augmentation régulière de la conductivité et de la diffusivité thermique au fur et à mesure que la fraction massique du graphite augmente. Par ailleurs, il semble que les valeurs des propriétés thermo-physiques obtenues pour les deux séries d'échantillons sont proches pour les faibles fractions massiques du graphite 5% et 10%, par contre pour une fraction massique plus élevée 15% et 20%, on obtient des valeurs plus importantes de la conductivité axiale et de la diffusivité thermique pour la série d'échantillon (paraffine/SFG75). Nous pouvons expliquer cela par une probable existence des impuretés dans le graphite recyclé d'une part, et de sa faible conductivité thermique par rapport au SFG75 d'autre part.

##### 4.2. Mesure de densité

La détermination de la densité est importante pour l'estimation de la capacité thermique massique des nos échantillons. Des mesures de densité ont été réalisées en utilisant un pycnomètre de laboratoire. Les résultats des composites paraffine/graphite recyclé et paraffine/SFG75 sont représentés et comparés aux valeurs théoriques (loi des mélanges) sur la figure 5. On constate un bon accord entre les mesures de densité et la loi des mélanges avec un écart maximum de l'ordre de 2.5% et 3.66% respectivement pour les composites paraffine/graphite recyclé et paraffine/SFG75 à 15% de taux de charge. Ceci traduit la qualité du mélange avec en particulier l'absence de bulles d'air.

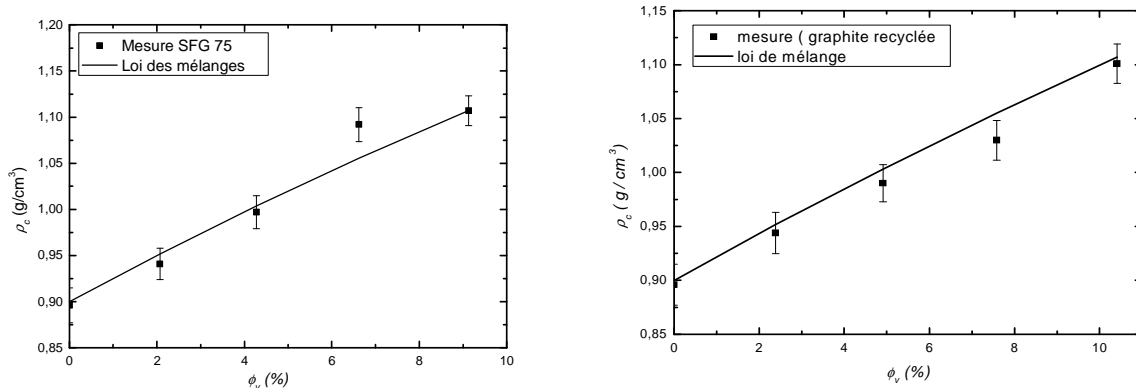


Figure 5: Evolution de la densité des composites en fonction de la fraction volumique de graphite

### 4.3. Détermination de la capacité calorifique

En s'appuyant sur les mesures de la conductivité thermique effective, de la diffusivité thermique et de la masse volumique apparente (loi des mélanges), on peut remonter à la capacité calorifique en utilisant l'équation suivante :

$$C_{pc} = \frac{\lambda_c}{\rho_c \cdot a_c} (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (1)$$

La figure 6 représente la variation de la capacité calorifique estimée des composites paraffine/graphite recyclé et paraffine/SFG75 en fonction de la fraction massique de graphite. D'après cette figure, on constate une diminution non linéaire de la capacité calorifique du composite en fonction de la fraction massique de graphite. On remarque que les valeurs de capacité calorifique du composite paraffine/SFG75 sont supérieures à celles du composite paraffine/graphite-recyclé pour les fractions massiques 5%, 10% et 20% (excepté à 15%). Il est possible de dire que cette variation inattendu pour la fraction massique 15% est peut être due à l'homogénéité du l'échantillon ce qui influe directement sur la capacité calorifique.

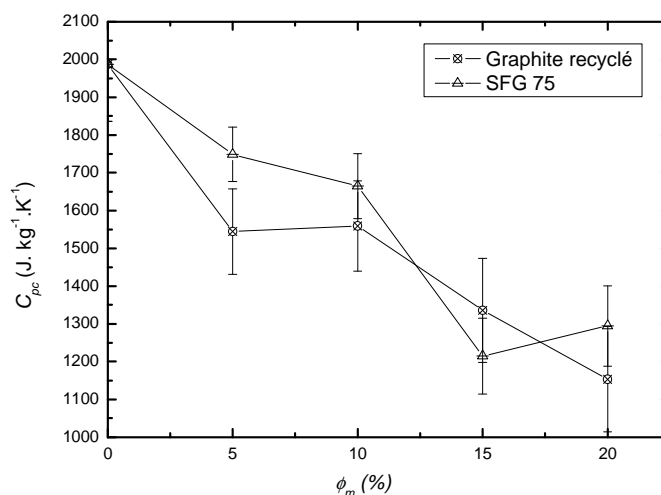


Figure 6 : Evolution de la capacité calorifique en fonction de la fraction massique de graphite

## 5. Modèles théoriques de prédiction de la conductivité thermique

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de la conductivité thermique mesurée et théorique en fonction de la teneur en charge pour les différents composites. De nombreux modèles ont été proposés par le passé pour la prédiction de la conductivité thermique de matériaux composites. Dans ce travail, nous utiliserons seulement quatre modèles.

**Hashin et Shtrikman** [5] développent un modèle de prédiction de la conductivité thermique effective pour les matériaux composites macroscopiquement homogènes et constitués de deux phases. Selon Hashin et Shtrikman la conductivité effective s'exprime par les relations suivantes en introduisant les paramètres sans dimension C et D :

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = \frac{1 + (d-1)\phi\bar{\beta}}{1 - \phi\bar{\beta}} \quad (2)$$

Avec :

$$\bar{\beta} = \left[ \frac{1}{D} - \left(1 + \frac{C}{D}\right) \right] / \left[ \frac{1}{D} + (d-1)\left(1 + \frac{C}{D}\right) \right] \quad (3)$$

Tel que :  $\phi$  est la fraction massique,  $d$  est un paramètre qui représente la dimension du système et définit la forme des charges. Dans le cas d'une inclusion sphérique  $d = 3$ , pour les cylindres  $d = 2$ .  $r$  est le rayon des particules et  $h_c$  est la conductance entre la particule et la matrice.

$D = \lambda_m / \lambda_f$  : Le rapport entre les conductivités des deux phases.

$C = r_c \lambda_m / r$  : la résistance de contact réduite située à l'interface sphère.

Le modèle de **Bruggeman** [6] est l'un des corrélations utilisées pour la prédiction de la conductivité thermique effective. Ce modèle est basé sur les suppositions de **Maxwell** et présenté par l'équation suivante :

$$1 - \phi = \left[ \frac{\lambda_f - \lambda_{eff}}{\lambda_f - \lambda_m} \right] \left[ \frac{\lambda_m}{\lambda_{eff}} \right]^{1+x} \quad (4)$$

Telle que  $x$  est une constante qui dépend de la géométrie des inclusions ( $x = 2$  pour les inclusions sphérique,  $x = 1$  pour les inclusions cylindriques).

**Lewis et Nielson** [7] ont modifié et adapté l'équation de **Halpin-Tsai** pour les modules élastiques des matériaux composites à la conductivité thermique des composites remplis par des inclusions. L'équation de Lewis et de Nielson est donnée par :

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \quad (5)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} B = \frac{\frac{1}{D} - 1}{\frac{1}{D} + A} \\ \psi = 1 + \frac{D(1 - \phi_{max})\phi}{\phi_{max}^2} \end{cases}$$

Ou  $A$  est une constante qui dépend de la forme et de l'orientation des inclusions dans le composite, dans le cas d'une inclusion sphérique  $A = 1.5$  et  $\phi$  est la fraction massique.

Le modèle de **Hatta & Taya** [8] permet le calcul de la conductivité thermique des composites. Cette approche prend en compte la forme et les interactions entre les charges. L'équation de **Hatta & Taya** est donnée par:

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m} = \left[ 1 + \varphi_f \frac{(\lambda_f - \lambda_m)(2S_{33} + S_{11}) + 3\lambda_m}{J} \right] \quad (6)$$

avec:

$$J = 3(1 - \varphi_f)(\lambda_f - \lambda_m)S_{11}S_{33} + \lambda_m \left[ 3(S_{11} + S_{33}) - \varphi_f(2S_{11} + S_{33}) + 3 \frac{\lambda_m^2}{\lambda_f - \lambda_m} \right] \quad (7)$$

$S_{ii}$ : facteur lié à la géométrie des inclusions. Pour une inclusion sphérique  $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1/3$ .

La figure 7 représente une comparaison entre les valeurs expérimentales de la conductivité thermique des paraffine/graphite recyclé et les modèles théoriques précités. Les calculs de la conductivité thermique effective des composites ont été effectués en utilisant les valeurs expérimentales de la conductivité thermique axiale de la matrice  $\lambda_{paraffine} = 0.233 (W.m^{-1}.K^{-1})$  et du graphite-recyclé  $\lambda_{gr-recyclé} = 23 (W.m^{-1}.K^{-1})$ . Nous constatons une augmentation non linéaire de la conductivité thermique avec la fraction massique de graphite. Cette augmentation est attendue puisque la conductivité thermique de graphite recyclé est supérieure à celle de la paraffine. D'après cette figure on peut dire que les valeurs mesurées de la conductivité thermique pour les fractions massiques 0%-20% sont en bon accord avec les modèles de prédictions. D'après la littérature, il y'a généralement une divergence entre les conductivités thermiques théoriques et expérimentales à partir d'une fraction massique supérieur à 30%. Dans notre cas (taux de charge maximum 20%) la prise en compte de la résistance thermique de contact (modèle de Hashin et Shtrikman) n'a pas d'effet. C'est la raison pour la quelle nous avons choisi une faible valeur de  $C = 1\%$  et un rapport entre les conductivités des deux phases  $D \in [10^{-2}, 10^{-3}]$ .

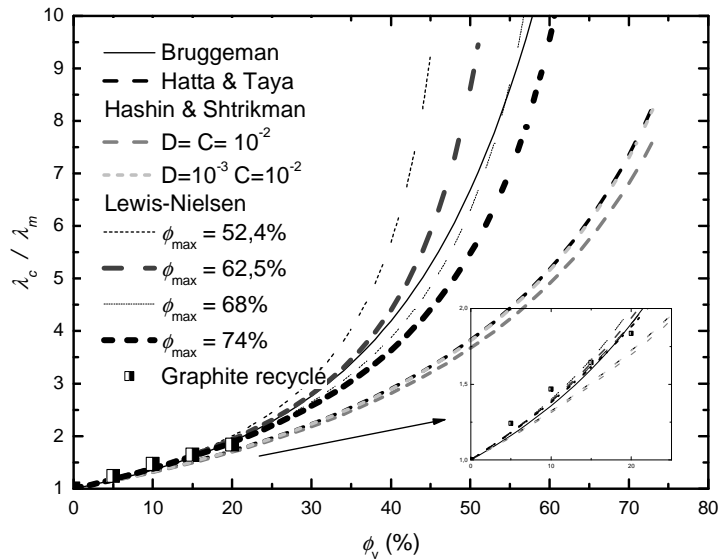


Figure 7: Comparaison entre les conductivités théoriques et expérimentales.

## 6. Conclusions

Des matériaux composites paraffine /graphite avec différentes fractions massiques du graphite qui valent 5%, 10%, 15% et 20% élaborés par compression uni-axiale ont été caractérisés. On note que l'élaboration par compression à froid (uni-axiale ou isostatique) aboutit à une matrice consolidée de paraffine/graphite et en forme de disque. De ce fait, les propriétés thermo-physiques mesurées sont axiales (dans le sens de la compression). Les conclusions générales qui découlent de l'examen des résultats de cette étude sont :

- La conductivité thermique effective axiale des composites paraffine/graphite augmente progressivement avec la fraction massique de graphite. La conductivité thermique de la matrice est égale à  $0.233 (W.m^{-1}.K^{-1})$ . Celle des composites paraffine/graphite prend des valeurs entre 0.3 et 0.9  $(W.m^{-1}.K^{-1})$  pour des fractions massiques de graphite SFG comprises

entre 5 et 20%. Et des valeurs de conductivité thermique qui varient entre 0.23 et 0.43  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , pour des fractions massiques de graphite recyclé comprises entre 5 et 20%.

- Pour la fraction massique 20% de graphite, on obtient des valeurs des rapports des conductivités thermiques axiales d'environ 1.8 et 3.8 pour le graphite recyclé et le graphite SFG75, respectivement.
- La variation de la diffusivité thermique effective avec la fraction massique de graphite présente une allure tout à fait semblable à celle de la conductivité thermique, avec bien évidemment un taux d'augmentation plus marqué pour le graphite SFG75.
- La capacité calorifique effective des composites diminue progressivement avec la fraction massique de graphite.
- On remarque une bonne concordance entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées des conductivités thermiques effectives.

### Références:

- [1] Abdelwaheb T, Mustapha K, Laura P, Chokri B, Yves C, Sami B et Fabiola V, Thermal and mechanical properties of maize fibres-high density polyethylene biocomposites, *Journal of composite materials*, (2012), 1-11.
- [2] Sharma A, Tyagi VV, Chen C.R, Buddhi D, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13 (2009), 318–345.
- [3] M. Xiao, B. Feng, K. Gong, Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high conductivity, *Energy Conversion and Management*, Vol. 43 (2002), 103-108.
- [4] Zoubir A, Jerome L, Elena Palmo Del Barrio, KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>- Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. - Elaboration methods and thermal properties, *Applied Thermal Engineering* vol. 30 (2010), 1580-1585.
- [5] Hashin Z, Shtrikman S, A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials, *Journal of Applied Physics*, Vol. 33 (1962), 3125-313.
- [6] Serhat D, A numerical study on the effective thermal conductivity of composite materials, graduate school of Natural and Applied sciences of Dokuz Eylul University, MASTER THESIS, IZMIR, (2004).
- [7] Lewis T, Nielsen L, Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites, *Journal of Applied Polymer Science* vol. 14 (1970) , 1449-1471.
- [8] Mustapha K, Abderrahim B , Laurent I , Bertrand G , Yves C, Numerical and experimental study of thermo-physical properties of spheres composite materials, *High Temperatures-High Pressures*, Vol. 40(2011) , 61–84.