



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées

THÈSE

Présentée par

Yassine EL KARIM

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Energétique et Génie des matériaux

Thème :

**Nouveaux alliages métalliques pour le stockage de l'énergie
thermique à haute température « CSP »**

Soutenu le samedi 19 mars 2022 à 10h devant la commission d'examen :

Pr. Mohamed EZZINE	Professeur, Faculté des Sciences Ben M'Sick, Université Hassan II, Casablanca	Président/ Rapporteur
Pr. Ahmed JOUAITI	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Rapporteur
Pr. Abdellatif ESSOUMHI	Professeur, Faculté polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Rapporteur
Pr. Abdessamad EL FAIK	Professeur, Université Polytechnique Mohamed VI, Benguerir	Examineur
Pr. Ahmed BAHLAOUI	Professeur, Faculté polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Examineur
Pr. Rachid LBIBB	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan II, Mohammedia	Directeur de Thèse

Remerciement

Tout d'abord, je remercie Allah de m'avoir donné le courage et la patience sans lesquels je n'aurais certainement jamais pu mener ce projet à terme.

Ensuite, je tiens à adresser plus particulièrement mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse le professeur Mr. Rachid LBIBB pour l'aide combien précieuse et efficace qu'il m'a apportée, pour sa patience, sa rigueur et ses encouragements qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail. Malgré ses nombreuses responsabilités, il a toujours répondu présent, me montrant ainsi la voie tout en me laissant une grande liberté de pensée et d'action.

J'adresse également mes remerciements chaleureux à Mr. Abdessamad FAIK et Mr. Yaroslav Grosu qui m'ont accueilli au centre CIC ENRGIGUNE en Espagne. Ainsi, un grand merci à tous les autres membres du centre avec qui j'ai pu partager des moments de travail collectif.

Je saisis l'occasion aussi pour offrir toutes mes sincères considérations aux membres de jury, Pr. Mohamed EZZINE, Pr. Ahmed JOUAITI, Pr. Abdellatif ESSOUMHI, Pr. Abdessamad EL FAIK et Pr. Ahmed BAHLAOUI, qui ont sacrifié de leur temps précieux et qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir juger, critiquer et corriger ce travail.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire de développement durable, dirigé par Mr Ahmed JOUAITI, qui m'ont fait passer de bons moments pour décompresser durant toute cette période. Sans oublier de remercier tout le corps de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

Je remercie vivement le staff de lycée Youssef Bno Tachafine à Ouled Abdellah, ainsi que toute personne qui m'a apporté une aide aussi petite soit-elle ou grande lors de la réalisation de ce mémoire de thèse

Enfin, j'exprime toute mon affection et ma gratitude à ma famille (mes parents, mes frères et ma sœur...) pour sa patience et son soutien indéfectible.

Abstract:

The main aim of this thesis is to explore new classes of materials with high thermal conductivity, metal alloys, as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage (TES) application. This work focuses on the development and characterization of a series of binary metal alloys based on magnesium and copper, so as to identify new eutectic compositions with adequate melting temperatures combined with appropriate thermophysical properties for their use as PCM storage media at high temperature for concentrated solar power (CSP).

The first part of this experimental work consists of developing two binary eutectic alloys $Mg_{84}Cu_{16}$ and $Mg_{59}Cu_{41}$ (at.%) by using different routes of preparation. After the synthesis processes, a complete structural analysis is conducted by combining different techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to confirm or to correct the theoretical compositions of the synthesized metal alloys. The second part of this work is devoted to assessing the most relevant thermophysical properties of these materials in this field such as the melting temperature, the heat capacity, the latent heat, the thermal diffusivity and conductivity. The third part investigates thermal stability of $Mg_{84}Cu_{16}$, Which the most promising PCM in this work. The final part of this work studies the compatibility between $Mg_{84}Cu_{16}$ and the different containment materials like SS304, SS316 and INCONEL, in order to identify the most suitable stainless steels that can be used in the construction of thermal energy storage unit for $Mg_{84}Cu_{16}$ alloy.

The obtained results make magnesium-copper alloys one of the most promising materials for thermal energy storage application due to the highest thermal conductivity reported so far in 400-550°C temperature range and their good thermal stability.

Key words: Corrosion test; High thermal conductivity; Latent heat storage; Phase change materials; Structural characterization; Thermophysical properties ;

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est de développer de nouvelles classes de matériaux à haute conductivité thermique, les alliages métalliques, en tant que matériaux à changement de phase (MCP) pour les applications de stockage de l'énergie thermique (SET). Ce travail consiste à développer et à caractériser une série d'alliages métalliques binaires à base de magnésium et de cuivre, dont le but d'identifier de nouvelles compositions eutectiques avec des températures de fusion adéquates combinées à des propriétés thermophysiques appropriées pour leur utilisation comme média de stockage à haute température adapté aux procédés solaires thermodynamiques à concentration (CSP).

La première partie de ce travail expérimental concerne le développement de deux alliages eutectiques binaires $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ (at.%) en utilisant différentes voies de préparation. Après les processus de synthèse, une analyse structurale complète est menée en combinant différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de confirmer ou de corriger les compositions théoriques des alliages métalliques synthétisés. La deuxième partie de ce travail consiste à évaluer les propriétés thermophysiques les plus pertinentes de ces matériaux dans ce domaine, telles que la température de fusion, la capacité thermique, la chaleur latente, la diffusivité et la conductivité thermiques. La troisième partie porte sur l'étude de la stabilité thermique du $Mg_{84}Cu_{16}$, le MCP le plus potentiel dans ce travail. La dernière partie de ce travail vise à étudier la compatibilité entre l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ et différents matériaux de confinement, à savoir SS304, SS316 et INCONEL, en vue d'identifier les aciers inoxydables les plus appropriés qui peuvent être utilisés dans la construction d'une unité de stockage d'énergie thermique contenant l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$.

Les résultats obtenus font des alliages à base de magnésium et cuivre l'un des matériaux les plus prometteurs pour les applications de stockage de l'énergie thermique en raison de leur conductivité thermique la plus élevée rapportée jusqu'à présent dans la plage de température de 400-550°C et de leur bonne stabilité thermique.

Mots clés : Caractérisation structurale ; Conductivité thermique élevé ; Matériaux à changement de phase ; Propriétés thermophysiques ; Stockage par chaleur latente ; Tests de corrosion

Publications scientifiques

Publications dans les revues scientifiques :

- 1- **Article:** **Y. El Karim**, Y. Grosu, A. Faik, and R. Lbibb, "Investigation of magnesium-copper eutectic alloys with high thermal conductivity as a new PCM for latent heat thermal energy storage at intermediate-high temperature," J. Energy Storage, vol. 26, p. 100974, Dec. 2019. Indexation Scopus et web of Science; IF = 3,762
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100974>
- 2- **Papier de conférence :** **Yassine El Karim**, Yaroslav Grosu, Abdessamad Faik, and Rachid Lbibb , "Investigation of Mg₂₁Cu₄ eutectic alloy as new PCM for latent heat thermal energy storage", AIP Conference Proceedings 2126, 200016 (2019) ; Indexation Scopus et web of Science
<https://doi.org/10.1063/1.5117731>
- 3- **Article :** **Yassine El karim**, Abdessamad Faik, Yaroslav Grosu et Rachid Lbibb1 « New metallic PCMs for thermal energy storage in concentrated solar power (CSP)» ; Revue de l'Entrepreneuriat et de l'Innovation, volume 2, N°6.
- 4- **Article:** A.RAIS, **Y.EL KARIM** et R.LBIBB « Thermodynamic investigation of Mg-Si binary alloys » ; International Journal of Applied Engineering Research ; Volume 11, Number 14 (2016) pp 8181-8184; Indexation Scopus

Communications :

- 1- **Communication orale** intitulée : « *Nouvel alliage métallique a base de magnésium et cuivre pour le stockage de l'Energie thermique à haute température (csp)* », dans le cadre de la 1ère Journée scientifique sur « Environnement et Climat » au sein de l'école supérieure de technologie de Béni-Mellal, le 14 Juin 2019 .
- 2- **Communication par affiche** intitulée : « *Investigation of Mg₂₁Cu₄ eutectic alloy as new PCM for latent heat thermal energy storage*» dans le 24 -ème Conférences de SolarPACES ,le 2 – 5 Octobre 2018 à Casablanca au Maroc.
- 3- **Communication orale** intitulée : « *Nouveaux Matériaux pour le Stockage Thermique à Haute Température (CSP)* », dans le cadre de la 1ère Rencontre sur la Recherche et l'Innovation (R2I'18) au sein de la faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, le 10 et 11 Mai 2018.

- 4- **Communication par affiche** intitulée : « *Nouveaux matériaux pour le stockage thermique à haute température(CSP)*» au Forum International sur les changements climatiques sous le thème “La lutte contre le changement climatique, vecteur de développement économique et social ”organisé entre le 18-19 octobre 2016 à Beni Mellal
- 5- **Communication par affiche** intitulée : « *Etude thermodynamique de l’alliage Mg-Si comme matériau de stockage pour le (CSP)*» au Forum International sur les changements climatiques sous le thème “La lutte contre le changement climatique, vecteur de développement économique et social ”organisé entre le 18-19 octobre 2016 à Beni Mellal
- 6- **Communication par affiche** intitulée « *Stockage thermique à haute température (SCP)* », dans le cadre de l’université du printemps au sein de l’Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal (11-15 Avril 2016).

Table de matière

Remerciement.....	i
Abstract:.....	ii
Résumé	iii
Publications scientifiques.....	iv
Table de matière.....	vi
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xii
Nomenclature	xiii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	5
1. Contexte énergétique :.....	5
1.1. Contexte énergétique mondial :.....	5
1.2. La stratégie énergétique marocaine :.....	7
2. Énergie solaire :.....	9
2.1. L'intérêt de l'énergie solaire :.....	9
2.1.1. L'énergie solaire photovoltaïque :.....	11
2.1.2. L'énergie solaire thermique à basse température.....	11
2.1.3. L'énergie solaire à haute température ou solaire thermodynamique	11
3. Les centrales solaires thermodynamique :.....	11
3.1. Intérêt de concentration de rayonnement du soleil.....	12
3.2. Fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique :.....	13
3.3. Les types des centrales thermodynamiques.....	14
3.3.1. La filière cylindro-parabolique :.....	15
3.3.2. La filière à miroir de Fresnel	16
3.3.3. La filière parabolique :.....	17
3.3.4. La filière « centrale à tour	18
3.4. Etudes comparatives de différentes techniques des centrales thermodynamiques :	19
3.5. Synthèse :.....	20
4. Stockage de l'énergie	20
4.1. Les formes de stockage de l'énergie.....	20
4.1.1. Stockage de l'énergie sous forme mécanique :.....	21

4.1.2. Le stockage sous forme d'énergie cinétique :.....	21
4.1.3. Stockage électrochimique.....	22
4.1.4. Systèmes de stockage magnétique supraconducteurs.....	22
4.1.5. Le stockage de l'énergie sous forme thermique :.....	22
4.2. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique :.....	24
4.3. Le stockage de l'énergie thermique par chaleur sensible et par chaleur latente :.....	25
4.3.1. Principe de stockage par chaleur sensible :.....	26
4.3.2. Principe de stockage par chaleur latente	26
4.4. L'intérêt du stockage de l'énergie thermique par chaleur latente.....	29
5. Conclusion :.....	31
Chapitre 2 : Sélection du MCP	33
1. Classification des matériaux	33
1.1. Les MCPs organiques :	35
1.1.1. Les paraffines	35
1.1.2. Les acides gras.....	35
1.1.3. Les alcools de sucre.....	36
1.2. Les MCPs inorganiques :	37
1.2.1. Les sels :	37
1.2.2. Les sels hydratés	38
1.2.3. Les alliages métalliques.....	39
2. Etat de l'art sur l'utilisation des MCPs métalliques :	41
2.1. Etat de l'art.....	41
2.2. Synthèse :	45
3. La sélection du MCP.....	45
3.1. Les critères thermiques.....	46
3.1.1. La température de transition de phase :	46
3.1.2. La densité de stockage	46
3.1.3. La conductivité thermique	46
3.1.4. La stabilité thermique	46
3.1.5. Le degré de surfusion.....	46
3.1.6. La variation de volume au changement de phase	47
3.2. Les critères économiques	47
3.2.1. Prix	47
3.2.2. La disponibilité	47

3.3. Les critères de compatibilité chimique	47
3.3.1. Compatibilité avec les matériaux de construction	47
3.3.2. Toxicité et inflammabilité	48
3.4. Le choix du MCP	48
4. Etude Thermodynamique des alliages sélectionnés.....	49
4.1. Notions sur les diagrammes de phases.....	49
4.1.1. Définition du diagramme de phase.....	49
4.1.2. Définition d'un métal pur.....	49
4.1.3. Définition de l'alliage	50
4.1.4. Le système eutectique	50
4.2. Le système Mg-Cu	52
4.3. Calcul de la chaleur latente des alliages eutectiques binaires.....	52
5. Conclusion.....	54
Chapitre 3 : Méthodes de synthèse et techniques expérimentales	55
1. Techniques de synthèse.....	55
1.1. Produits de départ :	55
1.2. Méthode de synthèse	56
2. Protocole de cyclage thermique accéléré et l'étude compatibilité :	57
2.1. Évaluation de la stabilité du MCP	57
2.2. Protocole de Tests de Compatibilité.....	57
3. Méthodes de caractérisation structurale	59
3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :.....	59
3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage MEB :.....	59
3.1.2. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie :	60
3.2. Préparation de l'échantillon :	61
3.3. La diffraction des rayons X :	62
3.3.1. Diffractomètres utilisés pour les études DRX	62
3.3.2. Principe de la diffraction des rayons X.....	62
3.3.3. L'analyse de diffractogramme	64
4. Méthodes de caractérisation thermophysiques.....	65
4.1. L'analyse calorimétrique différentielle	65
4.1.1. Principe :	65
4.1.2. Appareil utilisé	66

4.2. Mesure de la capacité calorifiques des échantillons	67
4.3. Calcul de la masse Volumique :.....	68
4.4. Détermination de la diffusivité thermique :	69
Chapitre 4 : Caractérisation structurale et thermophysique	72
1. Caractérisation structurale :	72
1.1. Etude de la structure cristalline	72
1.2. Caractérisation microstructurale	74
1.3. Synthèse	77
2. Caractérisation thermophysiques.....	78
2.1. Analyse calorimétrique différentielle	78
2.2. Détermination de la capacité calorifique.....	79
2.3. Détermination de la masse volumique :	81
2.4. Détermination de la diffusivité et la conductivité thermique	82
3. Conclusion.....	85
Chapitre 5 : Evaluation de la stabilité et de la compatibilité du MCP	87
1. Tests de stabilité thermique	87
1.1. Stabilité de la microstructure :.....	88
1.2. Stabilité des propriétés thermophysiques.....	88
2. Tests de compatibilité entre les alliages et les matériaux de construction.....	90
2.1. Tests de compatibilité avec les aciers inoxydables standards :	90
2.2. Tests de compatibilité avec l'acier inoxydable spécial INCONEL	93
3. Conclusion.....	94
Conclusion générale et perspectives	96
Références	101

Liste des figures

Figure 1: Distribution de Part d'énergie renouvelable dans la production d'électricité	1
Figure 2 : Croissance de la demande mondiale d'énergie de 2019 à 2040	6
Figure 3:la consommation d'énergie primaire du Maroc en 2017	7
Figure 4:Le parc éolienne de Tarfaya	9
Figure 5: Répartition des centrales solaires thermodynamiques à la surface du globe (NREL)	12
Figure 6:: Schéma en bloc d'une centrale solaire thermodynamique	14
Figure 7:Les différents modes de concentration pour les centrales thermodynamiques à concentration.....	15
Figure 8:Principe de la concentration cylindro-parabolique	15
Figure 9:Une partie de la central solaire NOOR, technologie cylindro-parabolique, de Ouarzazate ..	16
Figure 10:: Principe de concentration solaire avec la technologie linéaire-Fresnel	16
Figure 11:Centrale de Puerto Errado 2, Espagne.....	17
Figure 12:Principe de la concentration parabolique	18
Figure 13:Principe de la concentration solaire pour les centrales solaires à tour.....	18
Figure 14:Centrale solaire à tour NOOR 3 à Ouarzazate	19
Figure 15::Classification des systèmes de stockage d'énergie	21
Figure 16:Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermochimique	23
Figure 17:Classification des réactions mise en jeu pour le stockage par voie thermochimique.....	24
Figure 18:Profil de changement de phase pendant le stockage par chaleur latente	27
Figure 19:Diagramme de classification des MCP	34
Figure 20:Photo de dispositif de stockage à changement de phase à haute température inventé.....	42
Figure 21:Illustration du concept TES en $AlSi_{12}$ de Kotze et al	43
Figure 22:a) Unité de stockage à l'échelle du laboratoire de 3 kWh au centre CIC.....	44
Figure 23:Diagramme binaire à eutectique générique	51
Figure 24:Eutectique lamellaire (gauche) ou globulaire (droite).....	51
Figure 25:Diagramme de phases expérimental du système Cu-Mg	52
Figure 26:Matière première pour la synthèse de Mg-Cu	55
Figure 27:Montage de synthèse de de Mg-Cu.....	56
Figure 28:Des échantillons de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ (à gauche) et $Mg_{59}Cu_{41}$ (à droite)	56
Figure 29:(a) Montage expérimental (b) Paramètres du cycle thermique accéléré	57
Figure 30: a) Morceaux des différents acier placés en contact avec l'alliage métallique	58

Figure 31:échantillon coupé et poli pour l'analyse SEM.....	59
Figure 32: Microscope électronique à balayage (MEB) Quanta FEG 250.	60
Figure 33:: échantillon coupé et poli pour l'analyse MEB.....	61
Figure 34:Machine de polissage Saphir 520	62
Figure 35:Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl)	63
Figure 36:Schéma d'u calorimètre à balayage	65
Figure 37:Thermogramme représentant un cycle fusion-cristallisation	66
Figure 38:l'appareil STA 449 F3 Jupiter.....	67
Figure 39: Photographie des cellules en aluminium 20 µL Perkin-Elmer –	67
Figure 40:Le pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340	68
Figure 41:L'appareil de flash laser (LFA) (LFA 457 MicroFlash™ NETZSCH)	70
Figure 42: Echantillons préparés pour la mesure de la diffusivité ; b) Creuset en saphir pour LFA.....	71
Figure 43:Diagrammes XRD et identification des phases de l'alliages eutectique Mg ₈₄ Cu ₁₆	73
Figure 44:Diffractogramme de l'alliages eutectique Mg ₅₉ Cu ₄₁	74
Figure 45:Images MEB de Mg ₈₄ Cu ₁₆ alliages eutectiques à quatre grossissements. Erreur ! Signet non défini.	
Figure 46:Spectre EDX enregistré de l'alliage Mg ₈₄ Cu ₁₆	75
Figure 47:Observation par MEB de la surface de l'alliages Mg ₅₉ Cu ₄₁ à quatre grossissements	76
Figure 48:Analyse EDX de l'alliage Mg ₅₉ Cu ₄₁	77
Figure 49:Températures et enthalpies de fusion (a) et de solidification (b) de l'alliage Mg ₈₄ Cu ₁₆ obtenues à partir de la DSC pour des vitesses de chauffage/refroidissement de 10 °C/min.....	78
Figure 50:Courbes DSC de fusion (a) et de solidification (b) de Mg ₅₉ Cu ₄₁	79
Figure 51:La diffusivité thermique de Mg ₈₄ Cu ₁₆ et Mg ₅₉ Cu ₄₁ mesurée par la méthode du flash laser.82	
Figure 52:La variation des conductivités thermiques calculées en fonction de la température.....	83
Figure 53:Micrographies MEB montrant la nucléation hétérogène de la phase intermétallique.....	84
Figure 54: a) Images MEB du candidat (Mg ₈₄ -Cu ₁₆) après 30 cycles thermiques	88
Figure 55:Images MEB de la section transversale de la zone de contact des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 avec l'alliage fondu eutectique Mg ₈₄ Cu ₁₆).	91
Figure 56:Cartographie EDX des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 dans l'alliage fondu.....	92
Figure 57:Images MEB de la section transversale de la zone de contact des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 avec l'alliage fondu eutectique Mg ₈₄ Cu ₁₆	93
Figure 58:Évolution de la température du lit en fonction du temps et pour différentes positions ...	100

Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison des potentialités mondiales de quelques énergies renouvelables.....	10
Tableau 2:Quelques caractéristiques techniques principales des systèmes de concentration	20
Tableau 3 : Caractéristiques des différents systèmes de stockage de chaleur	25
Tableau 4 : Quelques exemples de paraffines.....	35
Tableau 5: Quelques exemples d'acides gras saturés.	36
Tableau 6:Exemples des alcools de sucre qui ont été étudiés comme PCM	37
Tableau 7:Exemples des sels ioniques potentiellement utilisé tant que MCP	38
Tableau 8:Quelques exemples des sels hydratés	39
Tableau 9:Propriétés thermophysiques de certains alliages métalliques étudiés	40
Tableau 10:Propriétés thermophysiques de certains alliages métalliques étudiés (300-700 °C)	40
Tableau 11: Les valeurs théoriques de la température et l'enthalpie de fusion	54
Tableau 12:Composition chimique de certains aciers inoxydables	58
Tableau 13 : La chaleur spécifique calculée et mesurée en fonction de la température des alliages.	80
Tableau 14 : La chaleur spécifique mesurée en fonction de la température des alliages eutectiques	81
Tableau 15:Masse volumique mesurée et calculée des alliages eutectiques $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$. ..	82
Tableau 16:Comparaison des propriétés thermophysiques des eutectiques.	85
Tableau 17:Chaleur latente de fusion, température de début de fusion capacité calorifique et masse volumique du candidat $Mg_{84}Cu_{16}$ à différents nombres de cycles thermiques mesurés par DSC.....	89
Tableau 18 :Résumé des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.....	97

Nomenclature

Alphabet Latin

A_a	Surface du concentrateur	[m ²]
A_c	Surface de l'absorbeur	[m ²]
A_t	Amplitude de température	[K] ou [°C]
C	Facteur de concentration : $C = \frac{A_c}{A_a}$	[-]
C_p	Capacité thermique massique, à pression constante	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire	[m]
G	Energie libre de Gibbs	[J]
H	Enthalpie	[J]
L	Chaleur latente	[J. kg ⁻¹]
P_u	Puissance utile	
m	Masse	[kg]
n	Ordre de diffraction (nombre entier).	[-]
Q	Quantité d'énergie stockée	[J]
r	Rendement de conversion de l'énergie solaire	[-]
R	Constante des gaz parfaits $R = 8,314$	[J. mol ⁻¹ . K ⁻¹]
RPD	La différence relative en pourcentage	[%]
S	Entropie	[J. K ⁻¹]
T	Température	[K]
V	Volume	[m ³]
x ou X	Fraction molaire ou massique	[-]

Alphabet Grec

α	Diffusivité thermique ; $\alpha = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}}$	[m ² . s ⁻¹]
β_0	Taux de chauffage sous-jacent (moyen)	[K. s ⁻¹]
ε	Emissivité ; $0 \leq \varepsilon \leq 1$	[-]
φ	Flux de l'énergie solaire	[W]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann ; $\sigma = 5,6710^{-8}$	[W. m ⁻² . K ⁻⁴]
λ	Conductivité thermique ; $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$	[W. m ⁻¹ . K ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[kg. m ⁻³]
ω	Fréquence angulaire	[s ⁻¹]

Indices et exposants (latins et grecs)

a	Ambiante
c	Chaud
e	Eutectique
eq	Équilibre
f	Froid
i ou 0	Initiale
l	Liquide
m	Fusion (Melting)
p	Pression constante
r	Réaction
RT	Température ambiante (Room temperature)
s	Solide
u	Utile

Sigles

AIE	Agence internationale de l'énergie
ATD	Analyse thermique différentielle
ATEP	Approvisionnements totaux en énergie primaire
CSP	Centrale solaire thermodynamique à concentration
DNI	Rayonnement solaire direct
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
ESC	Énergie solaire concentrée
GES	Gaz à Effet de Serre
LFA	Appareil de flash laser
MCP	Matériau à changement de phase
MEB	Microscopie électronique à balayage
NREL	Laboratoire national sur les énergies renouvelables
RT	Température ambiante (Room temperature)
SET	Stockage de l'énergie thermique
SETCL	Stockage de l'énergie thermique par chaleur latente

Introduction générale

Le monde connaît depuis d'un siècle un important développement économique. Le développement industriel, l'augmentation du parc automobile, la croissance simultanée de la population et la multiplication des équipements domestiques ont été accompagnés par une demande de plus en plus accrue sur les énergies fossiles qui engendrent des émissions de gaz nocifs pour l'environnement et dont les ressources se font de plus en plus rares. Face à ces enjeux énergétiques, il devient primordial d'adopter une nouvelle stratégie énergétique. La politique énergétique mondiale actuelle s'inscrit dans une perspective de développement durable visant à :

- Diversifier les ressources d'énergies en développant les énergies renouvelables qui offrent l'avantage d'être illimitées, non polluantes, propres et toujours disponibles. Elles comprennent principalement l'hydroélectricité, l'énergie éolienne, l'énergie solaire, la géothermie et la biomasse.
- Diminuer la consommation énergétique en adoptant les mesures de l'efficacité énergétique, à travers des programmes pilotes d'optimisation de la performance énergétique des exploitations agricoles, industrielles et domestiques.

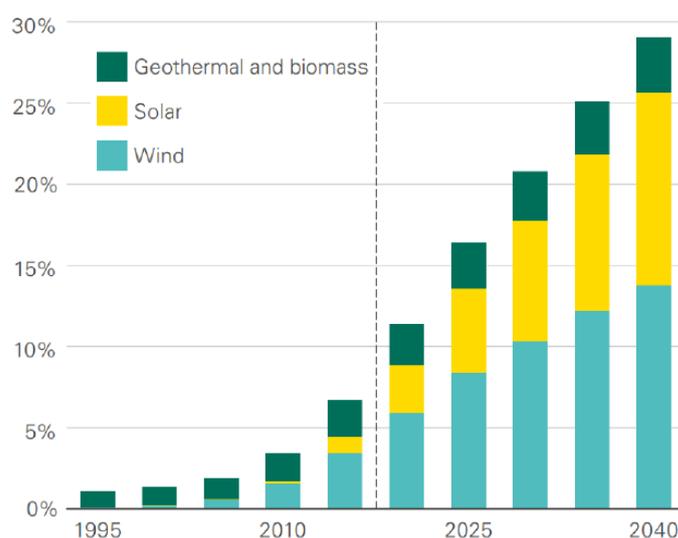


Figure 1: Distribution de Part d'énergie renouvelable dans la production d'électricité

Dans ce contexte, la forte participation des énergies renouvelables dans le modèle énergétique, notamment pour la production d'électricité, joue un rôle clé dans la réduction des émissions de CO₂ et la satisfaction de la demande énergétique en forte croissance. La Figure 1 présente

l'évolution des parts respectives du solaire, de l'éolien et de la géothermie/biomasse dans la production d'électricité, avec une projection jusqu' en 2040.

Dans l'optique de la production d'électricité, l'énergie solaire montre une attractivité spécifique : elle est abondante sur Terre, inépuisable et gratuite. En effet, l'énergie solaire reçue au niveau de la terre est de l'ordre de 1300 W/m^2 . Actuellement, le solaire thermique thermodynamique est l'une des technologies les plus efficaces pour valoriser cette ressource. C'est au milieu des années 1970 que le concept de centrales solaires thermodynamiques (Concentrating Solar Power, CSP) commence à éveiller l'intérêt de centres de recherche internationaux et de grands groupes industriels.

Malgré le potentiel indéniable des centrales solaires thermodynamiques à produire une énergie propre et renouvelable, leur fonctionnement est fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'avantage de pouvoir stocker l'énergie sous forme thermique, ce qui est bien moins onéreux que le stockage d'énergie sous forme électrique.

Le développement du stockage de l'énergie sous sa forme thermique à haute température offre un potentiel d'économie d'énergie significatif. L'obstacle sine qua non à l'utilisation intensive du stockage d'énergie à haute température est de nature économique. En effet, les coûts d'investissement liés à ces technologies restent élevés et entraînent des systèmes de faible rentabilité. Selon toute vraisemblance, le développement de nouveaux matériaux de stockage à bas prix et de longue durée avec des propriétés thermophysiques améliorées constitue un des clés pour réduire ces coûts et améliorer la compétitivité des CSP.

Le stockage d'énergie thermique d'une manière générale existe sous trois différentes formes, celui par chaleur latente semble être le mieux adapté aux fortes contraintes de compacité, de puissance et de température de travail qu'imposent les applications des secteurs visés. Parmi les matériaux à changement de phase (MCP) potentiellement utilisables dans le stockage thermique à haute température, les sels paraissent être des candidats intéressants pour des raisons de coût et de densités énergétiques. Face aux sels, les alliages métalliques ont l'avantage de leur forte conductivité thermique et pour certains métaux cet avantage est combiné avec une forte capacité de stockage ; c'est le cas de l'aluminium, du silicium, du zinc, du cuivre, du nickel et du magnésium. Dans ce but, les travaux de recherche se sont concentrés durant ces décennies sur la synthèse de nouveaux MCP métalliques utilisés pour le stockage de

l'énergie thermique par chaleur latente ainsi que les différentes voies d'amélioration de la stabilité et de la viabilité économique de ces MCP.

C'est dans ce stade que s'inscrit notre travail de thèse ayant pour objectif le développement de nouveaux alliages eutectiques pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente (SETCL) à base de magnésium et de cuivre, en passant par la synthèse et la détermination expérimentale des propriétés structurales et thermo-physiques de ces alliages métalliques afin de sélectionner l'alliages ayant les meilleures propriétés en vue de sa mise en œuvre aux tests de stabilité thermique et de compatibilité avec les matériaux de construction.

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec le centre CIC ENERGIGUNE, situé au Vitoria-Gasteiz (Espagne). Il s'inscrit dans le cadre des activités de recherche de l'entité portant sur le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente. Pour situer le contexte de ce travail, le premier chapitre d'analyse bibliographique présente d'abord le contexte énergétique et environnemental actuel ainsi la stratégie énergétique nationale avant de traiter les différentes technologies de stockage d'énergie thermique et particulièrement le stockage par chaleur latente qui sera abordé en détails. Ce chapitre se termine par un descriptif des objectifs du travail de cette thèse.

Le deuxième chapitre est consacré au processus de sélection du matériau à changement de phase (MCP). Dans un premier temps, certains critères vont donc être définis pour faciliter le choix d'un MCP pour une application donnée. En se basant sur ces critères, l'accent sera mis sur les MCP eutectiques métalliques, car c'est sur ce dernier point que le travail de thèse est focalisé. Pour cela, nous avons mené une étude comparative qui nous a permis de sélectionner les deux alliages $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ en tant que nouveaux matériaux à haute densité énergétique et à conductivité thermique très élevée. Ces matériaux auraient l'avantage de fournir des puissances de charge et de décharge significatives en induisant des faibles coûts d'investissement et donc sont des bons candidats pour le stockage de l'énergie thermique. Dans un deuxième temps, une étude thermodynamique sur les alliages sélectionnés a été établie afin de déterminer théoriquement quelques propriétés thermophysiques qui seront validés avec les résultats expérimentaux disponibles.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les matières premières servant à synthétiser les alliages métalliques, ainsi que les techniques de préparation, les voies de synthèse et les tests de stabilité et de compatibilité qui ont été employées durant ce travail. Outre cela, les

techniques de caractérisations structurales et thermophysiques utilisées sont décrites en détail (principe et instrumentation).

La caractérisation structurale et la détermination des propriétés thermophysiques (conductivité thermique, capacité calorifique, masse volumique, diffusivité thermique, point de fusion, chaleur latente de fusion...) des alliages métalliques obtenus sont présentées dans le quatrième chapitre. Une fois cette partie réalisée, un seul système d'alliage métallique est retenu pour la suite du travail : c'est celui du système $Mg_{84}Cu_{16}$

Enfin, le dernier chapitre propose une étude sur le cyclage thermique accéléré afin d'évaluer la stabilité thermique du MCP sélectionné, à savoir $Mg_{84}Cu_{16}$. Ainsi une campagne expérimentale dans les conditions réelles de fonctionnement, visant à examiner l'évolution du comportement de ce MCP vis-à-vis des matériaux de construction, a été mise en œuvre.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Dans ce chapitre d'étude bibliographique, plusieurs points vont être abordés afin de bien comprendre les choix des technologies effectués dans ce travail de thèse. Après une situation succincte du contexte énergétique et environnemental actuel dans le monde et au Maroc, ce chapitre présente un état de l'art général sur les énergies renouvelables en se focalisant sur les centrales solaires thermodynamiques à concentration (CSP). Pour cela, quelques généralités sur le principe de fonctionnement et sur les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques sont présentées. Ensuite, les différents types de stockage d'énergie thermique sont décrits et comparés. Trois grandes technologies de stockage d'énergie thermique sont abordées et une seule est choisie dans le cadre de cette étude : celle par chaleur latente. Une attention particulière est donnée aux développements des nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie thermique à haute température. De ce point découle la problématique à l'origine de la thèse.

1. Contexte énergétique :

1.1. Contexte énergétique mondial :

Depuis la révolution industrielle, la consommation d'énergie, qui a été satisfaite à 80 % par les énergies fossiles, n'a cessé de croître. En effet, la consommation énergétique mondiale a grimpé de 109 % en 44 ans, de 1973 à 2018 et il atteint actuellement 12,5 Gtep. Ceci est dû à deux raisons : L'accroissement rapide de la population mondiale avec près de 200000 hommes supplémentaires par jours, soit 7,7 milliards en 2018, ainsi que le développement accru dans le secteur industriel. En se basant sur ses différents scénarios, l'Agence internationale de l'énergie (AIE) prévoit que d'ici 2040 une hausse de 19 % de la demande mondiale d'énergie à mesure que la population grandit de 1,3 milliard soit plus de 9 milliards et que la pauvreté recule, de plus en plus de gens adoptent les modes de vie améliorés et plus confortable. En parallèle, la demande mondiale de pétrole, induite par la demande du secteur de transports et par celle de l'industrie pétrochimique, grimpera de 7% et repondra 28 % de l'énergie consommée. Quant à la demande de gaz naturel, elle sera 29 % plus élevée et représentera 25 % de l'énergie consommée. Cette progression significative de la demande en gaz naturel s'explique par le fait que plusieurs pays veulent substituer le charbon par le gaz naturel dans la production d'électricité car il est économique et fiable et génère moins d'émissions. La Figure 2 donne un aperçu de l'évolution de la demande mondiale d'énergie de 2019 à 2040 [1]. Périodiquement,

nous vivons des crises énergétiques. Les besoins croissants en énergies fossiles poussent les acteurs de la filière à produire toujours plus. Cependant, une partie des réserves initiales a déjà été extraite et les ressources restantes sont en train d'épuisement. Les crises du pétrole de 1973 et 1979 ainsi que l'augmentation des prix des sources d'énergie classiques ont de surcroît mis en évidence la vulnérabilité des sociétés industrielles à des impasses énergétiques [2].

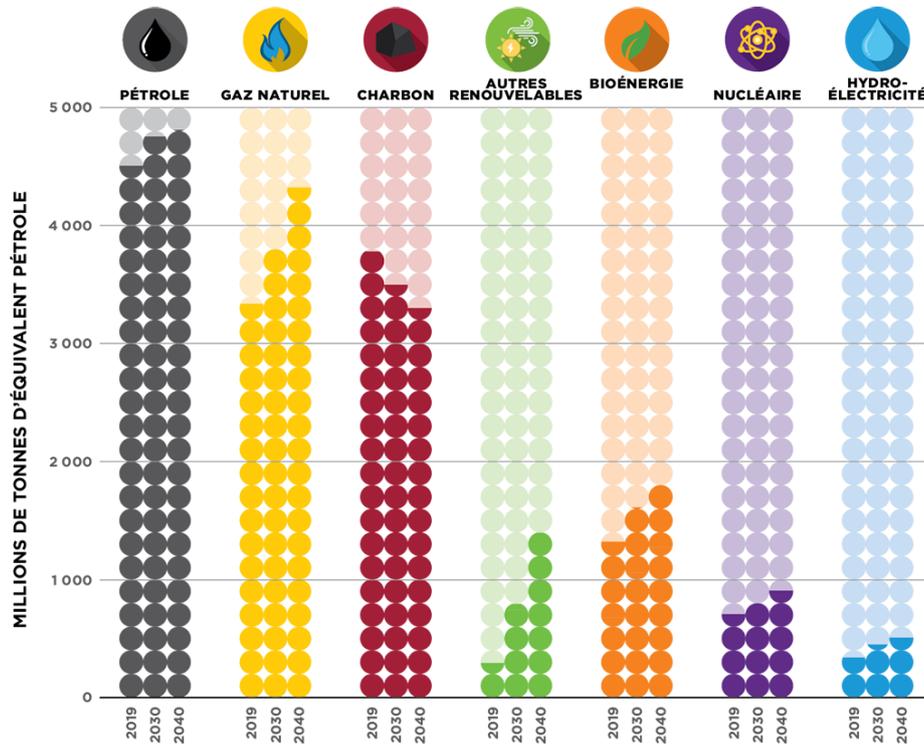


Figure 2 : Croissance de la demande mondiale d'énergie de 2019 à 2040

Selon toute vraisemblance, nous entrons présentement dans une nouvelle crise énergétique. L'enjeu n'est cependant plus l'épuisement des sources de l'énergie fossile conventionnel mais principalement les conséquences environnementales de notre consommation énergétique. Dans ce contexte, les quantités de CO₂ émises dues à l'énergie en 2018 sont estimées par l'AIE à 33513 Mt, en progression de 117 % depuis 1973, dont 44,0 % produites par le charbon, 34,1 % par le pétrole et 21,2 % par le gaz naturel. Cette situation contribue à l'accroissement de la température moyenne à la surface de la terre entre 1,5 °C et 5,8 °C d'ici 2100 ainsi à des changements climatiques fatals qui sont déjà senties dans certaines zones sensibles du globe et y joue le rôle de multiplicateur de menaces dans ces zones de tensions sociales, politiques, religieuses et ethniques. Désormais, énergies et environnement sont indissociables. L'équation de Johannesburg, posée lors du sommet du développement durable en 2002 [3], résume la nouvelle problématique mondiale : « Plus d'énergie et moins de pollution » pour assurer à la fois le développement économique des pays, tout en protégeant l'environnement. Cette

situation panique représente un enjeu mondial qui nécessite l'action de la part des personnes, des gouvernements, des organisations et des industries du monde entier. C'est pourquoi il devient primordial d'adopter une perspective de développement durable visant à diversifier les ressources d'énergies en développant les énergies renouvelables et à diminuer la consommation énergétique en adoptant les mesures de l'efficacité énergétique. D'ailleurs les directives européennes visent à atteindre en 2020 l'objectif dit « 20-20-20 » adopté en 2008 :

- Diminuer de 20 % les émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) par rapport aux émissions de 1990 ;
- Réduire de 20 % la consommation d'énergie par le biais de l'amélioration de l'efficacité énergétique;
- Atteindre 20 % d'énergies renouvelables dans le bouquet énergétique.

En 2018, cette directive est passée à un nouvel objectif contraignant en matière d'énergies renouvelables d'au moins 32 % de la consommation finale d'énergie à l'horizon 2030.

1.2. La stratégie énergétique marocaine :

Le Gouvernement du Royaume du Maroc aussi, accorde une importance primordiale au secteur de l'Énergie, moteur principal du développement économique et du progrès social. Le Maroc, très faiblement doté en ressources énergétiques conventionnelles, dépend fortement de l'extérieur pour son approvisionnement énergétique. Cette dépendance énergétique est ainsi estimée à 90 % en 2017[4]. De plus, la consommation énergétique annuelle au Maroc est en augmentation progressive, en raison de son essor économique et de sa croissance démographique.

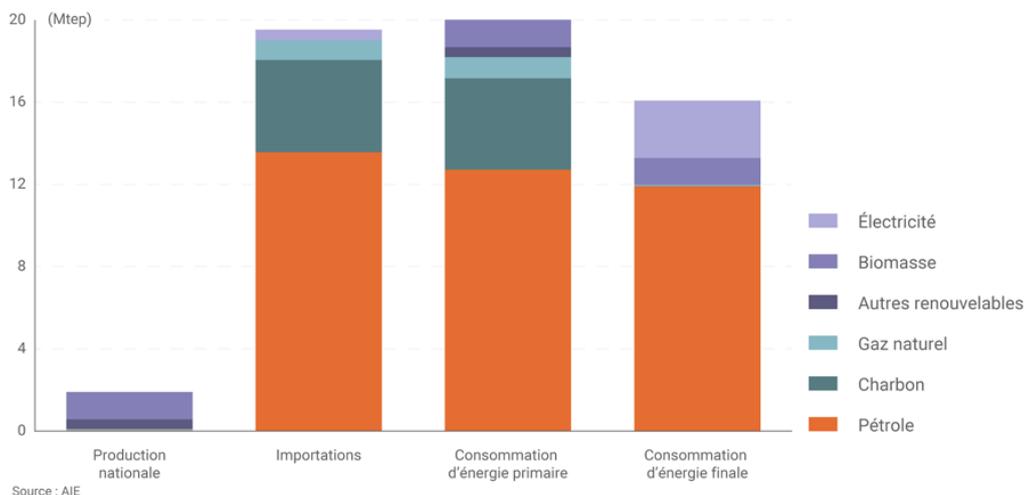


Figure 3: la consommation d'énergie primaire du Maroc en 2017

l'AIE rappelle que la consommation d'énergie primaire du Maroc repose encore à 80 % de l'approvisionnement électrique et à presque 90% sur les énergies fossiles (Figure 3) : le pétrole représentait 62 % de l'ATEP, suivi par le charbon (22 %) et par le gaz naturel (5 %) selon les dernières données de l'Agence portant sur 2017[4].

Point positif, le système énergétique marocain a augmenté sa flexibilité en adoptant une nouvelle politique énergétique et climatique en mars 2009, vise à renforcer la sécurité d'approvisionnement et la disponibilité de l'énergie ainsi que son accessibilité généralisée à des coûts raisonnables. Ces objectifs seront atteints par la diversification des sources, le développement du potentiel national en ressources énergétiques notamment renouvelables, la promotion de l'efficacité énergétique et l'intégration plus étroite au système énergétique régional.

Cette nouvelle stratégie énergétique est confortée par le lancement officiel par Sa Majesté le Roi Mohammed VI du Plan Solaire Marocain, le 02 novembre 2009 à Ouarzazate, du Programme Marocain Intégré de l'Energie Eolienne le 28 juin 2010 à Tanger, et par la présidence effective de Sa Majesté le Roi Mohammed VI aux secondes assises de l'énergie tenues le 31 mai 2011 à Oujda[5]. Afin d'assurer la mise en œuvre de la Stratégie Energétique Marocaine, plusieurs réformes juridiques ont été confirmés.

➤ **Loi n°13-09 promulguée le 11 Février 2010 sur les énergies renouvelables.**

Cette loi libéralise le secteur des énergies renouvelables. En effet, elle introduit des innovations majeures concernant la réalisation et l'exploitation des installations de production d'énergie électrique à partir de sources d'énergies renouvelables par des personnes physiques ou morales, publiques ou privées [6].

➤ **Loi n° 47-09 sur l'efficacité énergétique en date du 29 septembre 2011.**

Cette loi a pour objet de rationaliser la consommation des ressources énergétiques, de réduire le coût de l'énergie au niveau national et de contribuer au développement durable. Par ailleurs, la loi n° 47-09 encourage l'utilisation de chauffe-eaux solaires et d'ampoules à basse consommation [6].

Dans ce contexte, le Maroc met petit à petit en place un projet ambitieux de développement des énergies renouvelables afin s'améliorer sa sécurité énergétique tout en honorant ses engagements en faveur de l'énergie verte et de la lutte contre le changement climatique. Les énergies renouvelables du Royaume sont actuellement produites par quatre centrales solaires et 11 éoliennes. La centrale solaire de Noor Ouarzazate a la capacité la plus élevée, avec 580 MW. Dans le secteur éolien, la centrale de Tarfaya a la capacité la plus élevée, avec 301 MW,

suivie d'Aftissat et Akhfenir, avec 200 MW chacune. Les projets prévus qui n'ont pas encore été lancés comprennent les centrales solaires de Noor Midelt I et Noor Midelt II, avec des capacités de 800 et 230 MW respectivement, ainsi que d'autres projets totalisant une capacité de 1150 MW d'énergie solaire et 640 MW d'énergie éolienne.



Figure 4: Le parc éolien de Tarfaya

Enfin, les projets encore en phase de planification comprennent des centrales électriques dans plusieurs régions du Maroc. Les projets totaliseraient une capacité de 1 000 MW d'énergie solaire et 570 MW d'énergie éolienne

2. Énergie solaire :

2.1. L'intérêt de l'énergie solaire :

Les énergies renouvelables, issues du soleil, du vent ou de la mer, ont longtemps été présentées comme la solution ultime aux problèmes énergétiques que connaît notre civilisation, offrant l'avantage d'être illimitées, non polluantes, propres et toujours disponibles. Les énergies renouvelables les plus utilisées en ce moment sont l'hydraulique, l'éolien et le solaire. Énergie du futur par excellence, l'énergie solaire est un véritable atout, il s'agit d'ailleurs l'un des meilleures solutions pour produire une propre électricité et de subvenir à nos besoins énergétiques de façon permanente. Le Tableau 1 compare les potentialités théoriques brutes des énergies renouvelables plus conventionnelles, elles-mêmes indirectement d'origine solaire, à cette ressource solaire brute [7].

	Potentialités mondiales	Part ressource solaire
Hydraulique	5 Gtep	0.0001
Biomasse	100 Gtep	0.001
Eolien	1 500 Gtep	0.02
Solaire	75 000 Gtep	

Tableau 1: Tableau de comparaison des potentialités mondiales de quelques énergies renouvelables

L'intérêt que suscite aujourd'hui l'énergie solaire vient du fait que la quantité de l'énergie provenant du soleil est énorme ; environ de 75 000 Gtep ou 0,9 milliards de TWh en moyenne annuelle. Cette énergie représente 6 000 fois la consommation mondiale annuelle actuelle d'énergie qui est de 12.5 Gtep [8]. Elle est en plus, à l'origine de toutes les énergies renouvelables, mis à part la géothermie. Ainsi, le soleil apporte en permanence à la Terre de l'énergie sous forme de rayonnement avec une densité de puissance de 1361 W.m^{-2} . Ce rayonnement électromagnétique qui arrive au sommet de l'atmosphère s'étale sur une large plage de longueur d'onde – de 100 nm à 2500 nm – se répartissant pour moitié dans la plage du visible (400-700 nm) et pour moitié dans la plage de l'infrarouge (700-2500 nm), avec 1 % dans la gamme ultraviolet (<400 nm) [9]. Le soleil apporte ainsi à la Terre de la chaleur et de la lumière, devenant la principale source d'énergie naturelle. Elle permet en effet d'alimenter la photosynthèse et de générer le cycle de l'eau et des vents.

Néanmoins, l'inconvénient majeur de l'énergie solaire est qu'il s'agit d'une source intermittente (nuit, soleil occulté par les nuages) et qui est parfois en inadéquation avec les besoins d'un point de vue spatial, temporel, en puissance ou en température. La solution est donc de stocker la chaleur produite par l'énergie solaire (thermique) pour répondre aux besoins énergétiques au moment et à l'endroit où ceux-ci se manifestent. L'énergie solaire peut être transformée en différentes formes d'énergie :

- L'énergie solaire thermique à basse température .
- L'énergie solaire photovoltaïque.
- L'énergie solaire à haute température ou solaire thermodynamique à concentration.

2.1.1. L'énergie solaire photovoltaïque :

Désigne l'énergie récupérée et transformée directement en électricité à partir de la lumière du soleil par des panneaux photovoltaïques. Elle résulte de la conversion directe dans un semi-conducteur (le silicium, le CdTe, l'AsGa, le CIS, etc.) d'un photon en électron.

2.1.2. L'énergie solaire thermique à basse température

C'est la transformation des rayons du soleil en énergie thermique à basse température c'est-à-dire en chaleur. Il s'agit d'une technologie opérant à basse température (moins de 100 °C) pour les usages de l'habitat et du secteur tertiaire (eau chaude sanitaire et chauffage) et pour les divers besoins de l'industrie.

2.1.3. L'énergie solaire à haute température ou solaire thermodynamique

L'énergie solaire thermodynamique est l'un des modes de valorisation du rayonnement solaire direct. Cette technologie consiste à concentrer le rayonnement solaire (on parle d'énergie solaire concentré – ESC) à l'aide de collecteurs pour chauffer un fluide caloporteur (gaz, huiles, sels fondus...) à haute température. Il échange sa chaleur avec un réseau d'eau, dont la vapeur fait tourner une turbine (énergie mécanique) qui produit de l'électricité. C'est cet aspect qui est développé dans la prochaine partie.

3. Les centrales solaires thermodynamique :

Le solaire thermodynamique également appelé solaire à concentration ou CSP (concentrated solar power), est l'une des valorisations du rayonnement solaire direct. Cette technologie utilise des éléments d'optique afin de concentrer le rayonnement solaire sur un foyer. Cet élément est principalement constitué d'un absorbeur-échangeur, cœur du système solaire permettant de convertir le rayonnement électromagnétique concentré en chaleur. Il assure ensuite le transfert de cette chaleur, vers un fluide caloporteur. Dans la grande majorité des systèmes, la chaleur obtenue va permettre de produire de la vapeur qui peut être utilisée de différentes manières :

- Soit directement dans des procédés industriels ;
- soit être injectée dans le réseau d'une centrale de production électrique existante ;
- soit être injectée dans un groupe turboalternateur indépendant pour produire de l'électricité.

Puisqu'elles utilisent la concentration optique du rayonnement solaire, ces technologies sont très efficaces dans les régions où l'irradiation directe est importante, souvent dans des milieux arides ou en altitude. Aujourd'hui, on compte environ 115 centrales solaires de tous types, en

arrêt, en fonctionnement ou en construction dans 15 pays. Les pays pionniers dans la discipline restent les États-Unis, l'Espagne, l'Inde et récemment le Maroc, puisqu'ils regroupent environ 74 % des projets de centrales solaires existantes ou en construction. La Figure 5 présente la répartition des centrales solaires thermodynamiques dans le monde.

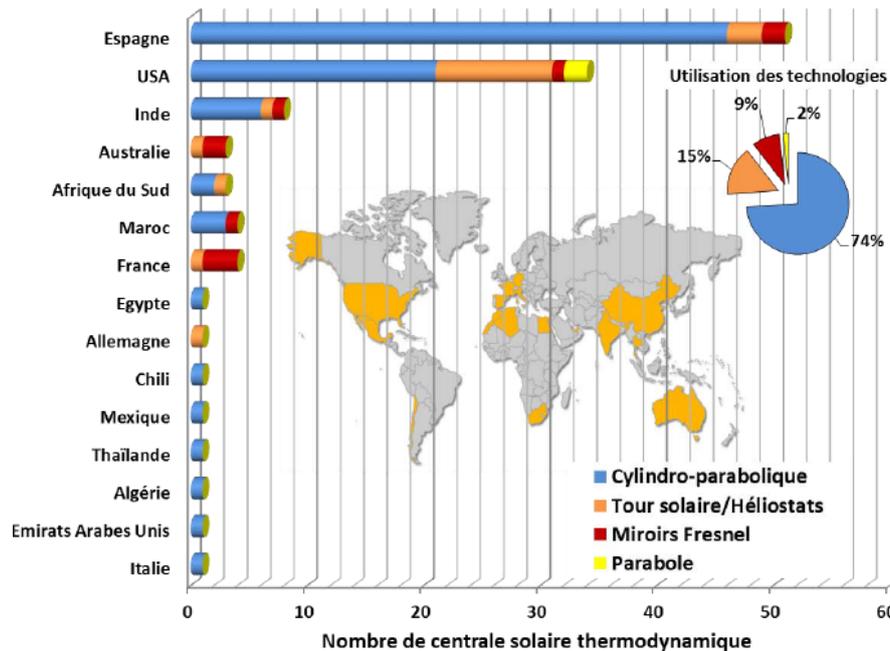


Figure 5: Répartition des centrales solaires thermodynamiques à la surface du globe (NREL)

3.1. Intérêt de concentration de rayonnement du soleil

Quand une surface d'un matériau est éclairée par un rayonnement solaire, une partie de ce rayonnement est transformée en chaleur et la température du matériau augmente jusqu'à atteindre une température d'équilibre. Cette dernière dépend de l'intensité du rayonnement solaire et des pertes par convection thermique et par rayonnement. Pour atteindre des températures d'équilibre élevées, la concentration des rayons solaires s'avère une solution pertinente. Le flux solaire incident est réfléchi sur les miroirs du concentrateur puis focalisé dans un absorbeur linéaire ou ponctuel dans lequel circule un fluide caloporteur. Le facteur de concentration C est donné par le rapport de la surface A_c du concentrateur et la surface de l'absorbeur A_a . La température d'équilibre est d'autant plus grande que le facteur de concentration est grand.

$$C = \frac{A_c}{A_a} \quad (1)$$

La température d'équilibre correspondant à une surface plane d'aire S et d'émissivité ε soumise à un flux solaire φ est déduite de la relation suivante :

$$\varphi = \varepsilon \sigma S (T_{eq}^4 - T_a^4) + hS (T_{eq} - T_a) \quad (2)$$

En prenant le coefficient de convection $h = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et la constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = 5,6710^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, la température d'équilibre d'une surface noire placée dans un environnement de température $T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ est évaluée à $75 \text{ }^\circ\text{C}$; ce qui correspond à un niveau énergétique faible pour être exploiter dans un processus thermodynamique. Ce type de capteur solaire plan est utilisé surtout pour le chauffage d'eau et pour la climatisation des habitations.

Dans le cas de la concentration des rayonnements solaires, la température d'équilibre est donnée par la relation :

$$\varphi C = \varepsilon \sigma S(T_{eq}^4 - T_a^4) + hS(T_{eq} - T_a) \quad (3)$$

Pour un facteur de concentration $C = 1000$, elle atteint la valeur de $1770 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette importante énergie stockée dans le fluide caloporteur peut être exploitée pour produire une puissance utile P_u . L'équation qui donne la nouvelle température d'équilibre de l'absorbeur est donnée par :

$$\varphi C = \varepsilon \sigma S(T_{eq}^4 - T_a^4) + hS(T_{eq} - T_a) + P_u \quad (4)$$

La conversion de l'énergie solaire en puissance utile se fait avec un rendement de conversion donné par :

$$r = \frac{P_u}{\varphi C} \quad (5)$$

On déduit donc :

$$\varphi C(1 - r) = \varepsilon \sigma S(T_{eq}^4 - T_a^4) + hS(T_{eq} - T_a) \quad (6)$$

Pour un rendement de conversion de 90%, la température de la transformation de la puissance solaire en puissance utile est $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Cet exemple montre tout l'intérêt de la concentration du rayonnement solaire qui est exploité pour produire de la chaleur à haute température.

3.2. Fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique :

Les centrales solaires thermodynamiques utilisent une grande quantité de miroirs qui font converger les rayons solaires vers un fluide caloporteur chauffé à haute température. Pour ce faire, les miroirs réfléchissants doivent suivre le mouvement du soleil afin de capter et de concentrer les rayonnements tout au long du cycle solaire quotidien. Le fluide produit de l'électricité par le biais de turbines à vapeur ou à gaz. Une centrale solaire comprend trois blocs (comme montre la Figure 6), le champ solaire constitués des réflecteurs et des absorbeurs, un bloc de conversion des rayonnements solaires en énergie thermique et qui permet aussi le stockage de l'excédent énergétique puis un système de conversion de la puissance thermique en puissance mécanique puis électrique en utilisant les cycles thermodynamiques.

- Bloc 1 : Le système capteur solaire est composé d'un collecteur/concentrateur qui capte le rayonnement solaire direct (DNI : Direct Normal Irradiation) et le concentre vers le récepteur dans lequel le fluide caloporteur circule ;
- Bloc 2 : Le système convertisseur thermodynamique permet de convertir le rayonnement solaire direct et concentré en puissance thermique qui sert à chauffer le fluide caloporteur
- Bloc 3 : Le générateur électrique convertit cette énergie thermique en électricité à l'aide d'un cycle conventionnel de production d'électricité (turbine à gaz, turbine à vapeur, moteur Stirling, ...) qui peut être injectée sur le réseau électrique.

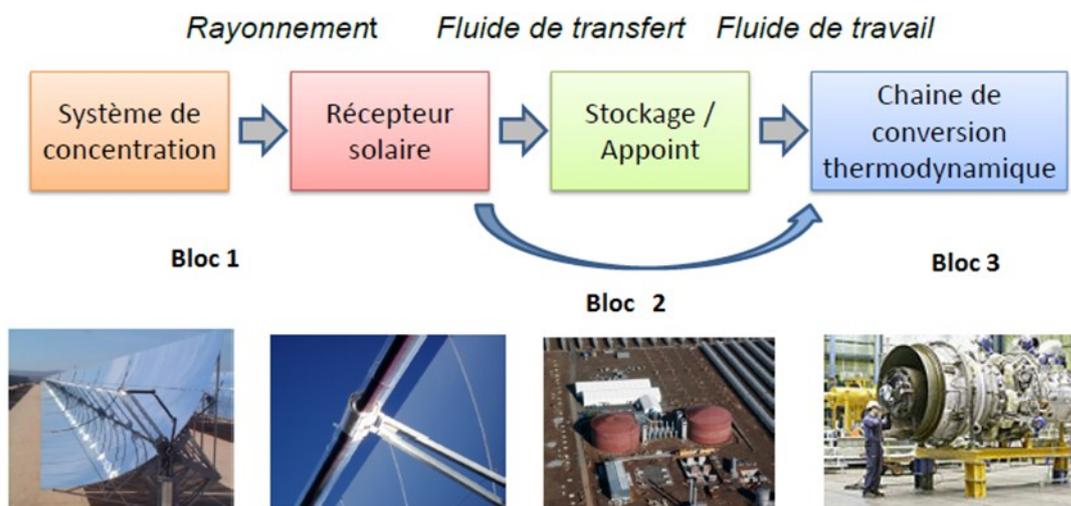


Figure 6:: Schéma en bloc d'une centrale solaire thermodynamique

3.3. Les types des centrales thermodynamiques

Il existe deux systèmes de concentration optique donnant naissance à quatre grandes familles de technologies thermosolaires, comme indiqué sur la Figure 7 :

Une concentration ponctuelle présente dans les concentrateurs paraboliques (DS : « Dish Stirling ») et les concentrateurs à tour (CRS : « Central Receiver Systems »). En effet, Le rayonnement solaire est concentré environ 1 000 fois à destination d'un foyer unique de taille réduite. La température peut atteindre de 500 à 1 000°C.

Une concentration linéaire que l'on retrouve dans les miroirs cylindro-paraboliques (PT : « Parabolic Trough ») ainsi que dans les collecteurs linéaires de Fresnel (LFC : « Linear Fresnel Collector »). Dans ce cas, le rayonnement solaire est concentré sur un ou plusieurs tube(s)

absorbant(s) installé(s) le long de la ligne focale des miroirs. Ce tube contient un fluide caloporteur porté à une température de l'ordre de 250 à 500°C [10]

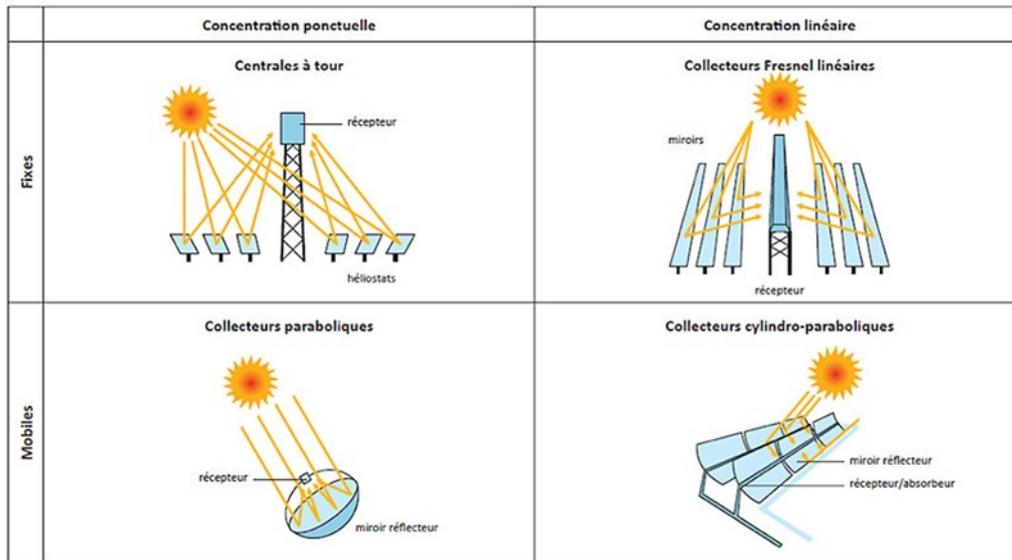


Figure 7: Les différents modes de concentration pour les centrales thermodynamiques à concentration

3.3.1. La filière cylindro-parabolique :

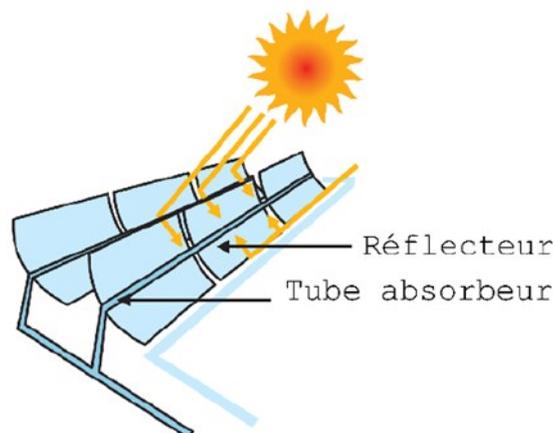


Figure 8: Principe de la concentration cylindro-parabolique

C'est la technologie la plus répandue aujourd'hui, avec environ 3452 MW en 2015 installés dans le monde, soit 85% de la capacité totale des centrales solaire thermodynamique [11]. Le foyer d'un miroir cylindro-parabolique est un axe qui peut atteindre jusqu'à 100 mètre de longueur [12], sur lequel est placé un tube absorbeur (le récepteur) de couleur noire, pour capter un maximum de rayonnement. Dans ce tube circule le fluide caloporteur, le plus souvent de l'huile synthétique, qui se réchauffe jusqu'à une température d'environ 500°C [12] et qui est ensuite transporté jusqu'au bloc de génération électrique, comme le montre la Figure 8. L'ensemble miroir cylindro-parabolique/récepteur suit le mouvement du Soleil selon une rotation lente et unique (une orientation est-ouest ou nord-sud). Ce système permet d'atteindre

des facteurs de concentration de l'ordre de 10 à 200. Le complexe de Noor Ouarzazate (Figure 8) est témoin de cette ambition, il offre une puissance installée de 360 MW de solaire thermodynamique en utilisant des centrales solaires cylindro-paraboliques[13]. L'avantage principal de cette technologie est le découplage entre la captation de l'énergie solaire et la production de vapeur. En effet l'emploi d'un fluide caloporteur monophasique permet de capter la chaleur sans changement de phase et de la stocker, si besoin, sous forme de chaleur sensible dans des réservoirs de grandes dimensions.



Figure 9: Une partie de la central solaire NOOR, technologie cylindro-parabolique, de Ouarzazate

3.3.2. La filière à miroir de Fresnel

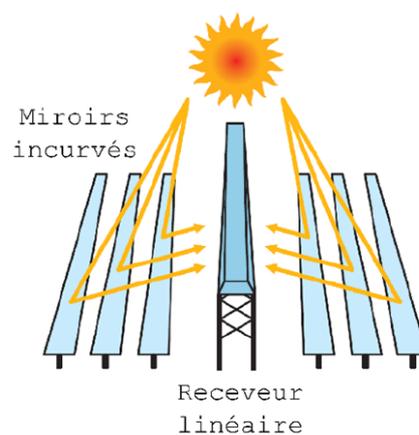


Figure 10:: Principe de concentration solaire avec la technologie linéaire-Fresnel

La filière de Fresnel utilise une série de miroirs plans légèrement incurvés dans une direction et montés sur des suiveurs qui peuvent pivoter et suivre la course du soleil avec un algorithme de déplacement spécifiques pour concentrer le flux solaire sur un tube absorbeur fixe, comme le décrit la Figure 10. Chaque rangée de miroir peut pivoter et suivre la course du soleil. Comme

précédemment, un fluide caloporteur circule dans le tube et les températures peuvent atteindre 270 à 450 °C [12]. Le principal avantage de cette technologie par rapport aux concentrateurs traditionnels est la réduction de coût de production[14], puisque les miroirs plans sont moins chers que les réflecteurs paraboliques [15].Malgré cela, cette filière possède les plus faibles performances optiques et le plus faible rendement solaire-électrique annuel net (10%) [15].Par conséquent, Ce type de système est encore relativement peu répandu à l'échelle industrielle ,il ne représente que 1 % de la capacité solaire thermodynamique mondiale installée (45 MW en 2015) . Un tout premier installation, avec une puissance de 30 MW, utilisant la technologie des miroirs de Fresnel a été réalisé à proximité de la ville de Murcie en Espagne en 2009,comm illustre la Figure 11 . Cet installation porte le nom Puerto Errado 2 [16].



Figure 11: Centrale de Puerto Errado 2, Espagne

3.3.3. La filière parabolique :

Les concentrateurs paraboliques fonctionnent d'une manière autonome et s'orientent automatiquement. Ils suivent la course du soleil selon deux axes et concentrent le flux solaire en un point focal pour entraîner un moteur dit « Dish-Stirling¹, comme illustré sur la Figure 12. Une fois chauffé dans un circuit fermé, le gaz qu'il contient actionne un piston qui récupère l'énergie mécanique produite. Le rapport de concentration est souvent supérieur à 2000 et les températures pouvant être atteintes au point focal sont de l'ordre de 600 à 1200 °C [17]. Par conséquent, de toutes les technologies solaires, la technologie parabolique a démontré les

¹ Inventé en 1815 par l'ingénieur Robert Stirling, le moteur Stirling utilisait au départ l'air ambiant, soumis au cycle classique de la thermodynamique (compression, chauffage, détente, refroidissement). Il visait à réduire le risque alors très fréquent de l'explosion des chaudières des machines à vapeur.

meilleurs rendements solaire-électricité (29.4%)[9]. L'autre avantages de technologie parabolique est la modularité ; c'est la seule technologie thermodynamique qui puisse être installés dans des sites isolés. Cependant, Cette filière ne représente que de 2% des centrales solaires thermodynamiques. La réalisation la plus mature industriellement est la centrale solaire Maricopa aux États-Unis Elle se compose de 60 paraboles chacune équipée d'un moteur Stirling d'une puissance de 25 kW, constituant ainsi une centrale de démonstration d'une capacité de 1,5 MW. Malheureusement, la société Stirling Energy System qui a inventée cette technologie, a fait faillite, condamnant ainsi les projets colossal qu'elle planifiait[9].

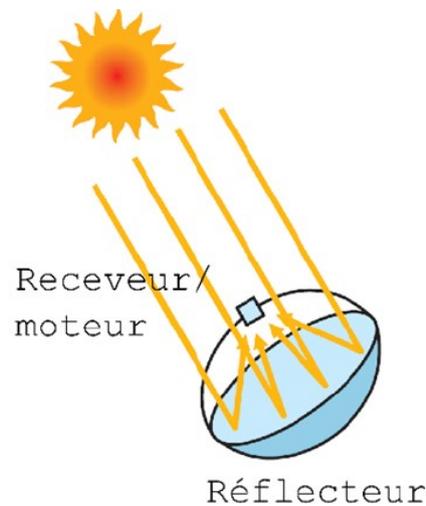


Figure 12: Principe de la concentration parabolique

3.3.4. La filière « centrale à tour »

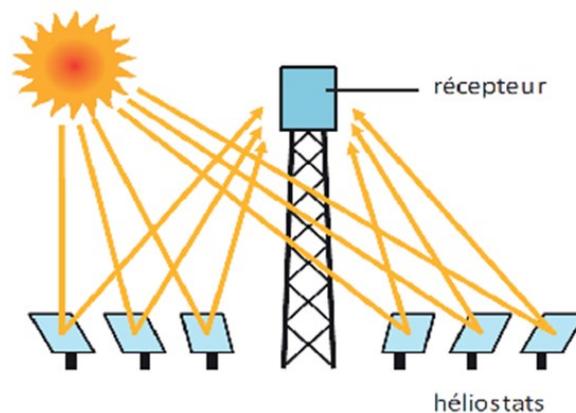


Figure 13: Principe de la concentration solaire pour les centrales solaires à tour

Des centaines de miroirs, appelés héliostats, suivent la course du soleil suivant deux axes (azimut et élévation), ils réfléchissent et concentrent le rayonnement solaire sur un récepteur central situé au sommet d'une tour fixe, qui peut dépasser 200 mètres de haut, dans lequel circule le fluide caloporteur (Figure 13). Le fluide caloporteur (eau/vapeur, sels fondus, air)

peut alors atteindre des températures comprises entre 450 °C et 1000 °C [12] ce qui permet d'actionner un cycle de Rankine, un cycle à gaz (Brayton) ou encore un cycle combiné. En effet, il est possible d'atteindre avec ces systèmes des facteurs de concentration de l'ordre de 1000[15]. La technologie solaire à tour présente l'avantage de ne pas avoir à faire circuler de fluide caloporteur dans l'ensemble du champ de miroirs, alors les pertes thermiques sont donc notablement réduites. Cependant, cette filière n'a pas la maturité des centrales à capteurs cylindro-paraboliques, limitée par le coût de construction de la tour. Elle totalise en 2015 une puissance installée de 562 MW, ce qui représente 14 % des centrales solaires thermodynamiques utilisés[9]. À l'heure actuelle, le plus important et la plus puissante centrale solaire à tour est situé à Ouarzazate au Maroc (Figure 14) : il s'agit de centrale NOOR 3, avec une puissance de 150 mégawatts (MW)[13].



Figure 14: Centrale solaire à tour NOOR 3 à Ouarzazate

« C'est la fierté du Maroc, car ici, la richesse n'est pas sous terre, mais dans le ciel. »

3.4. Etudes comparatives de différentes techniques des centrales thermodynamiques :

Le Tableau 2 récapitulatif ci-dessous donne un aperçu de quelques caractéristiques techniques principales des différents systèmes de concentration solaire :

Technologie des collecteurs	Cylindro-parabolique	Fresnel linéaire	Centrale à Tour	Parabolique
Puissance d'une centrale unité (MW)	10 – 200	5 - 150	10 - 100	0,01 - 0,4
Température de fonctionnement (°C)	250 – 400	250 - 400	450 - 1000	600 - 1200
Rapport de concentration	70 – 80	~ 30	300 - 1000	1000 - 3000
Surface par MWh/an	6 - 8 m ²	4 - 6 m ²	8 - 12 m ²	8 - 12 m ²
Coût des collecteurs (€/m ²)	210 – 250	150 - 220	140 - 220	~ 1000
Coût du kWh (c€)	15 - 20	12 - 15.	22 - 25	~ 25
Rendement annuel solaire-électrique	12 - 15%	~ 10%	~ 15%	15 - 20%

Tableau 2: Quelques caractéristiques techniques principales des différents systèmes de concentration

3.5. Synthèse :

Quelle que soit leur technologie, le fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques est fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'énorme avantage d'avoir la possibilité de stocker de l'énergie thermique, ce qui est, a priori, bien moins onéreux que le stockage d'énergie électrique. En effet, lorsque l'ensoleillement est supérieur aux capacités de la turbine, la chaleur en surplus est dirigée vers un stockage thermique, qui se remplit au cours de la journée. La chaleur emmagasinée permet de continuer à produire en cas de passage nuageux ainsi qu'à la tombée de la nuit. Les paragraphes suivants vont présenter les principes et les différentes technologies de stockage d'énergie et particulièrement celle de l'énergie thermique.

4. Stockage de l'énergie

4.1. Les formes de stockage de l'énergie

Selon Dumas [18], Le stockage d'énergie consiste à garder une quantité d'énergie dans un certain endroit pendant une période où elle est abondante ou moins coûteuse pour l'utiliser ultérieurement lorsque elle est rare ou plus chère. Le stockage d'énergie offre une solution ultime aux problèmes d'intermittence et de surproduction en découplant la production d'électricité de la ressource énergétique. Toutes les formes d'énergie sont éventuellement stockables à l'aide d'une technologie appropriée. La Figure 15 montre les systèmes de stockage d'énergie en cours de développement (mécanique, chimique, thermique)[19], parmi lesquels on trouve le stockage d'énergie thermique qui fait l'objet de notre projet

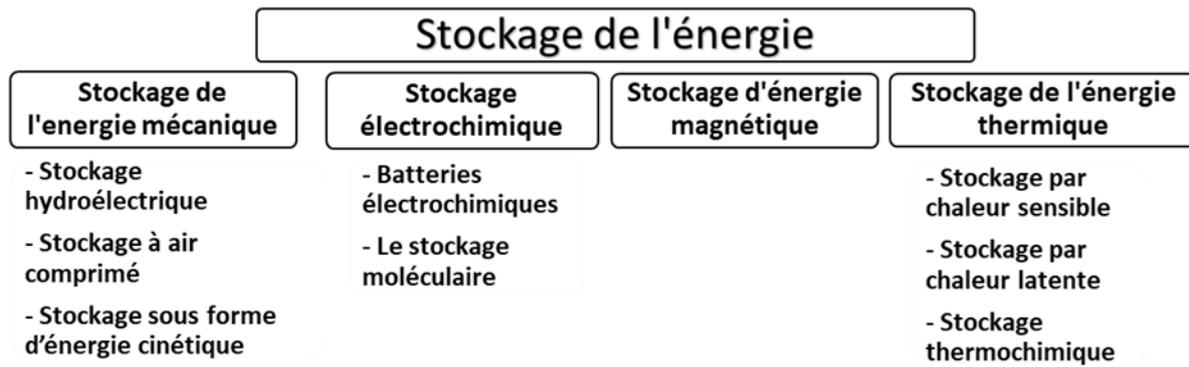


Figure 15::Classification des systèmes de stockage d'énergie

4.1.1. Stockage de l'énergie sous forme mécanique :

Cette catégorie regroupe les voies les plus connues de stockage à grande échelle : le stockage hydraulique et à air comprimé. Elle inclut aussi les volants d'inertie [20].

4.1.1.1. Stockage hydroélectrique

Il permet de stocker de grande quantité d'énergie électrique par l'intermédiaire de l'énergie potentielle de l'eau en utilisant souvent des STEPs (station de transfert d'énergie par pompage). C'est un type de centrale hydroélectrique qui transfère de l'eau entre deux bassins situés à des altitudes différentes. Lors du stockage l'eau est pompée depuis un réservoir inférieur vers un réservoir supérieur, le réseau donc fournit un surplus d'électricité. Sous l'effet de la pesanteur, cette masse d'eau représente une future capacité de production électrique. Lors d'un déficit de production électrique, la circulation de l'eau est inversée : la pompe devient turbine et restitue l'énergie accumulée. Avec un rendement pouvant atteindre plus de 80%, il s'agit de la solution la plus répandue pour stocker l'énergie des centrales électriques.

4.1.1.2. Stockage à air comprimé :

Quand la demande d'électricité est faible, les systèmes existants utilisent des cuves ou dans des cavités naturelles (anciennes mines de sel, ancien réservoir de gaz naturel) et un ensemble moteur-générateur-turbine. Quand la demande d'électricité est importante, l'air comprimé est utilisé pour faire tourner une turbine couplée à un alternateur produisant de l'électricité. Le rendement, actuellement aux environs de 50%, est un axe de recherche et de développement.

4.1.2. Le stockage sous forme d'énergie cinétique :

L'énergie peut être stockée sous forme d'énergie cinétique dans un « volant d'inertie », dispositif en forme de roue tournant autour de son axe central. Une machine électrique, fonctionnant en moteur ou en générateur, freine ou accélère le volant afin de réaliser les charges et les décharges du système avec un haut rendement. La machine électrique est pilotée par un

convertisseur électronique de puissance, la variation de la vitesse étant à la base du fonctionnement. Ce système permet de restituer plus de 80% de l'énergie accumulée mais pour un temps de stockage limité

4.1.3. Stockage électrochimique

Le stockage électrochimique d'énergie avec des batteries, des super condensateurs ou des piles à hydrogène, est sans doute le plus emblématique car il constitue la solution dans les applications embarquées et portables grâce à ses performances en énergie massique. En effet, même si elles peuvent être considérées comme faibles (de l'ordre de 100 Wh/kg) par rapport à celles d'un hydrocarbure liquide (de l'ordre de 10 kWh/kg, soit 100 fois plus), il s'agit de la meilleure performance parmi toutes les solutions de stockage réversible d'énergie électrique.

4.1.4. Systèmes de stockage magnétique supraconducteurs

Les systèmes de stockage inductif supraconducteurs sont adaptés à des charges/décharges très rapides (quelques secondes ou inférieures à la seconde). Ils sont constitués d'une inductance avec un bobinage en matériau supraconducteur sans noyau ferromagnétique et associé à des structures mécaniques porteuses permettent de supporter les efforts électrodynamiques intenses.

4.1.5. Le stockage de l'énergie sous forme thermique :

Le stockage de chaleur peut être réalisé à travers des phénomènes différents associés aux matériaux qui assurent le stockage. Pour comprendre les avantages distincts de chaque méthode, et en particulier le stockage par chaleur latente, il est nécessaire d'avoir un aperçu des différentes méthodes de stockage de l'énergie thermique.

4.1.5.1. Stockage par chaleur sensible :

Le stockage par chaleur sensible consiste à mettre en contact un corps à haute température (ex. : fluide caloporteur) avec le milieu, fluide ou solide, support du stockage et qui se trouve à température plus basse. Le résultat de cette opération est l'augmentation de la température du milieu stockant sans changement de son état physique.

4.1.5.2. Stockage par chaleur latente

Dans ce cas, l'énergie thermique est stockée de façon isotherme grâce à un changement de phase des matériaux, solide/liquide ou liquide/vapeur en utilisant des matériaux à changement de phase (MCP), c'est la chaleur latente, le plus souvent lors du changement d'état solide/liquide, qui est valorisée.

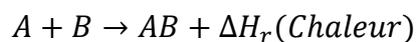
4.1.5.3. Stockage par voie thermochimique

L'énergie est ici stockée grâce à la réversibilité d'une réaction chimique entre deux composants. Lors du stockage, un apport d'énergie permet à une réaction endothermique d'avoir lieu. Lors de la décharge, la réaction exothermique inverse est réalisée pour récupérer cette chaleur [21]. La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques pour stocker l'énergie. De façon générale, les réactions sont de la forme :

- **Charge** (Stockage de chaleur) :



- **Décharge** (Récupération de la chaleur) :



Pendant l'étape de la charge, l'énergie thermique issue du champ solaire permet de mettre en œuvre la réaction endothermique. Les produits de cette réaction (A et B) sont dissociés et stockés. Lors de la décharge, les produits stockés (A et B) sont mis en contact afin de réaliser la réaction exothermique réversible et ainsi restituer la chaleur et régénérer le produit initial (AB). Le schéma de principe du stockage de chaleur par voie thermochimique est présenté sur la Figure 16. La quantité d'énergie qui peut être stockée dans une réaction chimique de type $AB + \Delta H_r(\text{Chaleur}) \rightarrow A + B$ est la somme des énergies sensibles des matériaux et de la chaleur de réaction.

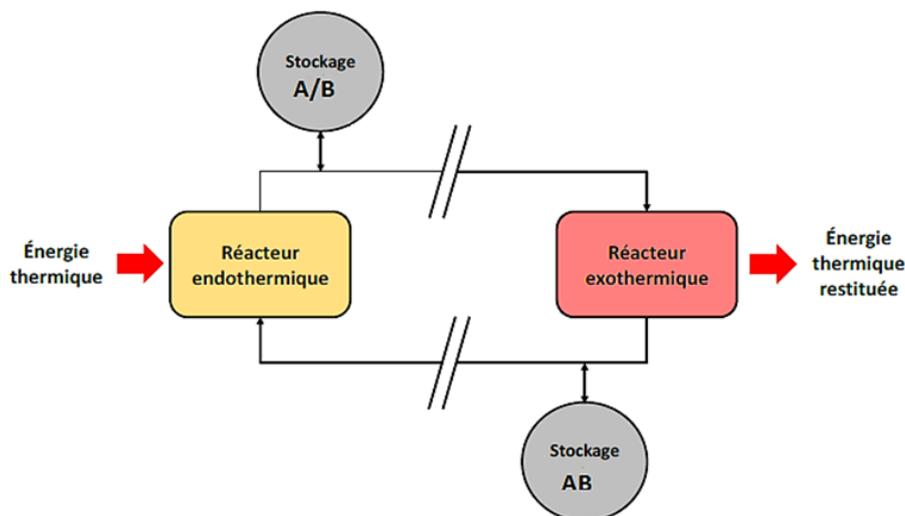


Figure 16: Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermochimique

La quantité d'énergie stockée est exprimée selon la relation [22] :

$$Q = \sum_{i=1}^N \int_{T_{c1}}^{T_{f1}} m_i \cdot C_{pi} \cdot dT + n_A \cdot \Delta H_r \quad (7)$$

Où, Q est la quantité d'énergie stockée (J), n_A est le nombre de moles du produit (AB) (mol), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

Les différentes réactions qui ont été ou qui sont encore étudiées pour le développement d'un procédé de stockage par voie thermochimique sont classées dans des catégories : les hydrures métalliques, les carbonates, les hydroxydes, les réactions d'oxydo-réduction, les systèmes ammoniacs et les réactions organiques [17]. Dans chacune de ces catégories, les différentes réactions mises en jeu sont présentées, comme résumé dans la Figure 17 :

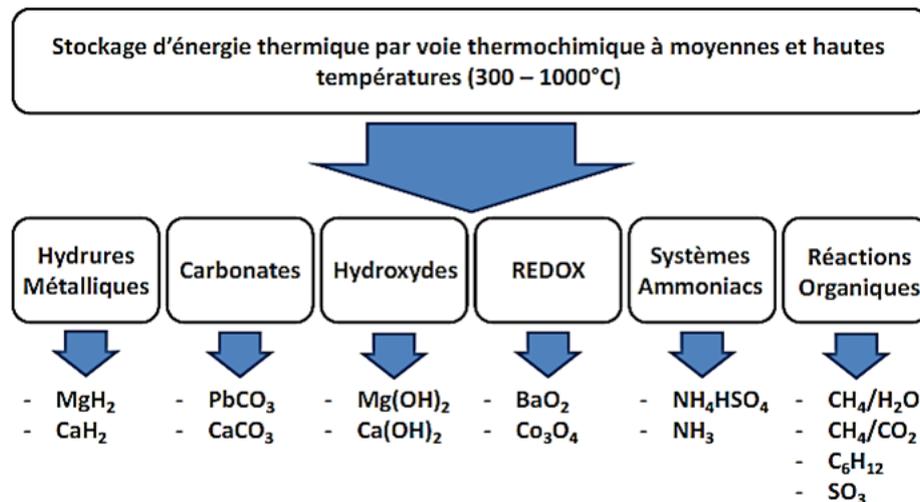


Figure 17: Classification des réactions mise en jeu pour le stockage par voie thermochimique

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. C'est pourquoi ce type de stockage est resté pendant longtemps au stade du laboratoire.[23]

4.2. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique :

Le Tableau 3 répertorie les caractéristiques des trois systèmes de stockage d'énergie thermique présentés. Six paramètres fondamentaux ont été choisis : la densité énergétique, la température de stockage, la durée de stockage, le transport de l'énergie, la maturité du système et la complexité de mise en œuvre du système.

	Stockage par chaleur Sensible	Stockage par chaleur latente	Stockage par voie thermochimique
Densité Energétique Volumétrique	Faible 15 - 60 kWh.m ⁻³	Moyenne ~ 50 -100 kWh.m ⁻³	Elevée 100 -500 kWh.m ⁻³
Densité Energétique Massique	Faible ~ 0,02- 0,03 kWh.kg ⁻¹	Moyenne ~ 0,05-0,1 kWh.kg ⁻¹	Haute ~0,5-1 kWh.kg-1
Température de stockage	Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge ou température ambiante
Durée de stockage	Limitée (Pertes thermiques)	Limitée (Pertes thermiques)	Théoriquement illimitée
Transport de l'énergie	Faible distance	Faible distance	Distance théoriquement Illimitée
Maturité	Echelle industrielle (20 MWp)	Echelle pilote (100 kWth)	Echelle laboratoire (1-5 kWth)
Technologie	Simple	Moyenne	Complexe

Tableau 3 : Caractéristiques des différents systèmes de stockage de chaleur

En première approche, l'ordre de grandeur de la densité énergétique des systèmes thermochimiques est cinq fois plus important que les systèmes par changement de phase qui ont eux-mêmes une densité de stockage de deux à trois fois plus élevée que les systèmes sensibles. Le potentiel des systèmes de stockage par voie thermochimique est important du fait de ses multiples avantages : un temps de stockage infini, un transport simplifié et une densité de stockage supérieure aux autres technologies présentées. Seuls les systèmes par chaleur « sensible » sont matures industriellement. Pour limiter les pertes thermiques, ces systèmes vont être massifs (faible rapport surface/volume). Le stockage par changement de phase n'est pas encore mature mais le développement à l'échelle « laboratoire » est dépassé et les premiers prototypes ont vu le jour. En comparaison avec un système par énergie « sensible », le recours à un système de stockage par changement de phase est d'autant plus intéressant que la différence entre les températures de travail est faible.

Le mode de stockage thermochimique ne fait pas parti de notre étude ; il est décrit brièvement dans cette partie. Cependant, Les stockages d'énergie par chaleur sensible et par chaleur latente seront abordés en détails. Ils font l'objet des paragraphes suivants.

4.3. Le stockage de l'énergie thermique par chaleur sensible et par chaleur latente :

Le stockage d'énergie thermique a pris naissance dans les années 80, suite à la première crise pétrolière de 1973. C'est un enjeu majeur du XXIe siècle et l'un des moyens d'économie

d'énergie. Le stockage peut être sous forme de chaleur sensible ou de chaleur latente. Différents types d'unités de stockage ont été conçus et étudiés.

4.3.1. Principe de stockage par chaleur sensible :

Le stockage le plus employé actuellement est le stockage par chaleur sensible. Ce type de stockage consiste en une augmentation de la température du milieu de stockage sans changement de phase avec la chaleur transférée. Il s'agit d'un procédé non isotherme dans lequel l'énergie absorbée par le milieu de stockage (liquide ou solide) correspond à la diminution de la température du fluide caloporteur ou de transfert (Heat Transfert Fluid = HTF). La quantité d'énergie thermique stockée est alors directement proportionnelle au volume, à l'élévation de température et à la capacité thermique du matériau de stockage [21]. Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q = \int_{T_c}^{T_f} m \cdot C_p \cdot dT = \int_{T_c}^{T_f} \rho V \cdot C_p \cdot dT \quad (8)$$

Où, Q est la quantité d'énergie stockée (J), m est la masse du matériau de stockage (K), C_p est la chaleur spécifique du matériau de stockage ($J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$) et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Durant l'étape de charge, l'énergie thermique est transférée au MS (matériau de stockage) afin d'augmenter sa température. Celle-ci est stockée à la température de travail de l'étape de charge. Lors de la décharge, le MS est refroidi afin de récupérer l'énergie thermique emmagasinée. La capacité d'un matériau à stocker de l'énergie thermique sensible dépend notamment de la valeur du produit entre sa masse volumique et sa chaleur spécifique, ($\rho \cdot C_p$). Néanmoins, les paramètres comme : la température d'exploitation, la conductivité thermique, la diffusivité, la pression de vapeur, la stabilité et le coût sont aussi importants.

4.3.2. Principe de stockage par chaleur latente

Pour réduire considérablement les volumes de stockage et s'affranchir des fluctuations de température liées au stockage par chaleur sensible, on peut choisir l'énergie mise en jeu lors des changements d'état de la matière. C'est le stockage par chaleur latente. Dans ce cas, l'énergie thermique est stockée de façon isotherme grâce à un changement de phase des matériaux (lors de la fusion ou de la vaporisation). L'énergie stockée dépend alors de la chaleur latente et de la quantité du matériau de stockage qui change d'état. La Figure 18 représente les différentes étapes d'un tel système de stockage.[22]

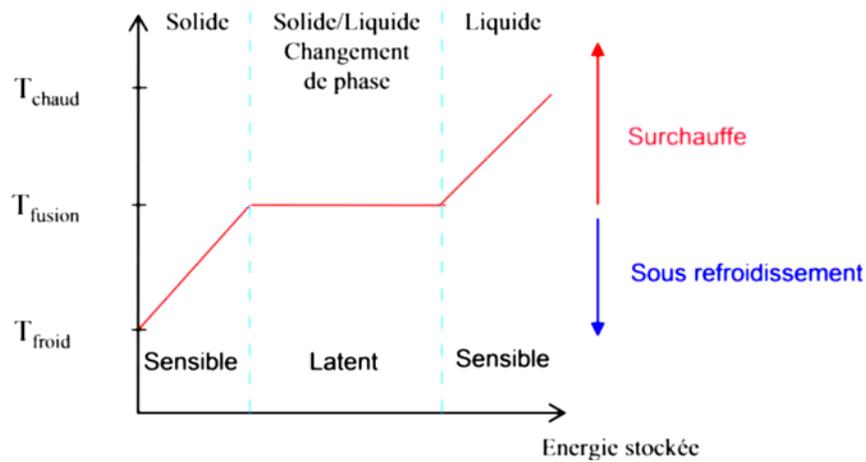


Figure 18: Profil de changement de phase pendant le stockage par chaleur latente (solide/liquide)

Dans ces systèmes, pendant le cycle de stockage, la chaleur stockée entraîne un changement d'état du corps récepteur (solide / liquide par exemple) ; la transformation est endothermique. La restitution de la chaleur correspond au changement d'état inverse (liquide / solide) ; la transformation est exothermique. La quantité d'énergie stockée dans le matériau à changement de phase est la somme des énergies sensibles et de l'énergie latente suivant la relation. La majeure partie de l'énergie stockée est comprise dans l'enthalpie de changement de phase du matériau.

$$Q = \int_{T_{froid}}^{T_{fusion}} m \cdot C_{p,s} \cdot dT + m \cdot \Delta L + \int_{T_{fusion}}^{T_{chaud}} m \cdot C_{p,l} \cdot dT \quad (9)$$

Où, Q est la quantité d'énergie stockée en Joule, m est la masse du matériau de stockage (Kg), $C_{p,s}$ et $C_{p,l}$ ($J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$) sont respectivement les chaleurs spécifiques des matériaux solide et liquide, ΔL ($J \cdot Kg^{-1}$) est l'enthalpie de changement de phase et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Il existe deux catégories de systèmes de stockage par chaleur latente utilisée dans les centrales solaires à concentration : les systèmes de stockage actifs et les systèmes de stockages passifs.

4.3.2.1. Le stockage actif

Dans le cas des systèmes de stockage actifs le matériau de stockage est un fluide qui circule dans les blocs de la centrale solaire. On peut distinguer deux sous-catégories de système dans cette classe : ceux qui stockent l'énergie directement avec le fluide caloporteur (huile thermique, sels fondus, vapeur), on parle dans ce cas de stockage actif direct ; et ceux qui utilisent un média de stockage spécifique avec un échangeur de chaleur entre le fluide caloporteur et le fluide de stockage, on parle alors de stockage actif indirect [9].

4.3.2.2. Le stockage actif direct

L'utilisation directe du fluide caloporteur comme média de stockage peut prendre plusieurs formes, en fonction de la technologie utilisée ou de la nature de ce fluide. Ainsi dans le cas de l'eau comme fluide caloporteur, le système le plus commun fait appel à une cuve en acier pour y stocker directement la vapeur à haute pression, permettant d'avoir une très bonne réactivité et une puissance de restitution de l'énergie importante. Ce système très simple souffre néanmoins de limitations, car la vapeur y est stockée à haute pression, contraignant la conception et l'utilisation en termes de sécurité et limitant la densité énergétique de stockage jusqu'à 30 kWh.m^{-3} [24]. Compte tenu de ses avantages et inconvénients, ce type de stockage est souvent utilisé en guise de stockage tampon permettant d'assurer la production pendant quelques dizaines de minutes tout au plus, lors d'un passage nuageux par exemple.

4.3.2.3. Le stockage actif indirect

Les systèmes de stockage actifs indirects utilisent un média différent du fluide caloporteur pour stocker l'énergie. Un échangeur thermique permet d'assurer le transfert d'énergie entre le fluide caloporteur et le matériau de stockage.

Un premier type de configuration utilise de l'eau comme média de stockage avec de l'huile thermique comme fluide caloporteur dans le champ solaire. On obtient alors un système composé de deux boucles « fluide » : la première boucle est celle du fluide caloporteur (huile thermique) et la seconde est celle du fluide de travail et de stockage (eau). Lors du fonctionnement du champ solaire, une partie de la vapeur produite dans l'échangeur entre les deux boucles fluides est stockée dans une cuve. Elle est ensuite « turbinée » lors du déstockage lorsque le champ solaire n'est plus en mesure d'assurer le fonctionnement nominal de la turbine.

La seconde option utilise des sels fondus pour stocker l'énergie. Le système de stockage est similaire à celui utilisé dans le cadre du stockage direct, cependant ici le média de stockage échange de l'énergie avec le fluide caloporteur à travers un échangeur, circulant ainsi entre un réservoir chaud et un réservoir froid. Le système présente donc trois boucles « fluides » : une boucle pour le fluide caloporteur (de l'huile thermique), une boucle pour le fluide de stockage et une boucle pour le fluide de travail (exclusivement de l'eau, liquide ou vapeur, destinée à être « turbinée » pour produire de l'électricité). Ce concept est largement utilisé dans les centrales solaires cylindro-paraboliques utilisant de l'huile thermique comme fluide caloporteur au sein du champ solaire.

4.3.2.4. Le stockage passif

Dans les systèmes de stockage passifs, le matériau de stockage ne circule pas dans l'installation, il est séparé du fluide caloporteur qui passe dans le système du stockage uniquement pendant les phases de charge et de décharge. Pour assurer le transfert de chaleur entre les deux, des échangeurs de chaleur sont utilisés. La majorité des procédés de stockage par changement de phase sont des systèmes de stockage passifs qui utilisent généralement des transitions solide-liquide. D'ailleurs, les transitions de phases liquide-gaz (évaporation) ou solide-gaz (sublimation) sont les transformations les plus énergétiques. Néanmoins le stockage de grandes quantités de matériau en phase gazeuse à haute pression (pour avoir une densité d'énergie volumique acceptable) et à haute température est assez délicat techniquement et complexe à mettre en œuvre industriellement. C'est notamment pour cette raison que la transition solide-liquide est la plus couramment utilisée dans le domaine du stockage d'énergie par chaleur latente, les transitions de phase solide-solide étant aussi envisageables, mais globalement moins énergétiques.

Les matériaux qui présentent un changement de phase solide-liquide sont communément appelés des matériaux à changement de phase (MCP). Dans ce sens, pour le reste de cette mémoire, les termes "chaleur latente" et "matériau à changement de phase" feront uniquement référence aux changements de phase solide-liquide.

Dans le paragraphe précédent, le stockage de l'énergie thermique par chaleur sensible et par chaleur latente sont présentées. Chaque technologie apparaît être plus ou moins intéressante pour un cas de figure donné. Aujourd'hui, le stockage par chaleur latente, a connu un développement palpitant passant par les sels hydratés aux alliages métalliques. En effet, ces dernières années, plus de 40 % de la recherche dans le stockage thermique concernait le stockage dans les MCP. Dans ce but, la suite du travail va se focaliser sur l'intérêt du stockage de l'énergie thermique par chaleur latente et le développement de nouveaux matériaux pour ce type de stockage.

4.4. L'intérêt du stockage de l'énergie thermique par chaleur latente

Actuellement, le stockage par chaleur latente est la technique de stockage la plus attractive en offrant plusieurs avantages par rapport au stockage par chaleur sensible. Il est important de noter que les quantités d'énergie mises en jeu dans le processus de changement de phase sont bien plus importantes que celles qui interviennent lors de transferts sensibles. C'est grâce à ces transferts latents qu'il est aujourd'hui possible de réduire considérablement le volume d'un

élément de stockage d'énergie (Compacité), ou encore d'augmenter très fortement la quantité d'énergie contenue dans un même volume de stockage (Densité énergétique). On notera, d'autre part, qu'un MCP peut cumuler les deux types de transferts thermiques décrits précédemment. A titre d'illustration, à travers quelques ordres de grandeurs, une comparaison entre l'énergie accumulée dans l'eau par chaleur sensible et l'énergie accumulée dans l'Acétate trihydrate de sodium par chaleur latente est présentée afin d'éclairer l'intérêt de stockage par changement de phase. L'énergie $E_{MCP\ 30-70^{\circ}C}$ accumulée par ($1\ m^3$) de ce MCP entre $30\ ^{\circ}C$ et $70\ ^{\circ}C$ vaut :

$$E_{MCP\ 30-70^{\circ}C} = V \times \rho_s \times C_s \times \Delta T_s + V \times \rho_s \times L_m + V \times \rho_l \times C_l \times \Delta T_l \quad (10)$$

$$E_{MCP\ 30-70^{\circ}C} = 139\ KWh$$

Sur le même intervalle de température, le même volume d'eau ($1\ m^3$) accumulerait une quantité

$$E_{eau\ 30-70^{\circ}C} = V \times \rho_{eau} \times C_{eau\ liquide} \times \Delta T_{eau} \quad (11)$$

$$E_{eau\ 30-70^{\circ}C} = 46.4\ KWh$$

Le MCP considéré a donc permis de stocker plus de 3 fois plus d'énergie pour un même volume que l'eau. Il possède donc une plus grande densité énergétique. Par conséquent, l'enthalpie de changement de phase est importante en comparaison de la variation d'énergie sensible d'un matériau. De ce fait, les volumes de stockage et de matériaux sont réduits. Sous un autre point de vue, Les MCP sont également capables de stocker de grandes quantités de chaleur pour des variations de température relativement faibles. De plus, le changement d'état s'opère à température constante, donc il permet de régler la température du milieu de changement de phase. Par conséquent, le MCP peut être utilisé pour stabiliser la température dans certaines applications. En comparaison avec un système par énergie «sensible », le recours à un système de stockage par changement de phase est d'autant plus intéressant que la différence entre les températures de travail est faible

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente est devenu aujourd'hui une nécessité qui s'impose au sein de l'industrie. Toutefois, l'obstacle principal à l'utilisation massive de ce type de stockage est de nature économique. En effet, le coût d'investissement liés à l'encombrement du système de stockage reste encore très élevé et entraînent des installations de faible rentabilité. Pour cela, les travaux de recherche auront porté sur le développement et l'optimisation du procédé de stockage d'énergie thermique par chaleur latente afin de diminuer son coût. Ces axes de recherches sont identifiés selon l'ordre de priorité :

- le développement des matériaux de stockage par chaleur latente à bas prix, à longue durée de vie et avec des propriétés thermophysiques avancées ;
- l'investigation dans les échangeurs et les architectures de stockage efficaces ; et
- l'amélioration de stratégies d'intégration et d'opération performantes par type d'application.

Compte tenu des avantages et des inconvénients de ces derniers axe de recherche, Le travail qui fait l'objet de la thèse et qui est présenté par la suite ne concerne, ni les échangeurs, ni l'architecture des centrales mais l'accent sera mis sur le développement des nouveaux matériaux à changement de phase pour le stockage thermique à haute température en guise d'améliorer les performances thermiques dans les CSP. Ainsi, les efforts de développement dans le domaine des matériaux s'orientent vers la recherche de :

- matériaux à haute densité énergétique, permettant la conception de systèmes de stockage compacts ;
- matériaux inédits avec des propriétés thermophysiques améliorées ;
- matériaux permettant le stockage de l'énergie avec des variations faibles de température autour de la température d'opération des procédés visés ;
- matériaux à conductivité thermique élevée, fournissant des puissances de charge et de décharge significatives ;
- matériaux induisant des faibles coûts d'investissement ;
- matériaux stables et compatibles avec les construction de stockage .

5. Conclusion :

Aujourd'hui, les problèmes majeurs des centrales solaires thermodynamiques concernent les impossibilités de produire de l'électricité en continu, de gérer les pics de production et d'adapter la production à la demande. Pour les résoudre, il est nécessaire de développer des systèmes de stockage de l'énergie thermique. Dans ce contexte, nous avons présenté ci-dessus les technologies de stockage d'énergie thermique en faisant ressortir les avantages des uns et des autres et en mentionnant brièvement les idées émergentes liées à ses principes. Par la suite, nous avons justifié le Choix des systèmes de stockage d'énergie par chaleur latente face à la voie thermochimique, encore peu développée, et face au stockage par chaleur sensible, qui s'adaptent mal aux exigences de densité et de compacité énergétique et de température souvent imposées par les applications industrielles. Finalement, une multitude des procédures d'optimisation des systèmes de stockage qui permettrait de réduire les coûts

d'investissement a été cité. Concernant ce point, nous allons privilégier le développement des nouveaux matériaux à changement de phase pour le stockage thermique à haute température dans le but d'augmenter la densité de stockage et de s'affranchir des contraintes liées au stockage de grandes quantités est donc un moyen pertinent d'augmenter la rentabilité et la compétitivité des centrales solaires utilisant cette technologie.

Chapitre 2 : Sélection du MCP

Dans ce chapitre, L'intégralité du processus de sélection du MCP est détaillé Afin de sélectionner les matériaux adéquats pour ce projet. Le chapitre commence par une présentation des différentes classes des matériaux à changement de phase en fonction de leurs propriétés les plus importantes. On introduit ensuite les MCPs métalliques que nous allons étudier, tout en discutant leur intérêt vis-à-vis d'autres matériaux à changement de phase. La suite du travail va se focaliser sur les alliages métalliques eutectiques en raison de leurs propriétés thermophysiques attractives. Dans le but de faciliter le choix du MCP potentiel, nous allons définir certains critères de sélection. À l'issue de ce travail, le choix du MCP se porte sur le $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$, des eutectiques métalliques possédant une température de fusion adéquate au domaine d'application, une densité de stockage importante et une conductivité thermique très élevées. Ce chapitre termine par une étude thermodynamiques exhaustive sur les alliages sélectionnés permettant de justifier ce choix.

1. Classification des matériaux

Pour faciliter le choix du matériau, les différentes classes des MCPs dans la littérature, ainsi que des exemples de ces classes avec quelques propriétés thermiques tel que la température de transition, l'enthalpie de fusion et la conductivité thermique sont exposées dans ce paragraphe.

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente est une technique attractive pour améliorer la viabilité économique et écologique des centrales thermodynamiques, il présente notamment l'avantage de pouvoir stocker une grande quantité d'énergie sur une petite différence de température. Au cours des quatre dernières décennies, de nombreuses publications ont mis en avant l'intérêt des MCP solide-liquide afin de stocker de l'énergie thermique à haute température, couvrant un large éventail d'applications sur plusieurs intervalles de températures variant des basses températures ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$), pour le stockage du froid, aux très hautes températures ($>500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [9]. Dans la littérature, les MCP sont le plus souvent caractérisés par les deux grandeurs physiques suivantes :

- La température de fusion, qui représente la température caractéristique de la transition de phase ;
- La chaleur latente de fusion qui représente l'énergie mise en jeu lors de cette transition de phase.

En 1983, Abhat a publié une classification des matériaux à changement de phase, qui est largement utilisé aujourd'hui par divers chercheurs. En inspirant sur ce travail, Zabla et al. [25] présentent en 2003 une classification pertinente des différents MCP dans la littérature selon le diagramme illustré dans la Figure 19. Ce diagramme tri les matériaux suivant leur classe : les matériaux organiques, les matériaux inorganiques et les mélanges des corps inorganiques et/ou organiques. Ces classes ainsi peuvent être subdivisées en familles de matériaux. A titre d'illustrations, des exemples des matériaux les plus exploitables pour chacune de ses familles ont été donnés.

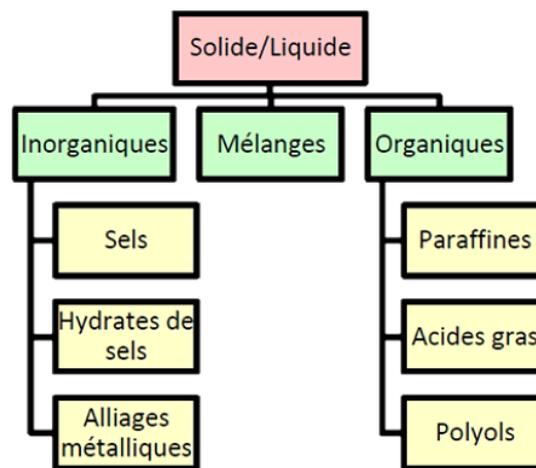


Figure 19: Diagramme de classification des MCP

Kenisarin [26] présente une revue assez exhaustive de MCP dans l'optique du stockage d'énergie thermique. Il concentre sa revue sur les matériaux inorganiques, des corps purs et des mélanges eutectiques, rassemblant des données sur la température de fusion et la chaleur latente de fusion, mais aussi des données partielles sur la conductivité thermique, les chaleurs spécifiques solide et liquide, la masse volumique, la variation de volume au changement de phase ainsi que quelques informations sur le prix.

Pour les composés inorganiques, la littérature disponible est beaucoup plus conséquente comme nous allons le voir dans la suite de cette partie. Le travail de synthèse le plus exhaustif du domaine reste sans conteste celui présenté en 5 volumes intitulés Physical properties data compilations relevant to energy storage, datant de la fin des années 70. Le Tome I [27] référence près de 6300 mélanges eutectiques dont les températures de fusion s'échelonnent entre -138 °C et 2700 °C.

1.1. Les MCPs organiques :

Les matériaux ou les substances organiques sont constitués par des mélanges d'hydrocarbures, ils ont une plage de température comprise entre 0° C et 200°. Les plus utilisés sont essentiellement à base de paraffine, des acides gras et des alcools de sucre.

1.1.1. Les paraffines

Les paraffines sont des alcanes à chaîne droite de formule générale C_nH_{2n+2} . Elles sont soit fabriquées à partir du pétrole brut soit synthétisées à l'aide du procédé Fischer-Tropsch. Ces composés ont une température de fusion comprise entre 0 °C et 135 °C ainsi que leur enthalpie de fusion varie entre 180 et 230 kJ/kg. En effet, Plus la chaîne carbonée est longue plus la température de transition et l'enthalpie de fusion sont élevées [28]. De plus ces éléments ont une capacité thermique à pression constant comprise entre 2 et 2,3 J/g-K en phase solide et liquide respectivement, leur expansion volumique est de 10 à 15 %. Les paraffines présentent une densité de stockage par unité de masse importante environ de 2.105 kJ/m³ (~56 kWh/m³), ils se fondent et se solidifient de manière congruente avec peu ou pas de sous-refroidissement. De point de vue chimique, ces matériaux sont stables, inertes, d'où le nom paraffine trouve son origine dans le latin et signifie qu'elles sont peu réactives, et compatible avec presque tous les matériaux, ainsi qu'il ne présente aucun danger sur l'environnement. Par ailleurs, leur utilisation est limitée à cause de leur faible conductivité d'environ 0,2 W/m-K et leur inflammabilité avec des pressions de vapeur importantes. Le tableau 4 donne des exemples de paraffine.

Les paraffines	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Conductivité thermique (W/m.k)	Masse volumique (kg/m ³)
Tétradécane C ₁₄ H ₃₀	6	230	0,21	760
Hexadécane C ₁₆ H ₃₄	18	230	0,21	760
Octadécane C ₁₈ H ₃₈	28	245	0,148	2160
Eicosane C ₂₀ H ₄₂	38	283	-	779
Pentacontane C ₅₀ H ₁₀₂	95	-	-	779
Polyéthylène	135	200	-	940

Tableau 4 : Quelques exemples de paraffines.

1.1.2. 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 : $CH_3 (CH_2)_{2n}COOH$, son prix est 2 à 2,5 plus grande que le paraffine. Leur enthalpie de fusion est similaire à celle des paraffines et

leur température de fusion augmente avec la longueur de la molécule. Les acides gras sont stables lorsqu'ils sont soumis au cyclage thermique ; parce qu'ils ne sont constitués que d'un seul composant, il ne peut y avoir de ségrégation de phases. Comme les paraffines, les acides gras présentent également peu ou pas de sous-refroidissement et ont une faible conductivité thermique. Concernant la compatibilité avec les métaux les acides gras sont plus corrosifs que les paraffines, comme le montrent les expériences de Sari et Kaygusuz [29]; ceci est dû au caractère acide. Le Tableau 5 énumère certains acides gras saturés les plus courants [7, 9]

Les acides gras	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Conductivité thermique (W/m.k)	Masse volumique (kg/m ³)
Acide laurique	40-46	176	0,147	870
Acide myristique	50-57	168	0,17	990
Acide stéarique	52/58	181		845
Acide palmitique	59/64	206	0,16	940
Acide sébacique	128/133	222	0,08-0,12	1207

Tableau 5: Quelques exemples d'acides gras saturés.

1.1.3. Les alcools de sucre

Les alcools de sucre, appelés également polyols, sont des formes hydrogénées des glucides de formule chimique générale $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$. Ces alcools constituent une classe de matériaux plutôt récente, c'est pourquoi peu d'informations sont actuellement disponibles. Comme le montre le Tableau 6, ils ont des températures de fusion comprises entre 90 °C et 200 °C, et leur densité est également élevée dans la plupart des cas, ce qui entraîne des enthalpies de fusion importantes en unité de volume. Contrairement aux autres matières organiques Les alcools de sucre présentent toutefois un certain sous-refroidissement. Par ailleurs, ils sont bon marché, abondants et non-toxiques [33].

Les alcools de sucre	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Conductivité thermique (W/m.k)	Masse volumique (kg/m ³)
Xylitol	95	251	1,3-0,4	1480 -1330
Arabitol	104	280	0,9/0,4	1530 -1300
Erythritol	119	339	0,8-0,4	1480 -1380
D-mannitol	167	296	1,4	1400 -1300
Galactitol	188	351	-	1520

Tableau 6: Exemples des alcools de sucre qui ont été étudiés comme PCM

D'une manière générale, les composés organiques ont des températures de fusion comprise entre 0°C et 200°C, des densités faibles (de l'ordre de 0,7 à 1,6 par rapport à l'eau) et leur conductivité thermique est d'environ 0,2 W/m-K. Les meilleurs candidats ont des enthalpies de changement de phase importantes. En raison des liaisons covalentes dans les matières organiques, la plupart d'entre eux sont instable à hautes températures et sont des corps inflammables. Malgré leurs chaleurs latentes élevées qui sont entre 250 et 300 J/g., tous les inconvénients recensés précédemment en font de mauvais candidats pour le stockage d'énergie thermique à haute température.

1.2. Les MCPs inorganiques :

Les matériaux ou les substances inorganiques couvrent une large gamme de températures de fusion, entre -100 °C et +1600°C, par rapport aux matériaux organiques. Les produits inorganiques ont généralement des enthalpies de fusion en unité de masse similaires à celle des organique, mais plus élevées en unité de volume en raison de leur grande densité. Cette classe de matériaux est la plus connue et la plus répondeuse dans le domaine de stockage thermique à l'échelle industrielle et commerciale. On distingue trois familles : les sels, les sels hydratés et les métaux. Une présentation détaillée des sels et des alliages métalliques est proposée dans les paragraphes suivants.

1.2.1. Les sels :

Les sels sont des composés ioniques de cations et d'anions formant un produit neutre et sans charge électrique. Généralement, le cation est un métal alcalin (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium) ou alcalino-terreux (magnésium, calcium, strontium, baryum), tandis que l'anion est un halogène (fluorure, chlorure, bromure, iodure), un métal de transition oxydé (chromate, tungstate, molybdate) ou un oxyde de non-métal (carbonate, nitrate, sulfate) [28]. Les sels fondus sont déjà le moyen le plus populaire utilisés dans les centrales solaires à concentration grâce à leur large gamme de température de fusion comprise entre 100 et 1600

°C qui conviennent au stockage de l'énergie thermique à haute température [21]. Les sels ont une faible conductivité thermique située entre 0,5 W/m-K et 1 W/m-K . Leur densité plutôt élevée (supérieure à 200 MJ/m³) compense toutefois cette faiblesse [34]. Pour les températures supérieures à 150 °C, différents sels peuvent être utilisés comme PCM. Le Tableau 7 présente une sélection des exemples typiques des sels. Etant donné que l'enthalpie de fusion augmente de manière pratiquement proportionnelle à la température de fusion, les sels ayant une température de transition élevée présentent souvent une très forte enthalpie de fusion. Par conséquent, Les composés à base de fluorure sont ceux qui présentent les meilleures enthalpies de fusion massiques. La surfusion, pour autant que des données soient disponibles, ne dépasse pas quelques °C, et leur pression de vapeur est très faible. L'expansion volumique au cours du changement de l'état solide à l'état liquide peut atteindre 10 % en volume. De nombreux sels sont chimiquement stables ; cependant, les carbonates et les nitrates peuvent se décomposer dans des conditions inappropriées. Un des défauts majeurs des sels est leur caractère corrosif, ce qui les rend incompatibles avec de nombreux matériaux de construction et particulièrement les métaux et leurs alliages.

Les MCPs	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Conductivité thermique (W/m.k)	Masse volumique (kg/m ³)
(LiNO ₃)	254	360	0.58 (liquide) 1.37	1780(liquide) 2140(solide)
NaNO ₃	307	172	0,51(liquide) 0,59(solide)	1900(liquide) 2260(solide)
KNO ₃	333	266	0,50(liquide)	1890(liquide) 1900(solide)
MgCl ₂	714	452		2140
NaCl	800	492		2160
Na ₂ CO ₃	854	276		2533
KF	857	452		2370
K ₂ CO ₃	897	236		2290

Tableau 7: Exemples des sels ioniques potentiellement utilisé tant que MCP

1.2.2. Les sels hydratés

Les sels hydratés sont des composés obtenus par mélange d'un sel et d'une quantité d'eau selon une composition bien définie, il s'agit généralement d'un nombre entier de molécules d'eau par paire d'ions du sel, où se forme une structure cristalline stable. Comme est montré dans le Tableau 8, les hydrates de sel couvrent une gamme de température entre 5 °C et 130 °C et ont généralement une grande densité de stockage en raison de leur enthalpie et leur masse

volumique élevées. La variation de volume des hydrates de sel peut atteindre 10 % en volume. Leur pression de vapeur est légèrement inférieure à celle de l'eau, car le sel réduit généralement la pression de vapeur. La majorité des hydrates de sel présente une grande surfusion qui peut arriver jusqu'à 50°C pour certains entre eux, ce qui limite encore leur mise en œuvre. Dans la plupart des cas, les hydrates de sel sont chimiquement très stables. Toutefois, certains entre eux sont potentiellement corrosifs envers les métaux. En revanche, la ségrégation des phases est le problème majeur des hydrates de sel. Du fait que les hydrates de sel sont constitués de plusieurs composants, au moins un sel et de l'eau, ils peuvent éventuellement se séparer en différentes phases et présenter ainsi des problèmes de stabilité.

Les sels hydratés	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Conductivité thermique (W/m.k)	Masse volumique (kg/m ³)
Acétate de sodium tri-hydraté	58	264	1,3-0,4	1480 -1330
Hydroxyde de baryum octahydraté	78	301	0,9/0,4	1530 -1300
Nitrate de magnésium hexahydraté	90	163	0,8-0,4	1480 -1380
MgCl ₂ .6H ₂ O	117	167	1,4	1400 -1300

Tableau 8: Quelques exemples des sels hydratés

Quant aux sels hydratés et aux sels ioniques, il apparaît que leur conductivité thermique n'est que légèrement supérieure à la référence en matière organique. Par conséquent, le flux thermique échangé par conduction entre le MCP et le fluide caloporteur sera limité. Il faut garder à l'esprit aussi que les sels présentent de sérieux problèmes de surfusion. Cette dernière peut dépasser 50°C pour certains composés. Malgré ces deux inconvénients, les sels et précisément les mélanges des sels sont les plus matures et sont déjà utilisés à l'échelle industrielle et commerciale.

1.2.3. Les alliages métalliques

Parmi tous les MCP utilisés pour le stockage de l'énergie thermique, les alliages métalliques présentent les meilleures conductivités thermiques (dépasse 50 W/m-K), c'est leur principal avantage. Ils sont utilisés dans une large gamme de température allant de 70 °C jusqu'à 1600 °, seul les métaux sont adaptés à une utilisation à ce niveau de température. Ils se caractérisent également par de faibles enthalpies de fusion par unité de masse (~50 J/g), mais des fortes chaleurs de fusion par unité de volume puisque les masses volumiques des métaux sont très

élevées ($\sim 5000 \text{ kg/m}^3$). D'une manière générale, les métaux sont thermiquement stables (sauf si corrosion) avec une pression de vapeur négligeable et une expansion volumique faible. Les tableaux suivants présentent les propriétés thermophysiques (température, enthalpie de fusion, conductivité thermique et masse volumique) de presque tous les MCPs métalliques qui sont déjà étudiés depuis 1980 jusqu'à présent :

MCPs (% en masse)	Température de fusion (° C)	Masse volumique kg.m^{-3}	Capacité calorifique $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.	Enthalpie de fusion kJ.kg^{-1}	Densité énergétique * $10^3 \times \text{kJ.m}^{-3}$	Référence
Al ₁₇ Si ₅₃ Ni ₃₀	1079	4290	650	962	4126	[35]
Si ₅₂ Mg ₄₈	946	1900	790	757	1438	[36], [37]
Al ₄₅ Si ₄₀ Fe ₁₅	869	3360	810	562	1888	[35]
Si ₄₉ Mg ₃₀ Ca ₂₁	865	2250	n.a	305	686	[36]
Mg ₂ Cu	841	n.a	n.a	243	n.a	[36]
Cu ₈₀ Si ₂₀	803	6600	500	197	1300	[36]
Cu ₅₆ Si ₂₇ Mg ₁₇	770	4150	750	420	1743	[36], [37]
Cu ₇₄ Zn ₁₉ Si ₇	765	7170	n.a	125	896	[36], [37]
Zn ₄₉ Cu ₄₅ Mg ₆	703	8670	420	176	1525	[36], [37]

Tableau 9: Propriétés thermophysiques de certains alliages métalliques étudiés en tant que MCP potentiels pour des températures supérieures à 700 °C.

MCPs (% masse)	Température de fusion (° C)	Masse volumique kg.m^{-3}	Capacité calorifique $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.	Enthalpie de fusion kJ.kg^{-1}	Densité énergétique * $10^3 \times \text{kJ.m}^{-3}$	Référence
Fe ₁₀ Mg ₉₀	650	n.a	n.a	346	600	[38]
Al _{87.8} Si _{12.2}	580	2620	860	499	1307	[35]
Al ₄₆ Cu ₄₉ Si ₆	571	5560	1300	406	2260	[36], [37]
Al ₈₂ Cu ₁₈	550	3170	n.a	318	1008	[37], [39]
Mg ₁₃ Bi ₈₇	546	3090	530	181	559	[40]
Al _{60.8} Cu _{33.2} Mg ₆	506	3050	n.a	365	1113	[37]
Mg ₆₀ Cu ₂₅ Zn ₁₅	452	2800	n.a	254	711	[36], [37]
Al ₆₀ Mg ₃₄ Zn ₆	450	2380	1630	329	783	[36], [41]
Zn _{88.7} Al _{11.3}	382	6752	449	118	796	[42]
Zn ₇₀ Sn ₃₀	370	n.a	n.a	107	n.a	[43]
Zn ₈₄ Al _{8.7} Mg _{7.3}	344	6546	457	132	864	[42]
Mg ₄₉ Zn ₅₁	342	2850	730	155	442	[44]

Tableau 10: Propriétés thermophysiques de certains alliages métalliques étudiés en tant que MCP potentiels dont la gamme de température comprise entre 300-700 °C

Aussi bien que les sels, les alliages métalliques offrent ainsi des possibilités intéressantes vis-à-vis du stockage à haute température, avec des densités énergétiques par unité de volume de même ordre de grandeur. Face aux sels, les alliages métalliques ont l'avantage de leur forte

conductivité thermique. De plus, certains de ces alliages présentent une grande stabilité thermique même après plus d'un millier de cycles. Cependant, ils sont légèrement plus chers que les sels, c'est la principale contrainte à leur développement.

Dans cette thèse, l'utilisation des alliages métalliques eutectiques comme matériaux pour le stockage thermique est proposée comme une solution innovante répondant aux limitations des sels inorganiques mentionnées précédemment. C'est pourquoi le travail réalisé et présenté dans la suite du document se focalisera sur les MCPs métalliques

2. Etat de l'art sur l'utilisation des MCPs métalliques :

Cet axe de ce manuscrit situe l'état de l'art des MCPs métalliques en retraçant leur historique de développement. En parallèles, les différents problèmes liés à l'utilisation des MCPs métalliques sont décrites ainsi que les nombreuses solutions qui permettent d'améliorer les performances des MCPs.

2.1. Etat de l'art

Birchenall et Riechman [45] ont été les premiers ayant analysé la possibilité de stocker l'énergie thermique en utilisant la fusion thermique des métaux. Dans leur travail, les alliages binaires et ternaires à base d'éléments relativement abondants Al, Cu, Mg, Si et Zn ont été étudiés en tant que matériaux de stockage couvrant une large gamme de température allant de 343 °C jusqu'à 946 °C. En outre, ces travaux ont montré que l'alliage métallique Mg(44%) - Si(56%) a la plus grande capacité de stockage thermique à 946,5°C, où il pourrait trouver une application dans les centrales à tours. En complément, les auteurs ont mentionné aussi que les eutectiques métalliques ayant un intérêt comme MCP compétitif pour le stockage d'énergie thermique. À partir de ces travaux, Farakas et Birchenall [36] ont étudié certains nouveaux alliages eutectiques métalliques binaires et ternaire à base de Al, Ca, Cu, Mg, P, Si et Zn. Dans leur travail, les propriétés thermiques de ces alliages ont été déterminées par un calorimètre à balayage différentiel (DSC). Les compositions chimiques des alliages sélectionnés ont été extraites de la littérature. Les métaux initiaux ont été alliés dans un creuset en graphite. La composition eutectique a été prouvée par la métallographie optique.

Wang et al. [20] ont développé et étudié exhaustivement deux alliages à base d'aluminium et de silicium. Le premier alliage, Al-Si₁₂, contenant 12 % en masse de silicium, et le second alliage, Al-Si₂₀. Les deux alliages AlSi₁₂ et AlSi₂₀ ont une température de fusion de 576 °C et 585 °C et une chaleur de fusion de 560 J/g et 460 J/g, respectivement. En raison de leur meilleures propriétés, l'alliage AlSi₁₂ a été choisi pour une étude approfondie visant à évaluer

ces performances dans les conditions réelles de fonctionnement. Pour cela, un nouveau dispositif est inventé ; c'est un réchauffeur électrique isotherme à haute température, comme montre la Figure 20, destiné à stocker de l'énergie thermique dans l'alliage étudié pendant la nuit, lorsque le tarif de l'énergie électrique est essentiellement plus bas [46].

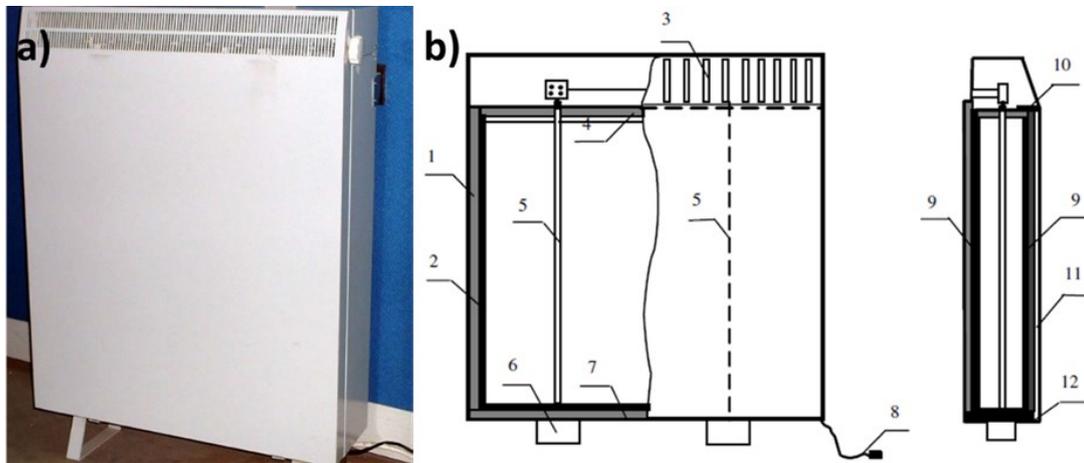


Figure 20: Photo de dispositif de stockage à changement de phase à haute température inventé par wang et al b) Schéma de la structure de l'appareil de stockage à changement de phase à haute température. 1. isolation thermique A ; 2. conteneur ; 3. anse ; 4. isolat

Sun et al. [21] ont évalué l'un des alliages eutectiques ternaires à base d'aluminium répertoriés par Farkas et Birchenall. Dans le cadre de cette étude, la compatibilité de l'alliage spécifié avec des matériaux de construction tels que l'acier inoxydable SS304L et l'acier au carbone C20 a été évaluée. En parallèle, La variation des propriétés thermiques de l'alliage en fonction du nombre de cycles thermiques de fusion et de solidification a également été étudiée. Les résultats révèlent que l'alliage étudié présente une bonne fiabilité thermique en tant que matériau de stockage de l'énergie thermique en ce qui concerne le cyclage thermique pour les applications de stockage à long terme, en raison des faibles variations de la chaleur latente de fusion et de la température de transition de phase.

Zhang et al. [33] ont utilisé du cuivre pur comme MCP et l'ont enfermée dans des capsules métalliques, pour une utilisation jusqu'à 1000 °C . Des sphères de cuivre d'un diamètre de quelques millimètres ont été encapsulées dans une bicouche chrome-nickel épaisse par une nouvelle méthode d'électrodéposition. La chaleur latente des capsules ainsi préparées atteignait 75 % de la valeur théorique (environ 71 J/g) à la température de fusion de 1077 °C. Principalement, les capsules de cuivre ont pu supporter plus que 1000 cycles thermiques de charge-décharge allant de 1050 °C à 1150 °C, en conservant les mêmes caractéristiques. En effet, l'évaluation de la microstructure des capsules a révélé une excellente résistance à

l'oxydation et une bonne stabilité entre le cuivre et la couche de chrome-nickel, même après des cycles de charge-décharge de longue durée.

Nieto-Maestre et al. [35] se sont concentrés sur la plage de température particulière entre 285 °C et 330 °C pour la génération directe de vapeur DSG, en utilisant le logiciel Thermo-Calc et la base de données thermodynamiques SSOL4 pour différents systèmes métalliques ternaires et quaternaires combinant Mg, Zn, Cu et Ni . En complément, les auteurs mentionnent que les eutectiques ternaires sont les plus prometteurs en termes de température et enthalpie de fusion.

Kotzé et al. [28] ont identifié l'alliage eutectique d'aluminium et de silicium, Al-Si12, comme l'un des meilleurs candidats pour le stockage thermique en basant sur les données de la littérature. Cet alliage a une chaleur de fusion et un point de fusion de 560 J/g et 576 °C, respectivement [20]. Li et al. [29] ont mené une étude sur la viabilité des alliages aluminium-silicium lorsqu'ils sont utilisés comme MCP. Ils ont constaté que les alliages d'aluminium-silicium sont relativement stables à travers de multiples cycles de chauffage et de refroidissement. En plus de cela, Kotzé et al. [32] ont utilisé cet alliage dans un prototype de stockage d'énergie thermique en raison de sa température de fusion modérée, de sa conductivité thermique élevée et de sa chaleur de fusion importante. Le concept est présenté dans la figure 21 ; notez que le PCM est situé à l'intérieur de tubes et que la vapeur traverse ces tubes par des tuyaux d'eau (avec des points) en combinaison avec des tuyaux de NaK (points noirs) .

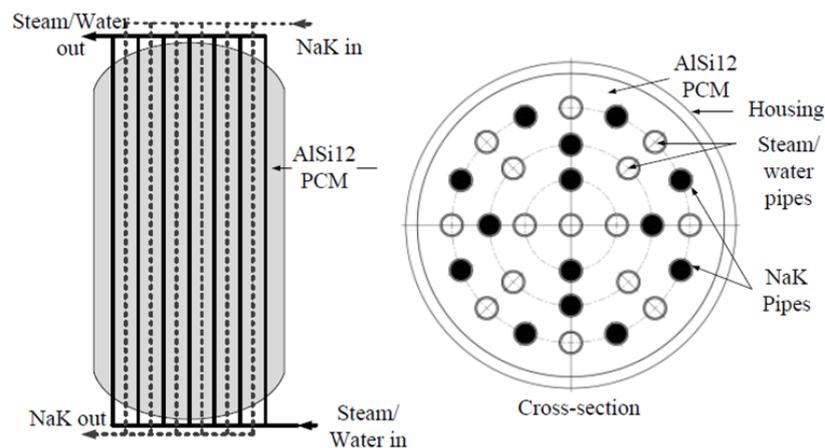


Figure 21: Illustration du concept TES en AlSi₁₂ de Kotze et al

Actuellement, L'AlSi₁₂ est commercialisé sous le nom LM6, ses propriétés thermiques sont très bien connues dans la littérature. Il est peu coûteux et possède une conductivité thermique très élevée. Cela fait de cet alliage un matériau métallique à changement de phase idéal pour la recherche et le commerce[47].

Blanco-Rodríguez et al. [44] ont développé un alliage métallique eutectique, $Mg_{51}Zn_{49}$, à utiliser comme PCM pour le stockage thermique dans les CSP. Ils ont caractérisé de manière extensive cet alliage métallique eutectique entre la température ambiante et sa température de fusion selon le diagramme de phase. La première conclusion tirée par ces auteurs est que les phases présentes à la température ambiante dépendent des conditions de synthèse ainsi que les cycles postérieurs de charge-décharge. Les principaux avantages de cet alliage métallique eutectique sont sa meilleure diffusivité thermique, sa capacité calorifique et sa grande densité énergétique par rapport aux sels fondus. En revanche, son principal inconvénient est son prix.

De la même manière, Risueño et al [42] ont développé des alliages légers à base de Mg-Zn-Al pour les applications de stockage de chaleur latente. L'objectif de leur travail est de démontrer l'intérêt d'utiliser l'alliage Mg-Zn-Al à l'échelle industrielle afin de prouver la faisabilité du procédé de stockage d'énergie thermique par chaleur latente dans un réservoir de stockage en acier inoxydable comme montré dans la figure 22 . Pour cela, une étude de cyclage ainsi qu'une étude paramétrique ont été réalisées [48].

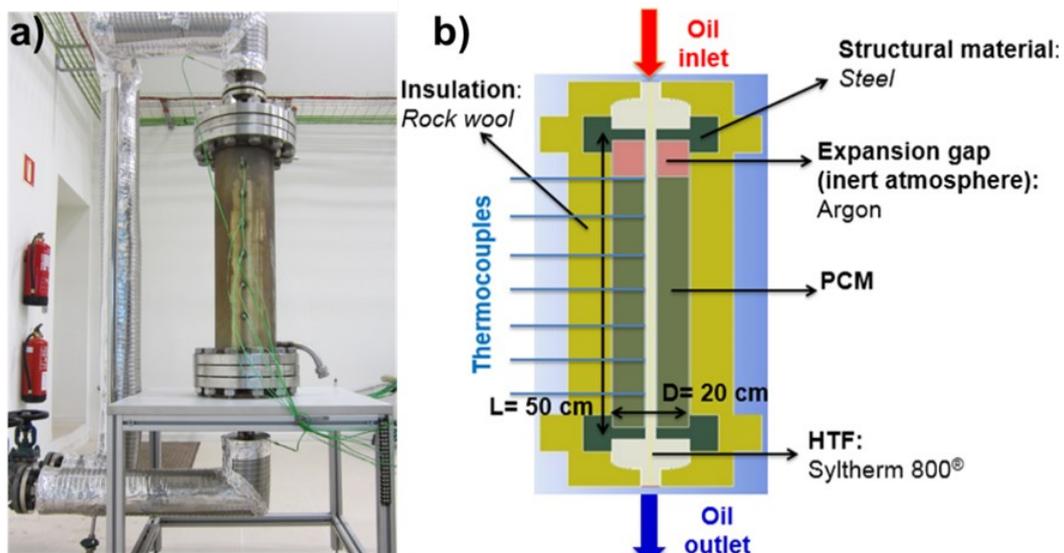


Figure 22: a) Unité de stockage à l'échelle du laboratoire de 3 kWh au centre CIC ; b) Modélisation et conception du ce dispositif de stockage

Andraka et al. [35], ont synthétisé et caractérisé les deux alliages CaSi (avec température de fusion $T_m = 782 \text{ °C}$) et de Cu-Mg-Si ($T_m = 742 \text{ °C}$) qui peuvent utiliser comme media de stockage dans les moteurs Stirling. Leur étude inclue l'évaluation de la compatibilité avec les matériaux de containers, et met l'accent sur les problèmes de compatibilité avec le silicium.

En outre, certains auteurs proposent que l'utilisation de métaux eutectiques comme média de stockage par chaleur latente est faisable pour les procédés industriels [18], que les métaux et

les alliages métalliques peuvent être utilisés comme milieu de stockage de chaleur résiduelle [36] et que le développement des alliages promoteurs et potentiels tel que Al-Si₁₂ [20] et Al-Mg₃₄Zn₆ [21] constituent une voie pertinente d'amélioration des transferts dans les CSP et par conséquent la réduction des coûts d'investissement.

D'après cet état d'art, il apparaît clairement que les compositions eutectiques et les substances pures sont préférées en tant que MCP en raison de leur stabilité thermique et leur faible variation de température au cours du changement de phase. Par ailleurs, l'un des principaux problèmes du cyclage thermique des alliages métalliques est la séparation des phases. Pour surmonter ces problèmes, il faut choisir des alliages eutectiques à fusion congruente. Autrement, les MCPs doivent conserver une composition stœchiométrique à l'état solide et liquide. Dans le cas contraire, la différence de densité entre la phase liquide et la phase solide, qui apparaît lors de la fusion, entraînera la séparation des phases et, par conséquent, une modification de la composition stœchiométrique du métal fondu.

2.2. Synthèse :

En conclusion plus générale sur les MCPs métalliques, qu'ils soient purs ou composés, il apparaît que leur conductivité thermique est généralement très élevée ce qui entraîne des réductions significatives des dimensions des échangeurs des systèmes de stockage et par conséquent des coûts d'investissement. Au cours des dernières décennies, nombreux alliages métalliques eutectiques à base des éléments abondants Al, Mg, Zn, Cu, Si P et Ca ont été proposés comme MCP pour le stockage thermique par chaleur latente. Cependant, il y a peu des métaux qu'ont été développés à grande échelle en tant que MCP, notamment les alliages Al-Si [13,25], Al-Mg-Zn [19, 20, 22], les MCP encapsulés à base de Cu [49], les métaux purs [50] et les alliages de miscibilité [38] seulement qu'ont été exhaustivement étudiés en vue de sa mise en œuvre à l'échelle industrielle.

3. La sélection du MCP

Tout matériau présentant des phases solide et liquide thermodynamiquement stables ainsi qu'une transition de phase réversible est donc potentiellement un MCP utilisable dans l'optique du stockage d'énergie thermique par chaleur latente. Selon Sharma [31] et Kenisarin [26], les matériaux à utiliser pour le stockage de l'énergie par chaleur latente doivent satisfaire plusieurs exigences. Par conséquent, il existe un certain nombre de critères indispensables qui doivent être pris en compte dans la sélection des MCP et des critères facultatifs souhaités dans le

MCP. Ils sont annotés par les mentions SHOULD ou MUST [51]. Ces critères peuvent être résumés en trois catégories présentées ci-dessous :

3.1. Les critères thermiques

3.1.1. La température de transition de phase :

La température de transition de phase est l'une des considérations les plus cruciales. Elle définit la température opérationnelle à laquelle le système de stockage fonctionnera. Comme mentionné précédemment, trois gammes de température ont été définies : stockage à basse , à moyenne ou à haute température.

3.1.2. La densité de stockage

La densité de stockage, proportionnelle à la chaleur latente de transformation et à la masse volumique, est de même une propriété incontournable dans la conception d'un système de stockage par chaleur latente. Elle met en corrélation la capacité du stockage du matériau et son volume spatial. De plus, l'objectif étant d'avoir la plus grande densité de stockage possible, la valeur minimale étant la densité de stockage de la vapeur d'eau de 30 kWh.m⁻³

3.1.3. La conductivité thermique

En plus de la chaleur latente et de la température de transition de phase, la conductivité thermique est un paramètre vital pour la sélection des MCPs. En outre, la conductivité thermique joue un rôle très significatif dans l'amélioration des performances de l'unité de stockage thermique, il est préférable que le matériau en question ait une bonne conductivité thermique afin d'optimiser les transferts thermiques entre le MCP et le fluide caloporteur.

3.1.4. La stabilité thermique

La stabilité à long terme du MCP est également une exigence très importante pour évaluer la reproductibilité lors de changement de phase répétés. Pour cela, le MCP doit être chimiquement stable dans sa plage de température opérationnelle, ainsi il doit subir plusieurs cycles de stockage/déstockage sans modification de ses propriétés thermophysiques. Il est donc nécessaire de vérifier qu'il n'y a pas de phénomène de ségrégation de phase, de dégradation thermique ou d'oxydation.

3.1.5. Le degré de surfusion

Le degré de surfusion est défini comme étant la différence entre la température de fusion et la température de déclenchement de la solidification. Idéalement, un MCP devrait emmagasiner et libérer son énergie à la même température, mais en pratique, certains matériaux peuvent être

refroidis à des températures nettement inférieures à leur point de fusion. Plus généralement, la surfusion est un phénomène très défavorable par ce que l'énergie qui a été stockée à une certaine température sera maintenant récupérée à une température plus basse. En conséquence, il faut que la surfusion soit faible, que le taux de nucléation ainsi que la vitesse de cristallisation soient élevés, afin d'avoir un changement d'état totalement réversible.

3.1.6. La variation de volume au changement de phase

Pendant la fusion, le MCP change de densité et donc de volume. Ceci peut entraîner des problèmes dans quelques applications en particulier quand on utilise un conteneur fermé qui doit supporter l'augmentation de pression. En conséquence, ce paramètre doit être minimal pour réduire les contraintes de stabilité mécanique sur le container du PCM.

3.2. Les critères économiques

Le critère économique est d'ailleurs le premier critère de choix d'un MCP, avant même la sécurité.

3.2.1. Prix

Le prix est la condition sine qua non à l'intégration d'un nouveau matériau à l'échelle industriel et commercial. Alors, Le prix doit être le plus bas possible pour que le MCP soit un candidat concurrentiel.

3.2.2. La disponibilité

Le développement d'un nouveau MCP dépend de la disponibilité de certains matériaux primaires. En effet, il faut choisir des matériaux de base facilement disponibles avec un maximum de fournisseurs différents pour assurer une certaine stabilité des prix.

3.3. Les critères de compatibilité chimique

3.3.1. Compatibilité avec les matériaux de construction

Le MCP sera en contact avec les matériaux de construction du réservoir de stockage pendant une longue durée. En conséquence, les MCP doivent être compatibles avec ces matériaux pour chaque phase afin d'éviter tous les effets destructifs telle que la corrosion, l'oxydation et la réactivité chimique.

3.3.2. Toxicité et inflammabilité

Le caractère écologique et le respect de l'environnement sont aussi des critères indispensables pour la sélection du MCP. De même, la réalisation d'un site de stockage peut être limitée par des lois qui exigent l'utilisation des matériaux non toxiques et ininflammables.

A l'issue de l'ensemble des critères de sélection définis précédemment, la question qui vient naturellement concerne le choix d'un candidat promoteur pour le stockage : est-ce qu'on peut synthétiser des matériaux qui répondent à toutes ces exigences ?

3.4. Le choix du MCP

En général, un matériau n'est pas en mesure de répondre à toutes les exigences mentionnées ci-dessus. Par conséquent, Une première sélection des matériaux doit être généralement effectuée en fonction des exigences physiques : température de transition de phase, enthalpie de fusion, stabilité thermique et sous-refroidissement dans le but d'identifier une liste de candidats potentiels. Ainsi, les compositions eutectiques et les substances pures sont préférées comme MCP en raison de leur stabilité thermique et leur faible variation de température au cours du changement de phase. Pour rappel, le MCP à développer dans ce projet doit être utilisé dans une centrale solaire thermodynamique à récepteur Cylindro-parabolique. Ce choix impose les critères suivants :

- température de fonctionnement du système de stockage entre 400 – 550 °C;
- un matériau inédit pour le stockage de l'énergie thermique à haute température ;
- conductivité thermique élevée ;
- densité énergétique souhaitée ~ 300 – 600 kJ.m⁻³;
- répétabilité et stabilité thermique

D'après la revue de la littérature et après cette phase d'élimination basée sur les critères définis par ce projet, nous avons analysé les diagrammes de phases binaires des alliages métalliques à composition eutectique déjà proposés afin de sélectionner les plus pertinents. À l'issue de ce travail, le choix du MCP se porte sur le Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁ comme étant nouveaux matériaux pour le stockage thermique par chaleur latente. Théoriquement, ces MCPs possèdent une température de fusion adéquate au domaine d'application, une densité de stockage importante et une conductivité thermique très élevée.

Le magnésium est le cinquième métal le plus abondant sur la surface de la terre et le métal le plus léger avec une masse volumique de 1738 kg.m⁻³. Il pourrait être un métal de construction

idéal grâce à sa facilité à s'allier à d'autres éléments. Il est dur, abondant, facile à usiner et modérément cher. Le cuivre est, avec l'or et l'étain, l'un des tout premiers métaux utilisés par nos ancêtres, plus de 8000 ans avant J.C. C'est un matériau précieux dont la conductivité thermique et la densité sont très élevées (400 W/m.K et 8960 kg.m⁻³, respectivement). Il est le troisième métal le plus recyclé sans aucune perte de qualité. Ces caractéristiques attractives font du système Mg-Cu un bon candidat pour le stockage thermique par chaleur latente. Ainsi, ce choix résulte des multiples propriétés chimiques et physiques de ses alliages : propriété de la conductivité thermique, résistance à la corrosion, bonne formabilité et recyclabilité répétée.

4. Etude Thermodynamique des alliages sélectionnés

Dans cette partie, nous allons présenter les concepts de base des diagrammes de phase. Ensuite, nous allons dresser un état de l'art des données thermodynamiques et structurales du système Mg-Cu disponibles dans la littérature. La description thermodynamique du système que nous avons choisi sera utilisée pour calculer les enthalpies de fusion.

4.1. Notions sur les diagrammes de phases

4.1.1. Définition du diagramme de phase

Les diagrammes d'équilibre de phases représentent, dans des conditions prévisibles par la thermodynamique, les domaines d'existence à l'équilibre des diverses phases qui se forment dans le système en fonction de sa composition chimique et des paramètres externes qui lui sont imposés. Ils permettent une visualisation rapide de l'état du système, puisque les propriétés des alliages dépendent largement des phases qui le constituent, on comprend l'intérêt d'une telle représentation qui permet de matérialiser les conditions d'obtention des phases souhaitées ou, à l'inverse, d'éviter la formation des phases indésirables. Deux types de transformations peuvent être retrouvées dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide donne les diagrammes de solidification. L'étude des transformations solide-solide permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique. Les diagrammes d'équilibre constituent donc le document de base des métallurgistes, outil indispensable que l'on consulte en priorité.

4.1.2. Définition d'un métal pur

Un métal pur est un matériau exempt de toute impureté c'est-à-dire contenant une pureté de 100% d'une seule espèce. Cela n'existe pas mais il peut atteindre une pureté de 99,9%. Les métaux représentent 2/3 des éléments du tableau périodique et environ 24% de la masse de la planète. Ce qui distingue les métaux des non-métaux est leurs liaisons interatomiques

4.1.3. Définition de l'alliage

Un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments d'addition à caractère non métallique. Il peut être binaire, ternaire ou quaternaire. D'une manière classique, un alliage définit comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés différentes de celle des constituants. Un alliage est généralement composé de plusieurs phases de taille microscopique ayant une composition et une structure différente. Quatre types de transformations peuvent se rencontrer fréquemment dans les alliages binaires :

- les eutectiques : un eutectique fond à température constante, il se comporte en fait comme un corps pur ;
- les eutectoïdes : les eutectoïdes subissent une transformation de phase solide-solide à température constante ; la seule différence avec les eutectiques est que la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide ;
- les péritectiques : il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + liquide à température constante ;
- les péritectoïdes : il y a une transformation solide $A \rightarrow$ solide B + solide C à température constante.

4.1.4. Le système eutectique

Un système eutectique est un mélange homogène de substances qui se solidifie à une température inférieure à celle des composants purs. La température de fusion associée est appelée température eutectique, et l'intersection entre la température eutectique et la composition chimique est appelée point eutectique (E). Un système eutectique peut comprendre un certain nombre de substances, mais en raison de la complexité associée à l'étude de ces systèmes, la plupart des systèmes eutectiques connus sont binaires ou ternaires. La Figure 23 illustre le diagramme de phase d'un système eutectique binaire. Ce diagramme comporte six zones :

- la zone liquide L , en haut ;
- la zone solide α , qui est une solution solide de B dans A (A est majoritaire) ;
- la zone solide β , qui est une solution solide de A dans B (B est majoritaire) ;
- la zone solide $\alpha+\beta$, où les deux solutions solides sont présentes côte à côte, on a des cristaux d' α et des cristaux de β ;

- les deux zones liquide + solide : cristaux de solution solide α dans du liquide, $L+\alpha$, cristaux de solution solide β dans du liquide, $L+\beta$.

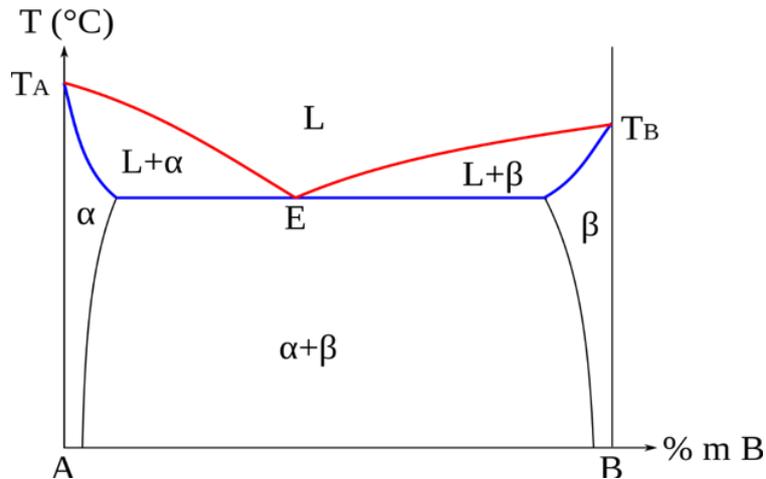


Figure 23: Diagramme binaire à eutectique générique

Les alliages situés à gauche du point eutectique s'appellent des alliages hypo-eutectiques et ceux situés à la droite des alliages hyper-eutectiques. Cette appellation est purement conventionnelle et dépend évidemment de l'orientation du diagramme de phase. Dans le cas d'un système hypo- ou hyper-eutectique, les phases α ou β se solidifient en première temps et provoquent un changement de phase du matériau sur une plage de températures. Cela entraîne également la formation d'"amas" et donc avoir une microstructure non homogène dans le matériau. Dans le cas d'une composition eutectique, les phases α et β se solidifient de manière homogène, les deux phases étant dispersées uniformément dans la microstructure, comme schématise la Figure 24. La dispersion homogène des deux phases solides contribue à la stabilité du matériau, car les "amas" de phases α ou β dans les compositions hypo- et hyper-eutectiques ont tendance à dériver hors de la solution lors de multiples cycles de chauffage et de refroidissement [52].

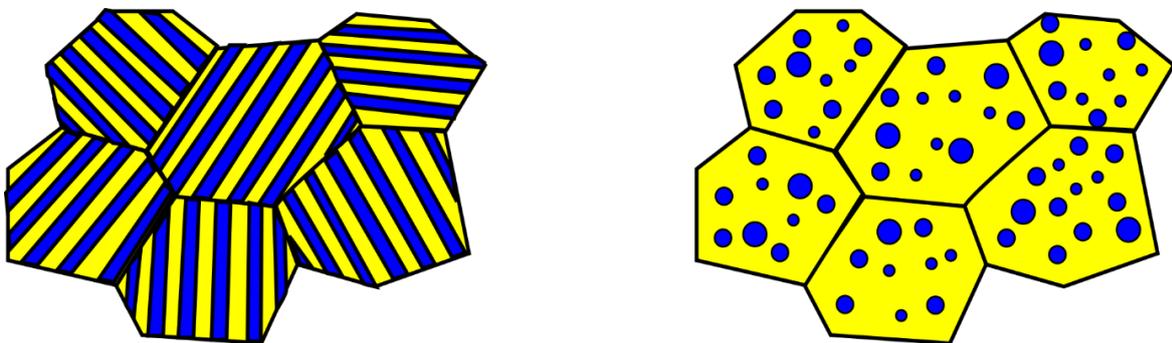


Figure 24: Eutectique lamellaire (gauche) ou globulaire (droite)

4.2. Le système Mg-Cu

Le diagramme de phase du système étudié [53], illustré dans la Fig. 1, est basé sur les données rapportées par W.R.D. Jones [54] et V. G. Sederman [55]. Le diagramme de phases expérimental du système binaire comprend une phase liquide, deux composés intermétalliques $MgCu_2$ et Mg_2Cu , et deux solutions solides terminales α -Cu (Mg) et Mg(Cu) qui cristallisent respectivement dans une structure cubique à faces centrées et hexagonale compacte. La solubilité maximale du magnésium dans la solution solide α riche en cuivre est de 2,77 % massique, soit 6,93 % atomique, à 726°C, à 20°C, cette solubilité n'est plus que de 1 % atomique. Le composé non stœchiométrique $MgCu_2$, qui fond de manière congruente à 790 °C, possède un domaine d'existence et une structure cubique faces centrées type phase de Laves tandis que la phase Mg_2Cu est un composé défini stœchiométrique de structure orthorhombique à fusion non congruente à 541 °C. Il y a trois réactions eutectiques dans ce système :

- $L \leftrightarrow Cu + MgCu_2$ à $x_{Mg} = 0.22$ et à une température de 735 °C
- $L \leftrightarrow MgCu_2 + Mg_2Cu$ à $x_{Mg} = 0.59$ et à une température de 550 °C
- $L \leftrightarrow Mg + Mg_2Cu$ à $x_{Mg} = 0.84$ et à une température de 487 °C

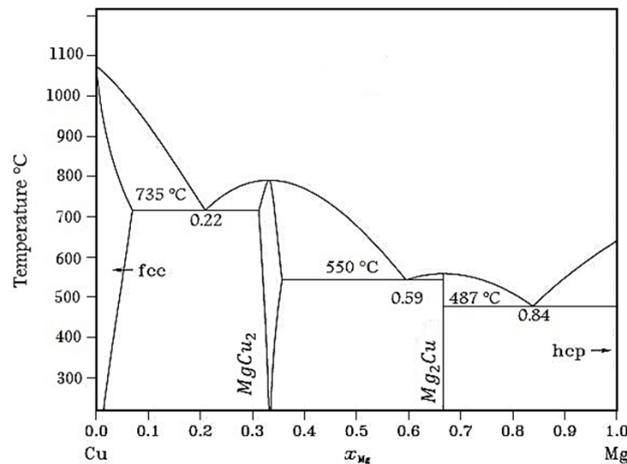


Figure 25: Diagramme de phases expérimental du système Cu-Mg

4.3. Calcul de la chaleur latente des alliages eutectiques binaires

Théoriquement, la chaleur latente d'un alliage eutectique binaire pendant la solidification à température et pression constantes peut être estimée à partir des relations thermodynamiques de base et des principes de l'équilibre thermodynamique. Birchenall et Riechman [45] ont développé un modèle pour prédire l'enthalpie de fusion, dans lequel la contribution de la chaleur latente de fusion de chaque matériau pur et l'entropie de mélange sont prises en compte. En effet, l'énergie libre de Gibbs d'un système est la somme de deux contributions enthalpique et entropique définie par l'équation.

$$\Delta G = \Delta H - T_e \Delta S \quad (1)$$

Un système fermé, isotherme et isobare est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction enthalpie libre de Gibbs G (plus simplement fonction de Gibbs) est minimale. Un extremum se traduit toujours par une différentielle nulle. Pendant le processus de solidification à l'équilibre, l'énergie libre pour la réaction eutectique doit être nulle. La chaleur de fusion de l'eutectique peut très facilement calculée par l'équation suivante

$$\Delta H = T_e \Delta S \quad (2)$$

Où ΔS est le changement d'entropie et T_e est la température d'équilibre de l'eutectique. Pour calculer la variation de l'entropie, on considère le mélange comme deux éléments distincts A et B. À partir de la définition statistique de l'entropie, l'entropie de mélange pour une mole d'un mélange binaire peut être présentée par l'équation suivante :

$$\Delta S_{mix} = -R[(1 - x_e) \ln(1 - x_e) + x_e \ln x_e] \quad (3)$$

Selon ce modèle, la formule permettant de calculer la chaleur latente pendant la solidification de l'alliage eutectique est comme la suite :

$$\Delta H = T_e \left[-R((1 - x_e) \ln(1 - x_e) + x_e \ln x_e) + (1 - x_e) \frac{L_{Cu}}{T_{m,Cu}} + x_e \frac{L_{Mg}}{T_{m,Mg}} \right] \quad (4)$$

Où x_e est la fraction molaire de Mg au point eutectique, L est la chaleur latente de l'élément pur, T_m est la température de fusion de l'élément pur et R est la constante des gaz parfaits.

Dans le second modèle, le système d'alliage binaire est considéré comme un mélange de deux éléments purs. Il a été proposé par Zhang [56] pour prédire l'enthalpie de fusion des PCM eutectiques. Junwen Zhao [39] a simplifié et utilisé ce modèle pour calculer les enthalpies de fusion des alliages Cu-Al, en ignorant certains paramètres, la formule du modèle devient:

$$\Delta H_m = T_m \left[\frac{X_A \Delta H_A}{T_{m,A}} + \frac{X_B \Delta H_B}{T_{m,B}} \right] \quad (5)$$

Avec, ΔH_m est la chaleur latente du mélange eutectique, ΔH est la chaleur latente des composants purs A ou B, T_m est la température de fusion et X est la fraction massique des composants. Les différentes propriétés thermiques du cuivre [57], du magnésium [58] et du silicium [59] ont été répertoriées dans la littérature. Les résultats sont listés dans le tableau 2.

Alliage	Température de fusion selon le diagramme de phase	L'enthalpie de fusion calculé	
		Modèle ¹	Modèle ²
Mg₈₄Cu₁₆	487	320	212
Mg₅₉Cu₄₁	550	304	171
Mg₂₂Cu₇₈	735	278	160

Tableau 11: Les valeurs théoriques de la température et l'enthalpie de fusion des alliages sélectionnées dans ce projet

Calculé à partir du premier modèle en utilisant l'équation (4).

Calculé à partir du second modèle en utilisant l'équation (5)

La différence des enthalpies calculées par les deux modèles peut être expliquée par l'ignorance d'autres contributions telles que la chaleur sensible, l'entropie de mélange d'excès et l'enthalpie de formation des phases intermétalliques.

5. Conclusion

Ce chapitre présente le processus de sélection du MCP pour ce travail de thèse. Une étude bibliographique a d'abord permis de recenser et comparer les matériaux utilisés pour le stockage de l'énergie par chaleur latente. Parmi ces matériaux potentiellement utilisables, les alliages métalliques eutectiques paraissent être des candidats intéressants et promoteurs pour des raisons de stabilité et de densités énergétiques. Dans ce stade, nous avons présenté un état de l'art sur les MCPs métalliques. Par la suite, nous avons établi une liste de différents critères de sélection en accord avec les contraintes du projet. Tout d'abord, il est nécessaire de choisir un MCP dont la température de fusion est cohérente avec les conditions opératoires et si possible avec une plage de température de changement d'état qui est la plus courte possible, afin de concentrer l'enthalpie de changement de phase autour de la température qui nous intéresse. Ensuite, il est préférable que le matériau en question ait une bonne conductivité thermique afin d'optimiser les transferts thermiques. De plus, l'objectif étant d'avoir la plus grande densité de stockage possible, il faut identifier les MCP qui ont la meilleure enthalpie de changement d'état volumique et, dans une moindre mesure, la meilleure capacité thermique volumique. À l'issue de ce travail, le choix du MCP se porte sur le système Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁, des eutectiques métalliques possédant une température de fusion adéquate au domaine d'application, une densité de stockage importante et une conductivité thermique très élevée.

Chapitre 3 : Méthodes de synthèse et techniques expérimentales

Ce chapitre expérimental présente la méthode de synthèse des alliages eutectique à base de magnésium, cuivre et silicium ainsi que les principales méthodes de caractérisations microstructurale et thermophysiques utilisées dans ce travail de thèse. Tout abord, une présentation détaillée des matériaux primaires utilisés pour l'élaboration de ces alliages métalliques a été établie, ainsi que l'ensemble des techniques de préparation et de synthèse adopté dans ce travail. Ensuite, les méthodes de caractérisations structurales et thermophysiques des échantillons élaborés sont expliquées, de même que le principe et les caractéristiques des instruments de caractérisation.

1. Techniques de synthèse

La première étape de ce travail expérimental consiste à élaborer les alliages métalliques eutectiques binaires sélectionnés comme des nouveaux candidats potentiels pour le stockage de l'énergie thermique à haute température, en utilisant différentes voies de préparation.

1.1. Produits de départ :

La technique adoptée pour synthétiser ces alliages métalliques est la fusion du mélange stœchiométrique des éléments purs. Il résulte de cette technique une homogénéité très satisfaisante pour notre recherche. Des billes de cuivre pur (99%) et des lingots en petit copeaux purs (99%) de Mg ont été utilisés comme matériaux primaires pour le processus de synthèse des alliages (Figure 26). Le Mg et Le Cu ont été fournis par Alfa Aesar (Espagne).



Figure 26: Matière première pour la synthèse de Mg-Cu

1.2. Méthode de synthèse

La synthèse des deux eutectiques de Mg-Cu a été déroulée dans le four tubulaire Carbolite sous un flux d'argon contrôlé (Figure 27). Avant d'introduire les métaux dans le creuset, ils sont préalablement lavés et nettoyés en utilisant un bain à ultrasons pour éliminer les impuretés de la surface. Après les pesées de chaque matériau constituant l'eutectique à l'aide d'une balance XP26 de Mettler-Toledo (précision $\pm 0,002$ mg), ils ont été placés dans un creuset en alumine à l'intérieur d'un tube en quartz scellé. Afin d'éviter toute contamination par l'air, plusieurs séries de remplissage avec l'argon ont été réalisées. Ensuite, le tube de quartz scellé a été introduit dans un four tubulaire, chauffé à 800 °C pendant 2 heures et refroidi jusqu'à 25 °C avec une vitesse de 10 °C/min. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, il est nécessaire de retourner et refondre les échantillons au moins deux fois à 700 °C.

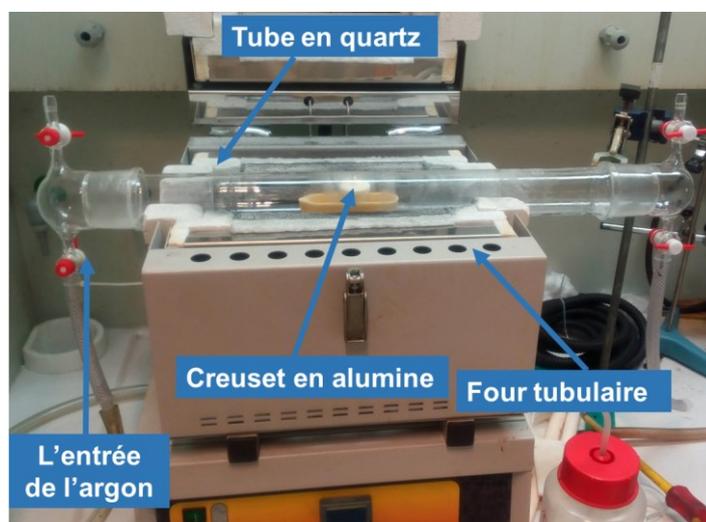


Figure 27: Montage de synthèse de de Mg-Cu

Les meilleures conditions pour la synthèse de ces alliages ont été identifiées en réalisant un large éventail d'expériences soumettant les matériaux à différents traitements thermiques, en faisant varier la plage de température, le temps de synthèse et la vitesse de chauffage/refroidissement.



Figure 28: Des échantillons de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ (à gauche) et $Mg_{59}Cu_{41}$ (à droite)

2. Protocole de cyclage thermique accéléré et l' étude compatibilité :

2.1. Évaluation de la stabilité du MCP

Les tests de stabilité thermique à court terme ont été réalisés pour $Mg_{84}Cu_{16}$, le candidat promoteur choisi pour cette étude, dans un four électrique tubulaire, comme le montre la Figure 29. Des échantillons, d'environ 500 mg, ont été placés dans des creusets d'alumine à l'intérieur d'un tube d'alumine hermétiquement fermé. Un flux d'argon protecteur avec un débit de 100 ml/min circule à travers le tube pour éviter tout processus d'oxydation. Les 30 cycles effectués entre 300°C et 550°C permettent de s'assurer de la reproductibilité de la transformation et de la stabilité de propriété microstructural et thermique, donnant un aperçu sur la stabilité au cyclage thermique, condition indispensable à l'utilisation d'un MCP dans un système de stockage.

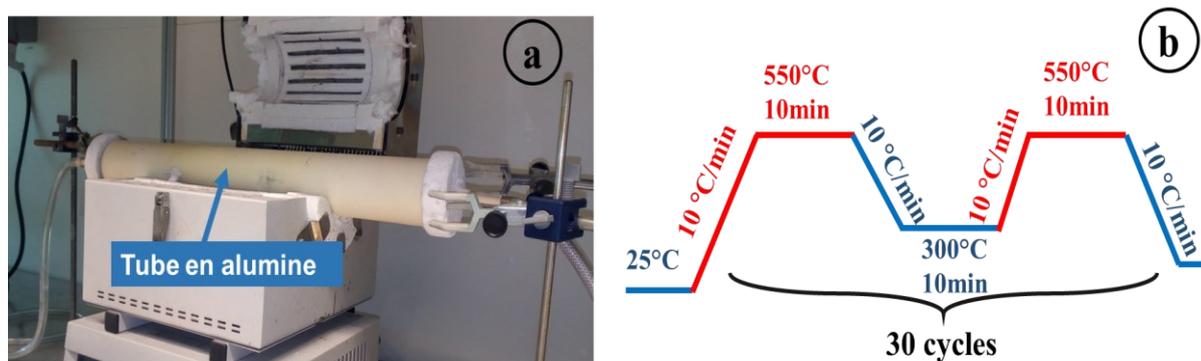


Figure 29:(a) Montage expérimental (b) Paramètres du cycle thermique accéléré

2.2. Protocole de Tests de Compatibilité

La dernière étape de ce travail consiste à évaluer la compatibilité entre le $Mg_{84}Cu_{16}$ et différents matériaux de confinement afin d'identifier les aciers inoxydables les plus appropriés qui peuvent être utilisés dans la construction d'une unité de stockage d'énergie thermique. Les aciers inoxydables courants, à savoir AISI 304 et 316, et l'acier spécial INCONEL ont été sélectionnés pour effectuer les tests de corrosion. Les compositions chimiques des aciers inoxydables étudiés sont présentées dans le Tableau 12.

Inconel est une marque déposée de Special Metals Corporation désignant différents alliages de métaux. Il est considéré par l'industrie métallurgique comme faisant partie de la gamme des superalliages. Les Inconels sont extrêmement résistants à la corrosion (bien plus que les aciers inoxydables) et sont utilisés dans les applications (principalement industrielles) où des produits très corrosifs sont impliqués.

Acier inoxydable	Compositions chimiques (%masse)										
	AISI ²	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Nb	Fe
304	0,08	2	1	18-20	8-12	0,05	0,03				
316	0,08	2	1	16-18	10-14	0,05	0,03				
INCONEL	0,10	0,50	0,50	23	58	0,02	0,02	8	4,15	4	

Tableau 12: Composition chimique de certains aciers inoxydables utilisés dans ce travail en pourcentage massique

Les tests de compatibilité ont été réalisés dans un four à moufle à 550 °C pendant 240 h. Pour ce travail, les aciers inoxydables ont été découpés en petits morceaux (d'environ 10 mm de largeur, 20 mm de hauteur et 2 mm d'épaisseur). Ensuite, l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ et les pièces d'acier inoxydable ont été placés dans un creuset en alumine de manière à assurer un bon contact entre eux pendant ce processus. Pour éviter toute réaction éventuelle avec l'oxygène, le système a été placé dans un réacteur en acier inoxydable AISI 316 L, fermé hermétiquement dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, comme indiqué dans la figure ci-dessous.

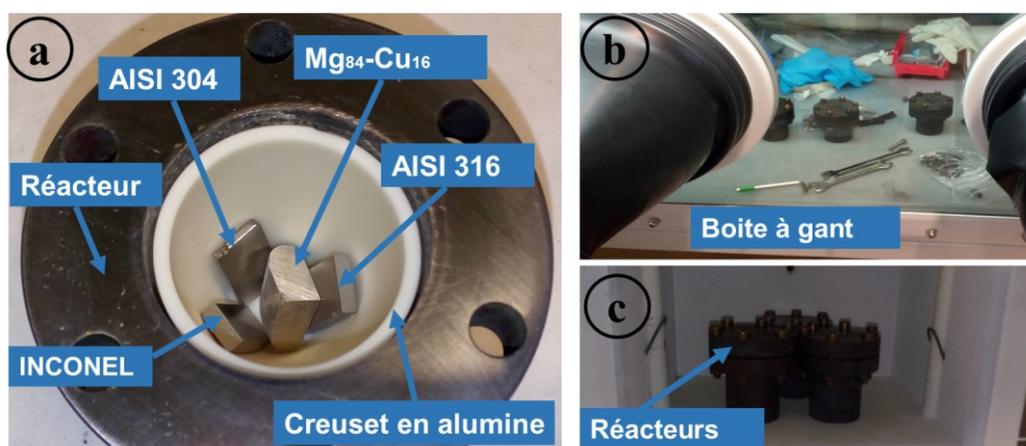


Figure 30: a) Morceaux des différents aciers placés en contact avec l'alliage métallique ; b) fermeture des réacteurs dans une boîte à gants ; c) Les réacteurs en acier inoxydable hermétiquement fermés,

Les résultats des tests de compatibilité ont été analysés par des investigations métallographiques (MEB-EDX). Ainsi, avant cette analyse, les échantillons d'alliage d'acier ont été coupés transversalement et les surfaces lisses des échantillons alliage-acier ont été

²AISI : American Iron and Steel Institute AISI, (ou « Institut américain du fer et de l'acier » en français) est une association des producteurs nord-américains de fer et d'acier créée à New York en 1908. Il a été présent dans le domaine de la normalisation des aciers

préparées en utilisant des papiers SiC et des pâtes de diamant jusqu'à une taille de grain de 3 μm , comme le montre La figure 31



Figure 31:échantillon coupé et poli pour l'analyse SEM

3. Méthodes de caractérisation structurale

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des échantillons obtenus : la diffraction des rayons X suivie d'un affinement Rietveld et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :

3.1.1. Microscopie Electronique à Balayage MEB :

La microstructure et la morphologie des alliages ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta FEG 250 (Figure 32). C'est un type de microscope qui produit des images à haute résolution d'un échantillon balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques accélérés à une tension allant de 1 kV (mode sous vide faible) jusqu'à 30 kV (mode vide poussé). Ces caractéristiques permettent à ce microscope de manipuler différents types d'échantillons, même des échantillons non revêtus et non conducteurs, ainsi que des échantillons humides qui doivent être placés au-dessus de la pression de vapeur de l'eau. La résolution optique peut être calculée approximativement de la longueur d'onde $\lambda/2NA$ (NA est l'ouverture numérique de l'objectif, généralement $\sim 1,0$).

Lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, il se produit plusieurs interactions avec l'échantillon qui entraînent l'émission des électrons secondaires (SE), électrons Auger, des électrons rétrodiffusés (ESB) ou des photons de rayons X .Ces particules émises sont collectées à l'aide d'un détecteur approprié pour fournir des informations sur la microstructure, la

topographie et la composition chimique de la surface de l'échantillon grâce à l'analyseur EDX couplé au microscope.

- Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (autour de 50 eV).
- Les électrons rétrodiffusés ou *back-scattered electrons* ou BSE sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.
- Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique
- Les rayons X caractéristiques sont générés lorsqu'un électron secondaire est retiré d'une couche interne de l'atome et qu'un autre électron situé à l'extérieur comble cette lacune. De cette façon, l'énergie excédentaire de l'électron est émise sous forme de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.



Figure 32: Microscope électronique à balayage (MEB) Quanta FEG 250.

3.1.2. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie :

Pour l'analyse élémentaire, un spectromètre à rayons X dispersif en énergie (EDX) Apollo 10 SSD équipé au microscope a été utilisé. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS ou EDXS, en anglais) est une technique

analytique couplée à la microscopie électronique à balayage pour l'analyse quantitative ou la caractérisation chimique des échantillons. L'analyse EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Elle permet entre autres la détermination de la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

Les intensités des rayons X sont mesurées par comptage des photons et la précision obtenue est limitée par une erreur statistique. La précision analytique globale est généralement de $\pm 2\%$, en raison de facteurs tels que les incertitudes dans la composition des étalons et les erreurs dans les différents correctifs appliqués aux données premières. Cette méthode a notamment permis de mettre en évidence les compositions chimiques des alliages synthétisés et donc de mieux identifier les eutectiques.

3.2. Préparation de l'échantillon :

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend énormément de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons (Figure 33). Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Afin d'obtenir une surface d'analyse la plus plane possible, les échantillons à analyser sont coupés par la scie de diamant en petits morceaux, ensuite placés dans la machine de polissage ATA SAPHIR 520 (Figure 34) sur un support métallique puis polis sur un disque de 500mm, 1000mm puis 3000 mm et enfin sur un disque de feutre enduit de pâte diamantée de granulométrie de $1\mu\text{m}$.



Figure 33:: échantillon coupé et poli pour l'analyse MEB



Figure 34: Machine de polissage Saphir 520

3.3. La diffraction des rayons X :

3.3.1. Diffractomètres utilisés pour les études DRX

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. Le diffractomètre utilisé dans notre étude est un appareil Bruker D-8 Advance, doté d'une géométrie de type Bragg–Brentano et constitué d'un goniomètre horizontal en configuration $\theta - \theta$, d'un porte-échantillon tournant et d'un tube à rayons X de radiation $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre de longueurs d'ondes $\lambda_1 = 1,5406$ et $\lambda_2 = 1,5444$. L'analyse s'effectue aux conditions normales de pression et de température dans un intervalle angulaire compris entre 20 et 100° par pas de 0,02°.

3.3.2. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique présente un ordre à longue distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, à « réfléchir » le rayonnement X. C'est le phénomène de diffraction. Ainsi en orientant judicieusement un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant judicieusement le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique qui donne lieu à des interférences. Cette méthode utilise des faisceaux de rayons X envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces

faisceaux diffractés interfèrent constructivement entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans inter-réticulaires). La relation empirique qui relie l'angle de diffraction (angle de Bragg) à la distance inter-réticulaire (d) entre deux plans d'indice (hkl) ainsi qu'à la longueur d'onde λ est la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (1)$$

avec n : ordre de diffraction (nombre entier). ; λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé. ; h , k et l : indices des plans du réseau cristallin (nombres entiers positifs ou nuls). ; d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices h , k et l . ; θ_{hkl} : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl).

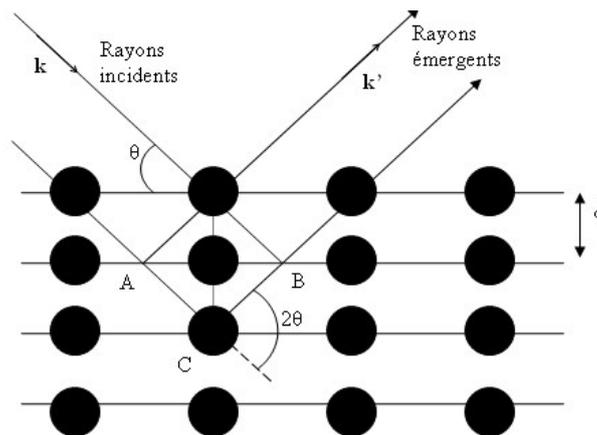


Figure 35: Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires (hkl)

Les rayons diffractés produisent des points sombres sur une plaque de détection. Dans un échantillon de poudre, en raison des orientations aléatoires de nombreux cristaux, des cônes de diffraction, appelés cônes de Debye, sont obtenus. Un détecteur transforme ces cônes en pics de diffraction discrets. Un diagramme de diffraction montre la position (2θ) et l'intensité de ces pics, où chacun d'entre eux correspond à un ensemble de plans du cristal, où l'espace d_{hkl} entre les plans détermine les positions des pics et l'intensité du pic (I) est déterminée par la quantité d'atomes présents dans l'ensemble des plans. L'étude des diagrammes de diffraction permet d'obtenir de nombreuses informations sur la structure cristalline, des informations qualitatives et quantitatives, les paramètres du réseau cellulaire unitaire, la taille des cristallites ou la microdéformation, entre autres

Les diffractomètres pour poudres utilisent généralement la géométrie de Bragg-Brentano. L'angle incident (θ) est défini entre la source de rayons X et l'échantillon. L'angle diffracté (θ) est défini entre le faisceau incident et l'angle du détecteur. Le tube à rayons X est fixe tandis que l'échantillon tourne à θ°/min et le détecteur à $2\theta^\circ/\text{min}$.

La production de rayons X consiste à bombarder une cible métallique (anode) avec des électrons provenant d'un filament chaud (catode), qui sont fortement accélérés par un potentiel élevé. Lorsque les électrons entrent en collision avec la cible, ils peuvent éjecter des électrons des couches internes de ses atomes. Ces espaces vacants sont remplis par des électrons tombant de niveaux plus élevés, avec une énergie plus élevée. Cette différence d'énergie entre les niveaux (caractéristiques de l'atome) est libérée par l'émission d'un photon de rayon X avec une longueur d'onde (énergie) déterminée. Lorsque l'électron est éjecté de la couche K ($n = 1$) et que la transition se produit du niveau $n = 2$ à $n = 1$, le rayon X est appelé $K\alpha$, lorsqu'il est produit de $n = 3$ à $n = 1$, il est appelé $K\beta$, et ainsi de suite. En DRX on utilise normalement des rayons X $K\alpha$, provenant d'une cible en molybdène ou en cuivre [60].

3.3.3. L'analyse de diffractogramme

Les orientations de la diffraction dépendent du système cristallin et des paramètres du réseau du cristal, c'est-à-dire de la forme et de la taille de la cellule élémentaire. Ainsi, une phase cristalline donnée produit toujours un motif de diffraction caractéristique. Pour une analyse qualitative, le modèle de diffraction est comparé aux modèles établis des phases cristallines. Les diagrammes de diffraction de chaque phase peuvent être obtenus à partir de bases de données telles que celle de l'International Center Diffraction Data (ICDD). Les diffractogrammes sont analysés avec le logiciel Full Prof Plus. Il permet d'identifier les phases présentes dans le cas des échantillons polycristallins, de réaliser un affinement des pics de diffraction donnant accès à la position, intensité et largeur du pic. Il permet également de réaliser des affinements de type Rietveld. L'affinement Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et à ajuster les paramètres du modèle (paramètres de maille, positions atomique, taux d'occupation, etc.) de manière à minimiser la différence entre les diffractogrammes mesurés et simulés dans chaque cycle de raffinement est obtenu un nouvel ensemble de paramètres qui décrivent mieux le modèle et qu'ils sont le point de départ pour un nouveau cycle de raffinement. Le raffinement est poursuivi jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que les paramètres ne varient plus. La qualité de l'ajustement est mesurée par des indices de désaccord

4. Méthodes de caractérisation thermophysiques

4.1. L'analyse calorimétrique différentielle

4.1.1. Principe :

L'analyse thermique, mise en œuvre pour la première fois par Le Chatelier au 19^{ème} siècle, a considérablement évolué. Au sens général du terme, cette technique consiste à suivre l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température lorsque celle-ci varie linéairement au cours du temps. La grandeur mesurée peut être la masse (analyse thermogravimétrique), le dégagement ou l'absorption de chaleur (analyse thermique, au sens restreint du mot, ou analyse calorimétrique), la longueur ou le volume (analyse dilatométrique).

L'analyse enthalpique différentielle, souvent désignée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une simple évolution de l'ATD. Cette méthode est couramment employée pour mesurer l'enthalpie et les températures de transition d'état des matériaux à changement de phase. Le principe de fonctionnement de la méthode est simple : il s'agit de mesurer le flux de chaleur (ou encore la puissance électrique) que l'échantillon doit recevoir en plus (ou en moins) par rapport à une référence (inerte) pour suivre la même évolution thermique, malgré les phénomènes dont il est siège. L'analyse de ces informations (flux et évolution thermique) permet ensuite de remonter aux valeurs des températures et des enthalpies recherchées.

Un appareil DSC est constitué de deux enceintes identiques (fours), isolées de l'environnement extérieur, où l'on vient placer l'échantillon à tester et la référence (voir schéma 36). Chacun des fours dispose d'un système de régulation en température qui permet de forcer l'échantillon et la référence à suivre une même évolution thermique. Tout au long de l'expérience, on mesure ce que l'on appelle le flux de compensation, c'est-à-dire, la différence entre le flux de chaleur apporté (voire évacué) à l'échantillon et celui qui est injecté à la référence. Les documents [61], [62] apportent une description détaillée de la méthode d'ACD et de ses applications.

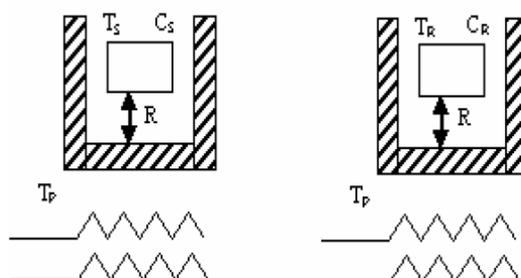


Figure 36: Schéma d'un calorimètre à balayage

Pour déterminer les températures et les enthalpies de transition de phase d'un corps, on force l'échantillon et la référence à suivre une évolution thermique en forme de rampe, généralement précédée et suivie par des paliers à des températures en dessous/au-dessus de la température de transition. La vitesse de balayage en température (vitesse de chauffage/refroidissement ; notée β par la suite) et la masse de l'échantillon à tester sont généralement choisies (dans les limites des capacités de l'appareil de mesure) en cherchant un bon compromis entre signal et bruit de mesure. Pour tester la stabilité thermochimique des matériaux, on applique des cycles répétés de chauffage/refroidissement.

On appelle thermogramme la représentation graphique du flux de compensation mesuré en fonction de la température imposée. Il est souvent corrigé de façon à ne garder que la part du flux associée aux phénomènes que l'on souhaite analyser (correction de ligne de base). Dans les cas où la chaleur spécifique du matériau varie fortement avant et après transformation, ou lorsque la vitesse de balayage en température est élevée, cette opération de correction peut être délicate. La Figure 37 montre l'allure caractéristique des thermogrammes (après correction) obtenus lors d'une fusion/cristallisation à composition fixe. Nous rappelons que dans le cadre de notre étude, seul les alliages eutectiques ont été considérés. Autrement dit, on ne traite que des changements de phase monovariants [18]

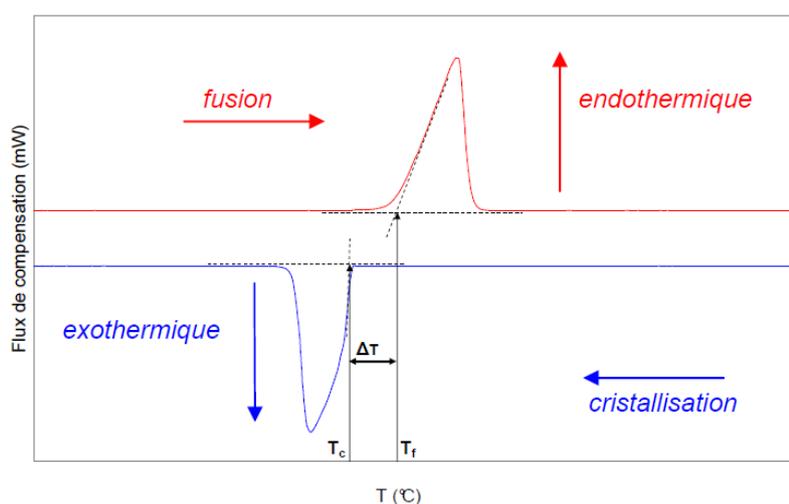


Figure 37: Thermogramme représentant un cycle fusion-cristallisation : analyse graphique des propriétés

4.1.2. Appareil utilisé

L'analyse différentielle calorimétrique a été effectuée à l'aide de l'appareil STA 449 F3 Jupiter (voir la Figure 38) avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10 °C/min , sous un flux constant d'argon avec un débit de 50 ml/min pour identifier la chaleur latente et la température de transition de phase.



Figure 38: l'appareil STA 449 F3 Jupiter

4.2. Mesure de la capacité calorifiques des échantillons

Les valeurs de C_p ont été obtenues dans la gamme de température 25-300 °C en utilisant le DSC discovery Q2500 de TA Instruments en mode rampe avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min en suivant la procédure standard recommandée par le fournisseur. Ces mesures ont été effectuées dans des creusets en aluminium d'une capacité de 20 μ L, présenté sur la Figure 39 ci-dessous, avec un couvercle étanche serti à la presse manuelle dans une boîte à gant à une température inférieure à 300 °C, afin d'éviter toute réaction chimique entre l'échantillon et le creuset pendant cette procédure.



Figure 39: Photographie des cellules en aluminium 20 μ L Perkin-Elmer –
a) cellule ouverte ; b) cellule serti

La capacité calorifique des alliages a été mesurée par la technique DSC quasi-isotherme modulée (QiMTDSC). Cette technique implique le maintien et la modulation d'un échantillon

à une température spécifique pendant de longues périodes. La température peut être augmentée ou diminuée par une transition, ce qui élimine l'influence de la vitesse de balayage, tout en permettant l'étude des processus dépendant du temps. La méthode quasi-isotherme utilise une vitesse de chauffage de zéro, la capacité thermique est donc mesurée en fonction du temps à n'importe quelle température. Le programme général de température, $T(t)$, est donné par l'équation

$$T(t) = T_0 + \beta_0 \cdot t + A_t \cdot \sin \omega \cdot t \quad (2)$$

Où T_0 est la température initiale, β_0 est le taux de chauffage sous-jacent (moyen), t est le temps, A_T est l'amplitude de température et ω est la fréquence angulaire, définie comme $2\pi/P$, où P est la période de l'onde sinusoïdale. Le flux de chaleur mesuré en réponse à ce programme de température est également périodique. En utilisant la définition dynamique de la capacité thermique, C_p , de l'équation

$$C_p = \frac{\partial Q}{\partial t} \cdot \frac{1}{m \cdot \beta_0} \quad (3)$$

Où, $\frac{\partial Q}{\partial t}$ est le flux de chaleur et m est la masse de l'échantillon.

4.3. Mesure de la masse volumique réelle :

La mesure de la masse volumique (ρ) des matériaux étudiés a été réalisée à température ambiante à l'aide du pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 de Meritics couplée à une balance numérique (Mettler Toledo) (voir figure 40).



Figure 40: Le pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340

Un pycnomètre à gaz mesure le volume et la densité des matériaux solides en utilisant la relation volume/pression connue sous le nom de loi de Boyle, qui affirme que la pression

absolue exercée par une masse donnée d'un gaz idéal est inversement proportionnelle au volume qu'il occupe si la température et la quantité de gaz restent inchangées dans un système fermé, comme le montrent les équations:

$$P \propto \frac{1}{V} \quad (4)$$

$$P.V = k \quad (5)$$

Où P est la pression du gaz, V est le volume du gaz et k est une constante. L'équation indique que le produit de la pression et du volume est une constante pour une masse donnée de gaz confiné tant que la température est constante. Pour comparer la même substance dans deux conditions différentes, la loi peut être utilement exprimée par l'équation :

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (6)$$

L'équation montre que, lorsque le volume augmente, la pression du gaz diminue en proportion. De même, lorsque le volume diminue, la pression du gaz augmente.

Un pycnomètre à gaz fonctionne en détectant le changement de pression résultant du déplacement du gaz par un objet solide. L'expansion d'une quantité de gaz à une pression connue dans une chambre vide et la mesure de la pression permettent d'établir une ligne de base. Ensuite, un échantillon est placé dans la chambre et la chambre est refermée. La même quantité de gaz à la même pression est à nouveau détendue dans la chambre à échantillon et la pression est mesurée. La différence entre les deux pressions, combinée au volume connu de la chambre à échantillon vide, permet de déterminer le volume de l'échantillon au moyen de la loi des gaz. L'exactitude et la précision du pycnomètre à gaz pour déterminer la densité sont bonnes, mais la méthode dépend beaucoup de la propreté de l'échantillon et de la pureté du gaz d'analyse. La pycnométrie à gaz est reconnue comme l'une des techniques les plus précises et reproductibles pour obtenir le volume et la densité réels, absolus et apparents. Des gaz inertes, tels que l'hélium ou l'azote, sont utilisés comme milieu de déplacement.

4.4. Détermination de la diffusivité thermique :

L'appareil de flash laser (LFA) (LFA 457 MicroFlash™ NETZSCH) est utilisé pour mesurer la diffusivité thermique (capacité à conduire l'énergie thermique) des échantillons d'alliage.



Figure 41: L'appareil de flash laser (LFA) (LFA 457 MicroFlash™ NETZSCH)

La procédure consiste à déterminer le changement de température de surface d'un échantillon solide plan chauffé à partir de la surface parallèle opposée par une impulsion laser de haute intensité et de courte durée. Sur la base de cette mesure, en fonction de la durée de l'impulsion laser, de l'épaisseur de l'échantillon et du temps de diffusion de la chaleur à travers l'échantillon, différents modèles mathématiques mis en œuvre dans le dispositif expérimental fournissent des valeurs précises de la diffusivité thermique [63]. Dans un cas unidimensionnel et adiabatique, la diffusivité thermique est calculée à partir de cette élévation de température comme suit dans l'équation :

$$a = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (7)$$

Où a est la diffusivité thermique, d est l'épaisseur de l'échantillon et $t_{1/2}$ est le temps au demi-maximum. En effet, la conductivité thermique λ des échantillons est calculée à partir de la densité ρ , de la chaleur spécifique C_p et de la diffusivité thermique α mesurées, en utilisant la relation suivante :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (8)$$

Pour ces analyses, les échantillons ont été découpés par diamantés en forme de disque de 2 mm d'épaisseur et placés dans un creuset en saphir (Figure 42) . L'expérience a été réalisée sous un flux d'argon (50 ml/min). L'erreur expérimentale était de l'ordre de 5%.

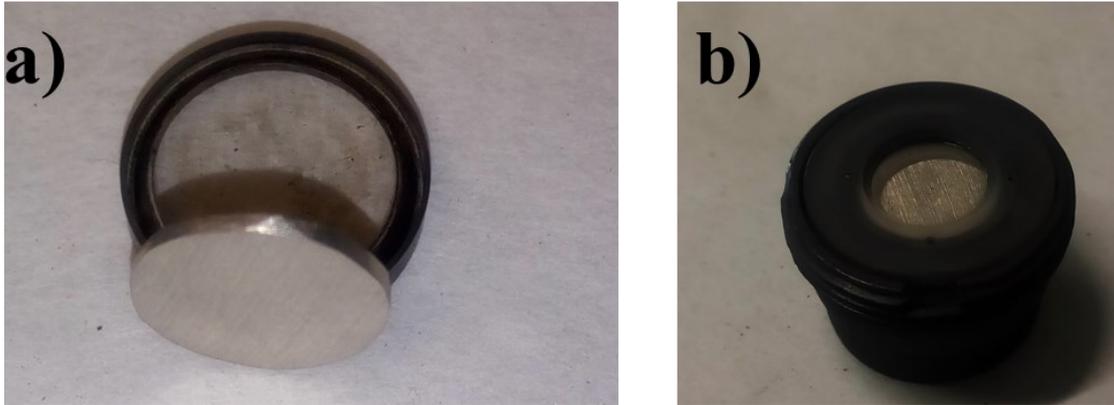


Figure 42: Echantillons préparés pour la mesure de la diffusivité ; b) Creuset en saphir pour LFA

Chapitre 4 : Caractérisation structurale et thermophysique

Dans le chapitre précédent, l'ensemble des méthodes d'élaboration et de caractérisation adoptées sont décrit en détails. Une fois le processus de synthèse de $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ est terminé, la caractérisation structurale et la détermination des propriétés thermophysiques doivent être réalisées afin de justifier la potentialité d'utiliser ces alliages comme matériau de stockage de l'énergie thermique. Pour cette proposition, ce chapitre sera consacré à la caractérisation structurale et thermophysique complète de ces alliages métalliques, il sera divisé en deux parties.

La première concerne l'analyse structurale complète des échantillons élaborés en combinant différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) en vue de confirmer ou de corriger les compositions théoriques des eutectiques synthétisés. La deuxième étape de ce travail consiste à déterminer les propriétés thermophysiques les plus pertinentes dans ce domaine pour le $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$, telles que la température de fusion, la capacité calorifique, la chaleur latente, la diffusivité et la conductivité thermiques. Enfin, Une comparaison entre les alliages étudiés et certains sels inorganiques rapportés dans la littérature a également été effectuée. Une fois cette partie réalisée, un seul système d'alliage métallique est retenu pour la suite du travail : celle du système $Mg_{84}Cu_{16}$.

1. Caractérisation structurale :

La caractérisation structurale d'un matériau est une étape très importante pour la compréhension de ses propriétés et son optimisation pour une application souhaitée. Ainsi, les mécanismes et la cinétique de croissance sont étroitement liés non seulement à la composition mais aussi à son mode d'élaboration. Par conséquent, Cette étude est essentielle pour nous permettre d'attribuer avec certitude les différentes phases et la composition chimique de chaque eutectique synthétise.

1.1. Etude de la structure cristalline

Après le processus de synthèse décrits ci-dessus, les compositions eutectiques correctes des échantillons d'alliage de $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ aussi que les phases ont été vérifiées au moyen de l'analyse DRX et du MEB. Les positions des pics ont été calculées par la méthode Rietveld

à partir des données structurales, qui ont été affinées afin d'obtenir le meilleur accord entre les diagrammes mesurés et calculés.

La Figure 43 montre le diffractogramme de la diffraction des rayons X de l'alliage eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ synthétisé en utilisant une vitesse de refroidissement de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les résultats de l'affinement en utilisant le programmes Full Prof montrent la présence de deux phases dans des proportions différentes, en accord avec le diagramme de phases. La première phase est définie comme une solution solide hexagonale compacte de Mg en raison de la solution solide très restreinte ; et la seconde est une phase intermétallique orthorhombique de Mg_2Cu . En outre, aucun changement du paramètre de réseau de (Mg) avec la composition n'a été observé, comme déjà rapporté par Grime and Morris Jones [54].

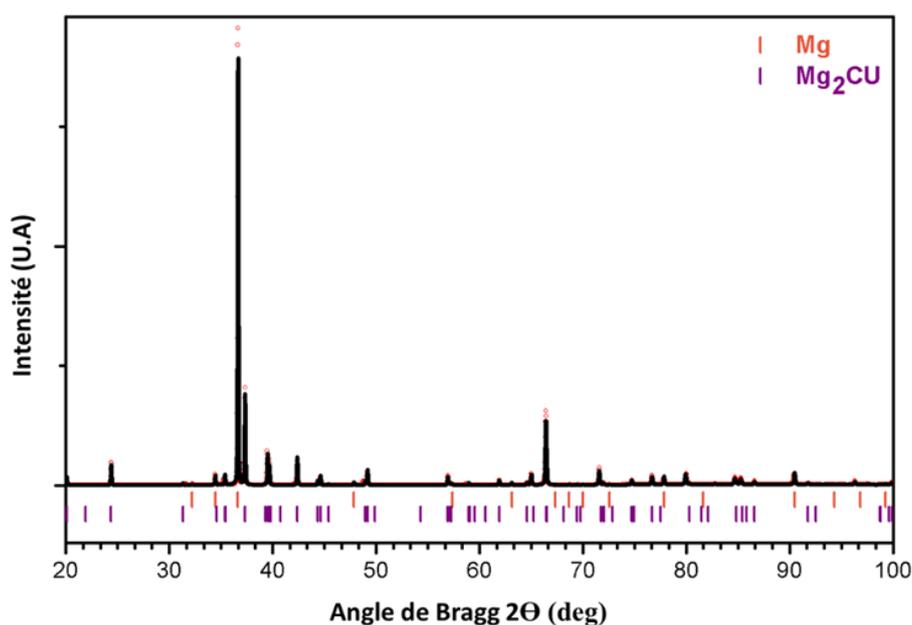


Figure 43: Diagrammes XRD et identification des phases de l'alliages eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$; Les barres dans la partie inférieure du graphique représentent les positions des pics de Bragg Les barres dans la partie inférieure du graphique représentent les positions des pics de Bragg correspondant aux phases identifiées. Les cercles rouges correspondent aux données expérimentales et la l et la ligne noire est calculée par la méthode de Rietveld

L'identification des phases représentées dans l'alliages $Mg_{59}Cu_{41}$ a été effectuée par analyse XRD avec l'affinement Rietveld et les résultats sont illustrés dans la Figure 44. On constate l'existence de deux phases intermétalliques ; la première correspond à Mg_2Cu de structure orthorhombique et la seconde correspond à Cu_2Mg de structure cubique de Laves [23]. Les résultats des combinaisons des deux phases observées dans l'échantillon sont en accord avec le diagramme de phases à l'équilibre. Dans le massif $Mg_{59}Cu_{41}$, aucune variante métastable des deux phases intermédiaires n'a été signalée dans les plages de température et de composition

où elles existent. Concernant la description microstructurale du système Cu-Mg, la littérature est peu fournie.

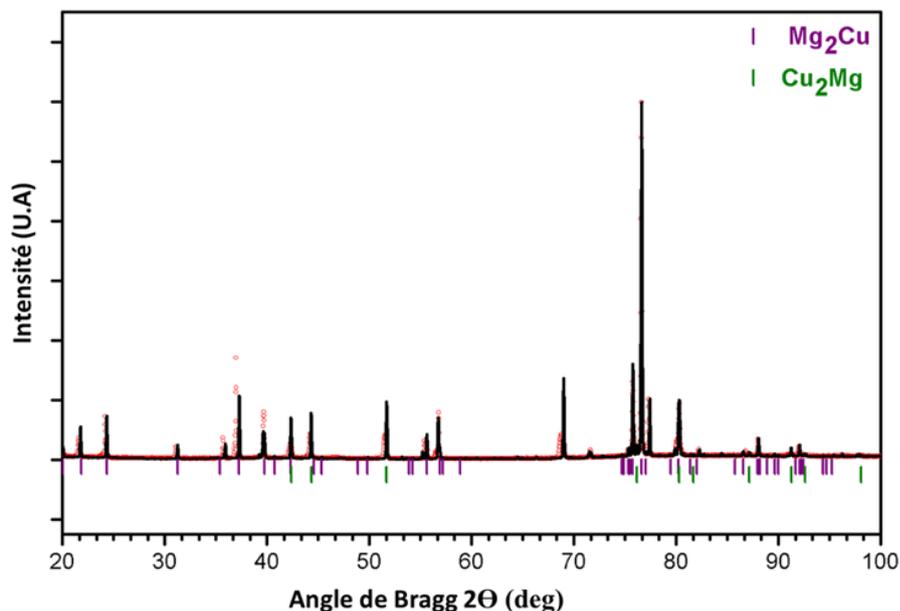


Figure 44: Diffractogramme de l'alliage eutectique $Mg_{59}Cu_{41}$; Les barres dans la partie inférieure du graphique représentent les positions des pics de Bragg correspondant aux phases identifiées. Les cercles rouges correspondent aux données expérimentales et la l et la ligne noire est calculée par la méthode de Rietveld

Les diagrammes DRX pour les deux échantillons à base de magnésium et cuivre montrent uniquement l'existence de deux phases pour chaque alliage, ce qui est en accord avec la littérature et le diagramme de phase à l'équilibre. Ainsi, l'absence de tout oxyde métallique signifie la pertinence du protocole expérimental. Cependant, Pour confirmer les résultats observés par les analyses DRX, des expériences de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés

1.2. Caractérisation microstructurale

Les expériences de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour prouver les résultats obtenus par les analyses DRX, mais aussi pour s'assurer de l'homogénéité et de la microstructure eutectique correcte des alliages métalliques étudiés. Notamment, cette partie aborde l'étude des microstructures, en lien avec les propriétés structurales et fonctionnelles, des alliages eutectiques déjà présentés

Les résultats obtenus en microscopie électronique à balayage avec quatre grossissements différents sont illustrés dans la Figure 45 montrent une distribution assez uniforme des particules de magnésium et de cuivre. En effet la microstructure de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ est constituée d'une alternance de lamelles comme le montrent la Figure 45 -C, donc pendant la

solidification les deux phases croissent simultanément. De plus, le contraste observé suggère une alternance de lamelles riches et pauvres en magnésium. En général, l'échantillon présente une microstructure eutectique, où les images à faible grossissement confirment l'homogénéité de la structure eutectique de l'échantillon.

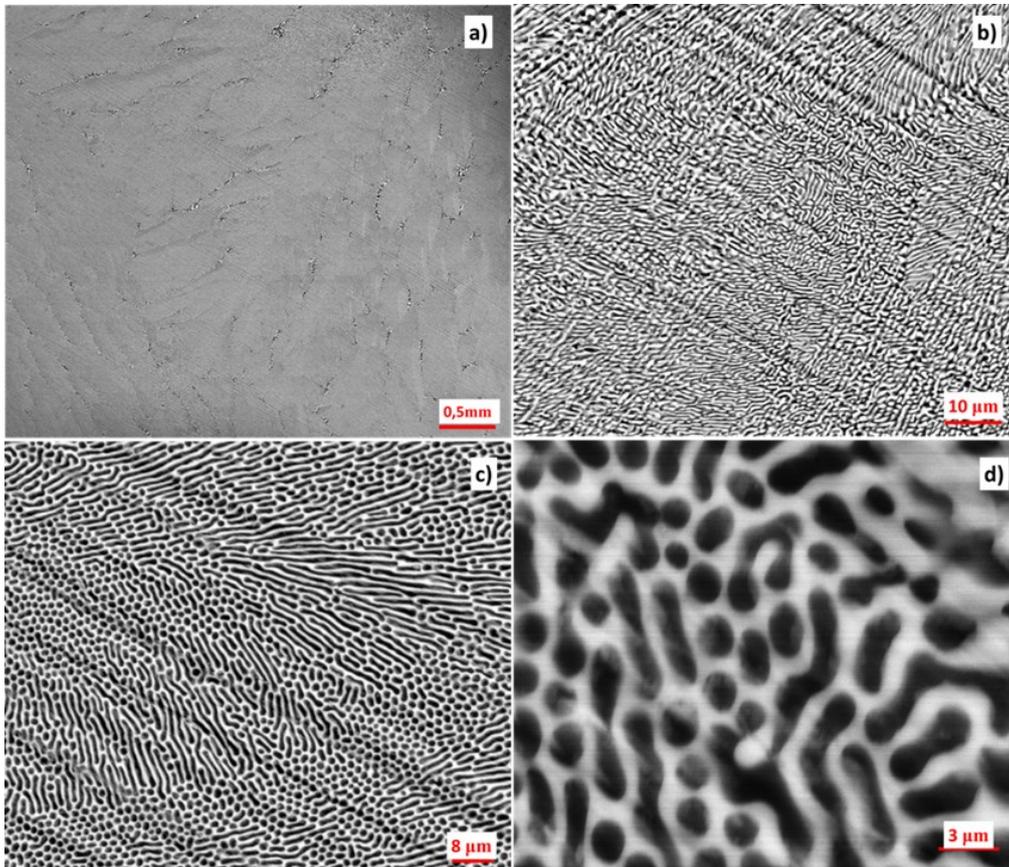


Figure 45: Images MEB de Mg₈₄ Cu₁₆ alliages eutectiques à quatre grossissements

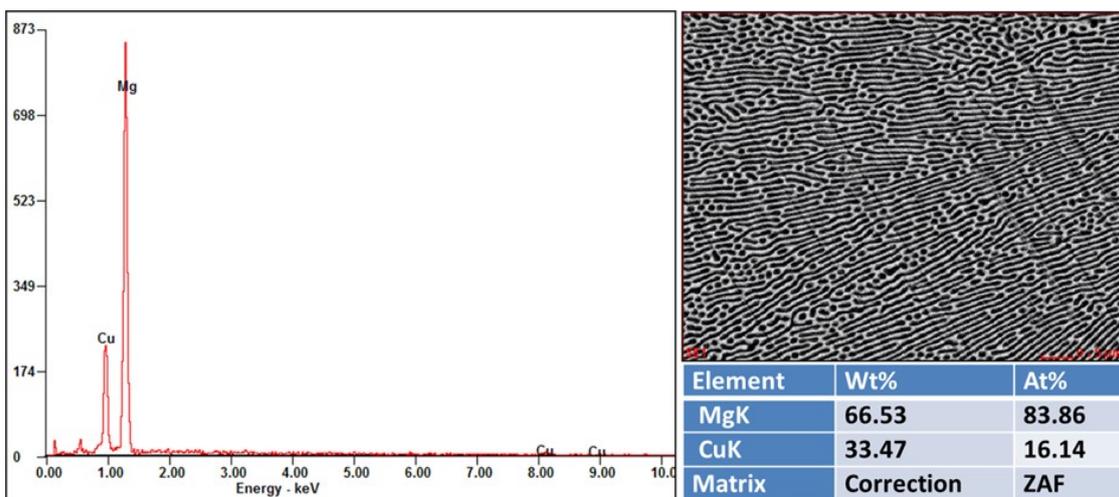


Figure 46: Spectre EDX enregistré de l'alliage Mg₈₄Cu₁₆, montrant la présence de phases de Mg et de Cu, avec la composition chimique de chaque élément

La microstructure du $Mg_{84}Cu_{16}$ est composée principalement de deux phases : la phase α_Mg et la phase intermétallique Mg_2Cu . Il est clair que la phase noire est la phase α_Mg primaire, et la phase blanche correspond à $\alpha_Mg + Mg_2Cu$ phase eutectique, ce qui a été vérifié par la mise en relation des analyses DRX et EDX.

Afin de déterminer les compositions expérimentales des éléments présentés dans chaque alliage, une analyse EDX a été réalisée. L'analyse EDX illustré dans la Figure 46 prouve la présence de Mg et Cu avec la bonne composition eutectique de sorte que cette composition reste la même durant le processus de synthèse. Alors, il n'y a pas d'oxydation ou de perte de magnésium par évaporation avec ce protocole d'élaboration.

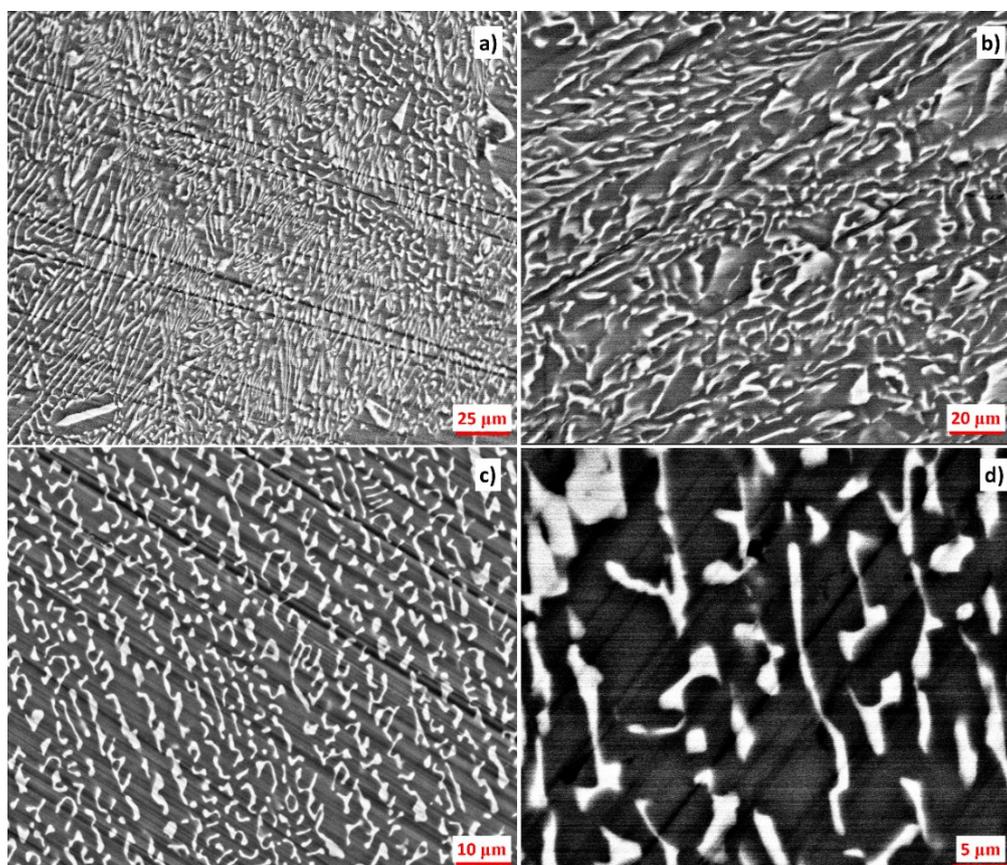


Figure 47: Observation par MEB de la surface de l'alliage $Mg_{59}Cu_{41}$ à quatre grossissements

La Figure 47 montre des images MEB de l'alliage $Mg_{59}Cu_{41}$ massif à quatre grossissements différents. L'analyse de celui-ci exhibe une structure de solidification dendritique composée de deux phases intermétalliques comme prévu par les diagrammes de phase similaires de ce système. La zone grise correspond à la phase intermétallique isostructurale Mg_2Cu et en blanche la phase intermétallique Cu_2Mg isostructurale.

Pour vérifier la composition exacte de cet eutectique une analyse EDX a été effectuée. En général, les résultats MEB-EDX comme montre la Figure 48, sont en accord avec l'analyse DRX et confirment la composition eutectique des deux métaux purs Mg et Cu. En effet, La composition reste la même que celle des morceaux introduits initialement.

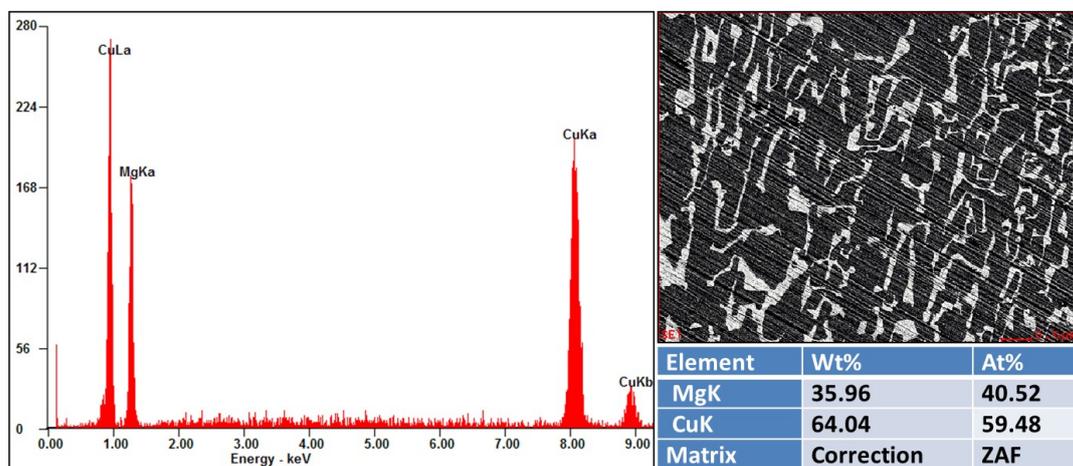


Figure 48: Analyse EDX de l'alliage $Mg_{59}Cu_{41}$ présentant les lignes caractéristiques des éléments Mg et Cu avec la composition chimique de chaque élément

En général, les microstructures observées par MEB et les analyses EDX pour les deux échantillons $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ confirment la nature eutectique de ces deux alliages et en accord avec les résultats obtenus par DRX.

1.3. Synthèse

La caractérisation structurale des alliages sélectionnés confirme que les deux compositions conviennent pour être utilisées comme matériaux de stockage par changement de phase à haute température pour des applications de stockage d'énergie thermique. De plus, l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ a révélé une grande stabilité et homogénéité structurale.

Brièvement, cette étude même succincte a montré le fort potentiel du système binaire Mg-Cu dans le domaine du stockage de l'énergie thermique en raison de sa nature eutectique bien définie qui permettra de révéler une meilleure stabilité thermique à long terme.

Bien évidemment, des investigations plus approfondies concernant la caractérisation thermophysiques du système Mg-Cu sont nécessaires pour attester la potentialité d'utiliser ces alliages comme matériau de stockage de l'énergie thermique à haute température. Pour cette proposition, la partie suivante sera consacré à la caractérisation thermophysiques complète de ces alliages métalliques.

2. Caractérisation thermophysiques

Dans cette deuxième partie, les nouveaux matériaux, à savoir $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$, ont été présentés et étudiés expérimentalement par analyse calorimétrique différentielle afin d'évaluer la composition eutectique. Ainsi, les températures, les enthalpies de changement de phase (fusion et cristallisation) et les capacités calorifiques ont été mesurées. Il serait intéressant de mesurer également les masses volumiques et les conductivités thermiques dans le but de montrer l'attractivité de ces alliages

2.1. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse différentielle calorimétrique a été utilisée pour mesurer la température de fusion, la chaleur latente de fusion et la capacité calorifiques des échantillons étudiés. Le système binaire Mg-Cu sera étudié pour la première fois comme matériau de stockage de l'énergie thermique à haute température. Les tests calorimétriques ont été effectués à des vitesses de balayage en température de $10^{\circ}C/min$, en accord avec l'étalonnage de l'appareil.

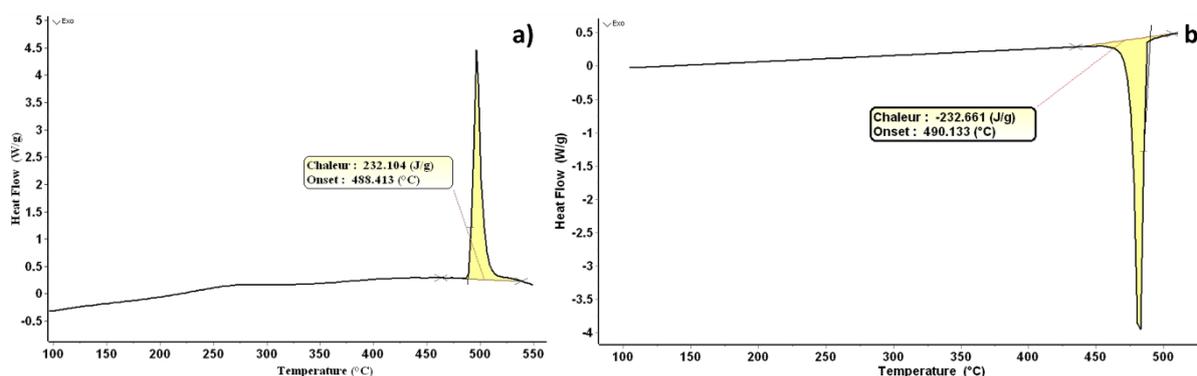


Figure 49: Températures et enthalpies de fusion (a) et de solidification (b) de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ obtenues à partir de la DSC pour des vitesses de chauffage/refroidissement de $10^{\circ}C/min$

La courbe DSC de $Mg_{84}Cu_{16}$ est montrée dans la Figure 49. L'analyse du thermogramme sur la Figure (a) révèle un pic de signal endothermique visible lors de la phase de réchauffement qui correspond à la fusion du matériau. La température *onset* du pic, correspondant à la température de fusion, a été mesurée à $488,41^{\circ}C$, correspondant aux valeurs recommandées par la littérature, tandis que la mesure de chaleur latente donne $232,10 J.g^{-1}$. On remarque aussi un seul pic exothermique sur la Figure (b) au cours de la solidification. La température de cristallisation, avec une valeur de $490,13^{\circ}C$, n'a pas la même que la température de fusion. Cela met en évidence un degré de surfusion de $1,72^{\circ}C$ dans nos conditions expérimentales. Alors, on constate clairement que la surfusion est négligeable. Sans compter que, l'énergie libérée pendant la cristallisation est $232,66$ qui est semblable à la chaleur de fusion. Après les

mesures, aucune variation de masse n'a été observée dans les échantillons, confirmant l'absence de réaction d'oxydation et d'évaporation pendant les mesures.

Les chaleurs latentes de transition de phase et les températures de fusion/solidification ont été mesurées par analyse calorimétrique (DSC) et les résultats sont illustrés dans la Figure 50. Les deux thermogrammes correspondant à un cycle de fusion/cristallisation de $Mg_{59}Cu_{41}$ montre la présence d'un seul pic au cours la fusion et la cristallisation. L'analyse de thermogrammes (Figure a) donne une température de fusion de $550,65^{\circ}C$, valeurs qui restent en accord avec celles issues de la littérature [38], avec une chaleur latente de $138,07 J/g$. Selon le thermogramme de la figure (b) qui correspond à un cycle de cristallisation, la température et La chaleur latente de solidification sont respectivement $552,51^{\circ}C$ et $142 Jg^{-1}$. Par ailleurs, ces résultats nous permettent de constater que le degré de surfusion de cet alliage est $1,86^{\circ}C$.

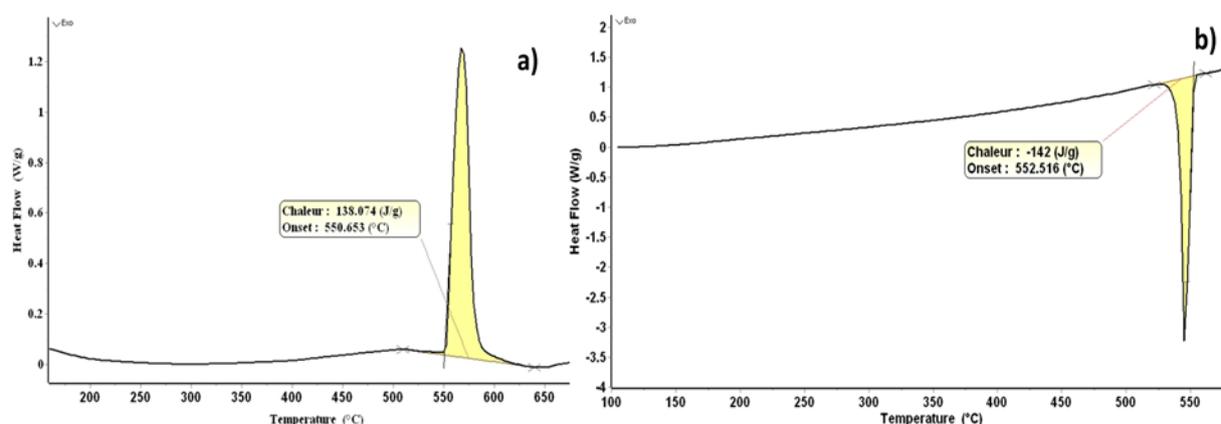


Figure 50: Courbes DSC de fusion (a) et de solidification (b) de $Mg_{59}Cu_{41}$

Dans la présente étude, Les comportements observés à partir des courbes DSC des alliages étudiés montre l'allure typique des mélanges eutectiques. Ainsi, la température de fusion obtenue pour les deux échantillons, en accord avec la littérature, confirme les résultats déjà obtenus dans la section précédente. Tout cela, implique la pertinence de la méthode de synthèse adoptée dans ce travail. En comparant les deux chaleurs latentes de fusion des deux alliages, il apparait clairement que l'enthalpie de fusion augmente avec la teneur en Mg en raison de la contribution élevée de la chaleur latente du magnésium.

2.2. Détermination de la capacité calorifique

Les mesures expérimentales de la capacité calorifique ont été effectuées uniquement à l'état solide en raison de la limitation des équipements - Tableau 13. Pour cette raison, la chaleur spécifique doit être calculée dans toute la gamme de températures selon un modèle théorique. En général, le C_p augmente avec la température et les deux alliages présentent des valeurs de

Cp différentes dans toutes les plages de température. Cette différence entre les résultats obtenus est principalement due à la contribution de la chaleur spécifique individuelles des métaux purs (1,023, 0,897 et 0,39 J/g-K pour Mg et Cu, respectivement). Notamment, l'alliage Mg₈₄Cu₁₆ présente la valeur la plus élevée de la capacité thermique en raison de la grande concentration de Mg.

Température (°C)	Capacité calorifique de Mg ₈₄ Cu ₁₆			Capacité calorifique de Mg ₅₁ Cu ₄₉		
	Mesuré	Calculé	Erreur%	Mesuré	Calculé	Erreur%
50	788.39	832.75	5.32	665.85	625.88	6.38
100	795.97	848.39	6.17	669.68	636.41	5.22
150	801.13	864.03	7.27	677.28	646.95	4.68
200	807.71	879.66	8.17	675.18	657.48	2.69
250	821.37	895.30	8.25	684.13	668.01	2.41
300	823.06	910.94	9.64	689.56	678.54	1.62

Tableau 13 : La chaleur spécifique calculée et mesurée en fonction de la température des alliages eutectiques Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁ à une température inférieure à 300 °C.

La Cp des alliages en fonction de la température peut être déterminé en utilisant la contribution de la chaleur spécifique de chaque élément de l'alliage selon la règle de Kopp-Neumann[64], [65]. Cette approximation peut être décrite comme suivante :

$$C_{alloy}(T) = X_A C_{p,A}(T) + X_B C_{p,B}(T) \quad (1)$$

Où X et Cp sont respectivement la fraction atomique et la capacité calorifique des éléments purs. Dans l'état solide, la capacité thermique des métaux purs, dans notre cas le magnésium et le cuivre, en fonction de la température peut être raisonnablement estimée à partir des deux relations suivantes [58], [59] :

$$C_{p,Cu}(T) = 5.14 + 0.0014T \quad (JK^{-1}mol^{-1}) \quad (2)$$

$$C_{p,Mg}(T) = 5.33 + 0.00245T \quad (JK^{-1}mol^{-1}) \quad (3)$$

Pour les températures inférieures à 300°C, les écarts types moyens entre la capacité thermique mesurée et calculée ne dépassent pas 7% pour le Mg₈₄Cu₁₆ et 4% pour le Mg₅₉Cu₄₁. Compte tenu des raisons ci-dessus, cette bonne approximation peut être utilisée avec une correction par compensation d'erreur, afin d'estimer la capacité thermique spécifique à des températures supérieures à 300°C. Les résultats sont listés dans le Tableau 14

Température (°C)	Capacité calorifique de Mg ₈₄ Cu ₁₆ J.kg ⁻¹ .K ⁻¹		Capacité calorifique de Mg ₅₁ Cu ₄₉ J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	
	Calculé	Calculé avec correction	Calculé	Calculé avec correction
350	926.58	861.71	689.08	709.75
400	942.22	876.26	699.61	720.59
450	957.85	890.80	710.14	732.00
500	973.49	905.34	720.68	742.30
550	989.13	919.89	731.21	753.14
600	1004.80	934.46	741.74	763.99

Tableau 14 : La chaleur spécifique mesurée en fonction de la température des alliages eutectiques Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₁Cu₄₉ à une température supérieure à 300 °C.

2.3. Détermination de la masse volumique :

La masse volumique (ρ) est une donnée cruciale non seulement pour déterminer la compaction des échantillons obtenus mais aussi l'un des paramètres de base pour le calcul de la conductivité thermique et la densité énergétique de stockage. Deux techniques sont utilisées pour déterminer la masse volumique : La technique d'Archimède et le pycnomètre à hélium (AccuPyc-II 1340 de Micromeritics). Dans ce travail, la masse volumique à 25 °C a été déterminée par la méthode du pycnomètre, qui est la technique la précise. Par ailleurs, la variation de ce paramètre avec la température est calculée à partir des données d'expansion thermique en utilisant la relation suivante [66] :

$$\rho_s(T) = \rho_{RT} - 14.3 * 10^{-2}(T - T_{RT}) \quad (4)$$

La masse volumique de l'état liquide peut être raisonnablement estimée à partir de l'équation empirique suivant [59]:

$$\rho_l(T) = \rho_l(T_m) - 27.10^{-2}(T - T_m) \quad (5)$$

La masse volumique du mélange liquide en fonction de la densité de fusion à l'état solide peut être déterminée à partir de la relation suivante [59]:

$$\rho_l(T_m) = 0.923\rho_s(T_m) \quad (6)$$

La masse volumique expérimentale à température ambiante et celle calculée à haute température sont listées dans Le tableau 15

	$Mg_{84}Cu_{16}$	$Mg_{59}Cu_{41}$
Température (°C)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	
25	2459,90	3897,20
T_m , solide	2393,97 (488°C)	3821,41 (550°C)
T_m , liquide	2209,63 (488°C)	3527,16 (550°C)
600°C	2178,85	3515,01

Tableau 15: Masse volumique mesurée et calculée des alliages eutectiques $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$.

On observe clairement sur le tableau, que l'ajout de cuivre a amélioré La masse volumique des alliages de magnésium. La masse volumique du magnésium pur est de 1738 $kg.m^{-3}$, après l'alliage avec du cuivre, La masse volumique augmente à 2459 $kg.m^{-3}$ et 3897 $kg.m^{-3}$ pour $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$, respectivement. Cet effet est dû à la densité plus élevée du Cu par rapport à celle du Mg. De plus, l'écart est inférieur à 4% et correspond aux pores ouverts dans les matériaux. Les densités expérimentales du pycnomètre à hélium sont plus petites que celles calculées et la différence est inférieure à 3% ce qui correspond aux pores fermés dans les échantillons. Ainsi, cette légère réduction des valeurs de la masse volumique confirme la compacité des matériaux.

2.4. Détermination de la diffusivité et la conductivité thermique

La diffusivité thermique est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau continu à transmettre la chaleur (énergie thermique) d'un point à un autre de ce matériau, elle est mesurée par la technique Laser Flash (LFA).

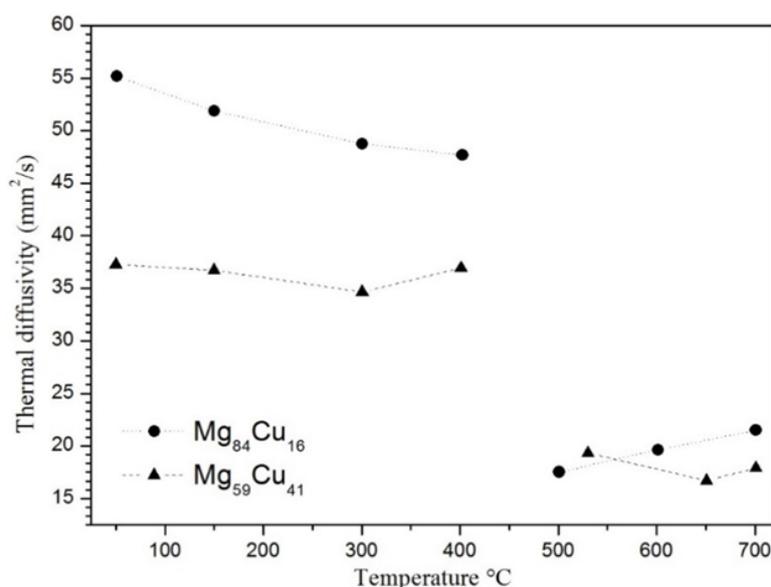


Figure 51: La diffusivité thermique de $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ mesurée par la méthode du flash laser.

L'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température pour les deux alliages est illustrée dans la Figure 51. Nous avons noté que la diffusivité thermique des alliages Cu-Mg diminue à l'environ de moitié lorsque l'alliage est fondu.

La diffusivité thermique est déterminée en combinant la capacité du matériau à conduire (conductivité thermique), à stocker (capacité calorifique thermique) et sa masse volumique. A partir de cette combinaison, la conductivité thermique peut être calculée facilement à partir des valeurs de diffusivité thermique mesurées selon l'équation (8 au chapitre 2). La variation de la conductivités thermiques calculées en fonction de la température des deux échantillons est présentée dans la Figure 52.

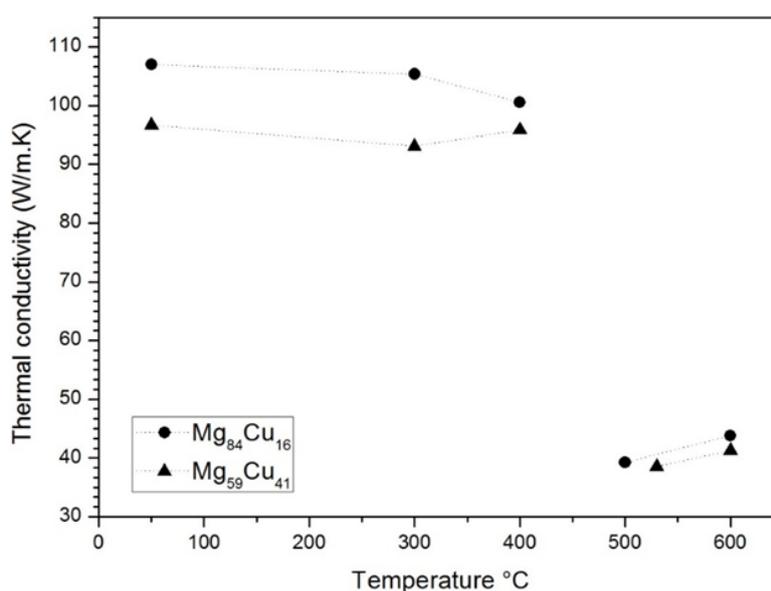


Figure 52: La variation des conductivités thermiques calculées en fonction de la température du $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ dans le solide et le liquide.

D'après les travaux de Zeng et al. [20], les éléments peuvent être classés selon leur impact sur la conductivité du cuivre, du plus faible au plus fort. Nous voyons d'emblée que le magnésium est un élément intéressant car il se situe dans la partie supérieure droite. Son effet sur la conductivité est relativement faible. Il apparaît clairement que la conductivité thermique de ces alliages métalliques est beaucoup plus faible que celle du magnésium (156 W/m.K) ou du cuivre (400 W/m.K) purs, car l'alliage d'éléments purs a provoqué une diffusion supplémentaire des électrons conducteurs, entraînant ainsi une diminution de la conductivité thermique du mélange solide. L'addition de l'effet d'alliage, l'existence d'anomalies dans la structure cristalline et la nucléation hétérogène de la phase intermétallique, comme indiqué en rouge dans la Figure 53, peuvent conduire à la diminution de la conductivité thermique.

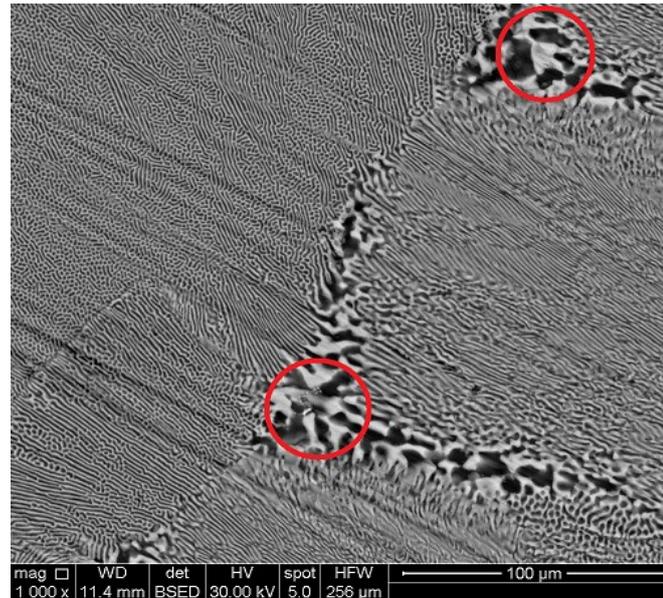


Figure 53: Micrographies MEB montrant la nucléation hétérogène de la phase intermétallique Mg_2Cu aux joints de grains en cercles rouges.

Le Tableau 16 présente un résumé des valeurs expérimentales des propriétés thermophysiques obtenues pour les alliages eutectiques $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ (en fraction massique respectivement $Mg_{67}Cu_{33}$ et $Mg_{36}Cu_{64}$) ainsi que pour les alliages métalliques binaires et les sels inorganiques les plus importants de la littérature. En comparant la conductivité thermique des MCP métalliques et des sels fondus, il est clair que la conductivité thermique des MCP métalliques est supérieure de plus de (80 à 107) % à celle des sels fondus. Ainsi, le système qui a été développé plus récemment dans notre enquête présente la conductivité thermique la plus élevée dans la gamme de température de 400-550 °. Par ailleurs, ces alliages présentent des chaleurs spécifiques plus faibles que les sels inorganiques, mais ce n'est pas un paramètre thermophysique déterminant dans le stockage de l'énergie par la chaleur latente

En comparant la conductivité thermique des PCM métalliques et des sels fondus, il apparaît clairement que la conductivité thermique des MCP métalliques est plus élevée (80-107%) que celle des sels fondus. Ainsi, le système qui a été développé plus récemment dans notre étude présente la conductivité thermique la plus élevée dans la gamme de température de 400-550 °C. Les résultats montrent des densités énergétiques similaires, où les chaleurs de fusion plus faibles des alliages par rapport aux sels sont compensées par des valeurs de masse volumique plus élevées dues à la présence de cuivre.

MCPs (% en masse)	Point de fusion °C	Masse volumique kg.m ⁻³	Capacité calorifique J.kg ⁻¹ K ⁻¹	Enthalpie de fusion kJ.kg ⁻¹	Conductivité thermique W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Densité de Stockage 10 ³ × kJ.m ⁻³	références
Mg ₆₇ Cu ₃₃	488	2459	788	232	107	571	[67]
Mg ₃₆ Cu ₆₄	550	3897	665	138	97	537	[67]
Mg ₁₃ Bi ₈₇	546	3090	530	181	53	559	[40]
Al ₂ Cu/ Al ₂ CuMg	506	3050	1090	360	75	1100	[68]
Al ₆₆ Mg ₃₄	450	2300	1730	310	80	713	[69]
PbCl ₂	501	5600	n.a	78	0.69	436	[70]
NaCl/MgCl ₂	450	2240	960	429	0.93	960	[68]
NaCl/CaCl ₂ /MgCl ₂	424	2500	1190	190	0.83	475	[71], [72]
MgCl ₂ -SrCl ₂	500	2100	670	281	1.08	590	[73]

Tableau 16: Comparaison des propriétés thermophysiques des eutectiques Mg₆₇Cu₃₃ et Mg₃₆Cu₆₄ avec celles d'autres alliages métalliques binaires et de sels fondus dans la gamme de température comprise entre 400 et 550 °C ; la composition est donnée en fraction massique.

3. Conclusion

L'étude actuelle présente la caractérisation structurale et thermophysiques des alliages eutectiques riches en Mg (Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁) afin d'être utilisés comme MCP potentiel. D'une part, l'étude structurale a prouvé la composition eutectique correcte des alliages eutectiques synthétisés à base de magnésium et cuivre. D'autre part, l'analyse calorimétrique a exhibé des chaleurs de fusion de 232 et 138 J/g pour Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁, respectivement. De même les valeurs de la température de début de fusion de Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁ sont respectivement 488 et 550 °C, qui sont en accord avec les diagrammes de phase à l'équilibre. On a également observé les valeurs d'hystérésis de surfusion allant de 1.72 à 1.86 °C. D'où la surfusion est négligeable. Par ailleurs, un bon accord entre les valeurs de chaleur spécifique calculées expérimentalement et théoriquement a été démontré, où, les valeurs de la chaleur spécifique sont dans la gamme de 625 - 823 J/kg. °K. Etant donné que le Cp augmente avec la concentration de Mg, notamment l'alliage Mg₈₄-Cu₁₆ présente la valeur la plus élevée. En outre, il convient de mentionner aussi que les valeurs de la conductivité thermique obtenues pour les alliages étudiés sont encore plus élevées, la valeur la plus faible étant d'environ 26 W/m.K en phase liquide. Ces conductivités thermiques élevées représentent l'un des principaux avantages de l'utilisation d'un alliage métallique comme MCP, ce qui pourrait simplifier la conception des systèmes de stockage avec des taux de charge/décharge extrêmement rapides et par conséquent, réduire leur taille et leur coût.

En général, cette étude a montré le fort potentiel du système binaire Mg-Cu dans le domaine du stockage de l'énergie thermique. Parmi les compositions étudiées, l'alliage eutectique Mg₈₄-Cu₁₆ pourrait être le meilleur candidat pour ce type d'application en raison de sa nature eutectique qui permettra de montrer une meilleure stabilité thermique à long terme ainsi que leurs propriétés thermophysiques attractives. En définitive, dans la suite de ce travail de thèse, on ne considérera que l'eutectique Mg₈₄Cu₁₆. Il apparaît évident qu'une analyse plus approfondie concernant la stabilité thermique et la compatibilité avec les matériaux de construction est nécessaire afin de confirmer ces résultats. C'est l'objectif du dernier chapitre.

Chapitre 5 : Evaluation de la stabilité et de la compatibilité du MCP

L'utilisation des alliages métalliques dans un système de stockage de chaleur à l'échelle industrielle suppose de garantir la stabilité des propriétés thermiques sur plusieurs années, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2. Pour rappel, dans la synthèse présentée dans le chapitre dernier, l'accent est mis sur le $Mg_{84}Cu_{16}$ en tant que candidat attractif pour le stockage de l'énergie thermique à haute température. Pour cette issue, ce dernier chapitre vise à confirmer ces résultats en étudiant la stabilité thermique de cet alliage et son comportement vis-à-vis des matériaux de construction avec lesquels il sera amené à être en contact (cuve de stockage) durant son utilisation en conditions industrielles. Pour cette raison, nous mettons en œuvre deux types de méthodologies, la première basée un cycle thermique du matériau au moyen d'un four tubulaire à haute température pour examiner son attitude quand il subit plusieurs cycles thermiques. La deuxième étape de ce travail consiste à étudier la compatibilité entre l'alliage sélectionné et différents matériaux de confinement afin d'identifier les aciers inoxydables les plus appropriés qui peuvent être utilisés dans la construction d'une unité de stockage d'énergie thermique spécifique pour ce MCP.

1. Tests de stabilité thermique

Pour identifier un MCP potentiel, l'étude de ses propriétés thermophysiques est essentielle. Cependant, la sélection d'un MCP doit également être effectuée sur la base de sa stabilité thermique à long terme, c'est-à-dire que les performances à long terme d'un MCP doivent être thermiquement, chimiquement et physiquement stables. Ainsi, aucune ségrégation de phase ou dégradation chimique ne doit se produire, les températures de changement de phase ne doivent pas présenter de grands changements et les enthalpies de fusion doivent être constantes. Dans ce cadre, les cycles thermiques ont été réalisés dans des conditions contrôlées en laboratoire dont le but est de comprendre le comportement du matériau dans les conditions réelles [1, 2]. Bien qu'il existe de nombreuses études sur la stabilité thermique des matériaux à changement de phase à basse température [1, 3], les recherches sur les MCPs à haute température sont rares [4, 5]. Dans ce contexte, des tests où l'alliage eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ subit une série de cycle thermique accélère ont été réalisés dans cette campagne expérimentale. Son objectif est de prédire le comportement thermique à long terme de cet alliage eutectique pour prouver sa

potentialité dans des applications réelles, dans lesquelles une longue durée de vie du matériau de stockage est requise.

1.1. Stabilité de la microstructure :

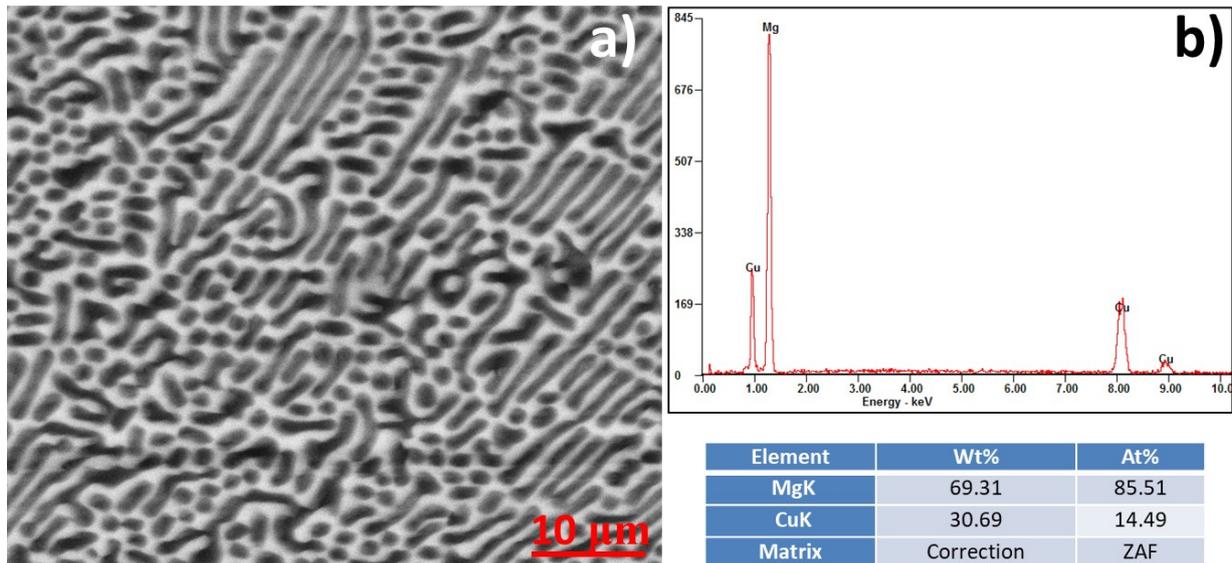


Figure 54: a) Images MEB du candidat ($Mg_{84}-Cu_{16}$) après 30 cycles thermiques, b) Spectre EDX enregistré de cet alliage avec la composition chimique de chaque élément après 30 cycle thermique

Afin d'analyser l'évolution de la microstructure du candidat $Mg_{84}-Cu_{16}$, une analyse MEB a été réalisée pour cet échantillon après 30 cycles. La figure 54 -a) montre la microstructure de $Mg_{84}Cu_{16}$ après 30 cycles, on observe distinctement une microstructure eutectique où la phase intermétallique Mg_2Cu est de couleur gris clair et la solution solide de Mg est de couleur noir. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans le chapitre 4, montre une grande stabilité de la microstructure après 30 cycles. Ainsi, qu'aucune dégradation chimique ou ségrégation de phase n'a été détectée. Pour confirmer ces résultats, une analyse EDX a été effectuée en vue de préciser la composition chimique de l'alliage eutectique après 30 cycles. Les résultats de l'analyse EDX sont illustrés dans la Figure 54-b), où il apparait, sans équivoque, que la composition chimique n'a pas changé durant le cycles thermiques, en accord avec la littérature.

1.2. Stabilité des propriétés thermophysiques

Lors des cycles thermiques subissent par l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$, sa température de changement de phase, sa masse volumique, sa capacité calorifique et sa chaleur de fusion ont été notées en continu. Les propriétés thermophysiques et la différence relative en pourcentage (noté RPD : relative percentage difference) par rapport au premier cycle de référence de cet alliage sont

consignées dans le Tableau 17. Afin de résumer les résultats, seule une série de propriétés après 10 cycles et 30 cycles successifs a été présentée. La RPD entre chaque propriété i du matériau après n cycles et au 1er cycle peut être définie comme indiqué dans l'équation :

$$RPD = \frac{x_{n,i} - x_{1,i}}{x_{1,i}} \times 100(\%) \quad (1)$$

Où $x_{n,i}$ est la valeur de la propriété donnée après n cycles et $x_{1,i}$ est la valeur de cette propriété au 1er cycle

Nombres de cycle	Température de fusion		Enthalpie de fusion		Capacité calorifique		Masse volumique	
	RPD (%)		RPD (%)		RPD (%)		RPD(%)	
1	488	0	232	0	788	0	2459	0
10	490	+0,40	229	-1,29	798	+1,26	2444	-0,61
30	485	-0,61	228	-1,72	800	+1,52	2445	-0,56

Tableau 17: Chaleur latente de fusion, température de début de fusion capacité calorifique et masse volumique du candidat $Mg_{84}Cu_{16}$ à différents nombres de cycles thermiques mesurés par DSC.

Après l'analyse des résultats, il ressort que le premier cycle a une température de fusion de 488°C, et qu'aucune variation remarquable n'a été observée après 30 cycles d'essai. Ainsi, la valeur maximale de RPD calculée était de 0,61% pour le 30 -ème cycle, ce qui peut être évalué comme négligeable dans le cadre d'une application possible de cet alliage en tant que matériau de stockage.

D'autre part, La chaleur latente diminue d'environ 4 J.g-1 avec une valeur mesurée pour le 30 -ème cycle de 226 J.g-1. En tenant comptes les incertitudes de mesure et d'appareillage, cette très faible diminution ne semble pas traduire une dégradation du matériau. De plus, L'énergie fournie par le calorimètre à l'échantillon lors de la première fusion est significativement supérieure à l'énergie requise pour fondre la même quantité du matériau, voilà pourquoi qu'il faut toujours un à plusieurs cycles pour atteindre un régime établi de fusion/cristallisation. En ce qui concerne la RPD, sa valeur diminue progressivement avec le cycle thermique, passant de -1,93 % au 10-ème cycle à - 2,58 au 30-ème cycle. La comparaison entre la capacité calorifique et la masse volumique du 10e cycle et du 30e cycle, respectivement ne montre pas d'évolution notable.

La stabilité thermique de l'alliages métalliques $Mg_{84}Cu_{16}$ en tant que MCP potentiel à haute température a été évaluée dans ce paragraphe. Une série de 30 cycle thermique a été effectué. La variation des propriétés thermophysiques a été analysée en utilisant la technique DSC. L'évolution de la microstructure eutectique a été examinée par le MEB. A l'issue de cette étude

et après 30 cycles, aucune variation significative concernant les propriétés thermophysiques n'a été constatée. De plus, l'analyse MEB réalisée sur l'échantillon après 30 cycles montre une microstructure eutectique stable sans aucune dégradation chimique ou ségrégation de phase. En résumé, le matériau étudié présente une bonne reproductibilité des propriétés thermophysiques malgré leurs faibles variations, qui peut être considéré comme négligeable.

2. Tests de compatibilité entre les alliages et les matériaux de construction.

2.1. Tests de compatibilité avec les aciers inoxydables standards :

Dans les sections précédentes des chapitres 4 et 5, la caractérisation structurale, la caractérisation thermophysique complète et l'analyse du comportement de la stabilité thermique ont été effectuées, où la potentialité de l'alliage $Mg_{84}-Cu_{16}$ en tant que MCP a été justifiée. Cependant, l'étude des alliages métalliques utilisés pour le stockage par chaleur latente reste un sujet en perpétuelle évolution qui doit être accompli. L'une des principales questions à étudier pour déployer cette technologie à grande échelle est la compatibilité du MCP métallique avec les matériaux de construction. Récemment, Q. Sun et al. [41] ont étudié la corrosion de l'alliage métallique $Al_{34}Mg_6Zn$ avec l'acier inoxydable SS304L et l'acier au carbone C20. Les résultats ont montré que l'acier inoxydable SS304L peut être considéré comme le matériau de construction le plus approprié pour les applications de stockage thermique à long terme.

R. Fukahori et al. [77] ont étudié la corrosion des alliages Al-Si avec des matériaux céramiques pour leur utilisation en tant que MCP à haute température dans les centrales solaires, où ils ont identifié Al_2O_3 , AlN et Si_3N_4 comme des matériaux contenant appropriés pour les alliages métalliques étudiés.

Récemment, Risueno [42] présente une étude assez exhaustive sur les MCPs riches en zinc dans l'optique du stockage d'énergie thermique. Il concentre son travail sur l'évolution de la stabilité thermique de ces matériaux ainsi que leurs compatibilités avec les aciers inoxydables. Dans son travail, les aciers inoxydables SS304, SS304L, SS316 et SS316L ont été identifiés comme des matériaux de confinement adéquats pour l'alliage $Mg_{70}Zn_{25}Al_5$, les aciers 430 et 321 pour l'alliage $Zn_{88,7}Al_{11,3}$ et l'acier inoxydable 316Ti pour l'alliage $Zn_{84}Al_{8,7}Mg_{7,3}$.

Dans cette partie, des tests de compatibilité de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ avec les aciers inoxydables AISI 304, 316 et l'acier spécial INCONEL ont été effectués. A notre connaissance, c'est la première fois que la compatibilité de l'alliage cité ci-dessus avec ces aciers inoxydables est examinée. Comme il a été expliqué dans le chapitre 3, les tests de corrosion ont été effectués à

température isotherme pour une longue période de contact et par des immersions statiques de feuilles d'acier dans des bains métalliques fondus. Des études métallographiques ont permis d'analyser le mécanisme de la corrosion des aciers inoxydables dans l'alliage fondu $Mg_{84}Cu_{16}$. L'influence de la composition chimique de cet alliage et les aciers inoxydables sur la réaction de corrosion a été discutée, ainsi que le mécanisme de contrôle des réactions de corrosion et la diffusion des éléments à travers les couches d'interface.

Les images MEB de la section transversale de l'interface de contact entre les deux aciers inoxydables et l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ sont présentées dans la Figure 55. Les images montrent la surface de l'acier inoxydable sur le côté droit et la surface de l'alliage sur le côté gauche. Comme on peut le voir clairement, la microstructure de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ reste uniforme et homogène après 240 heures de recuit à 550 °C, ce qui prouve la bonne stabilité thermique de cet alliage. D'autre part, une réaction interfaciale entre les aciers et l'alliage fondu est observée. Cette couche de corrosion est plus importante lors de l'utilisation de l'acier inoxydable SS304. Ces résultats obtenus peuvent être prédits par la fusion congruente des éléments de l'acier inoxydable et les éléments de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$. Pour justifier cette hypothèse et préciser la cinétique de ces réactions, une cartographie élémentaire EDX a été réalisée.

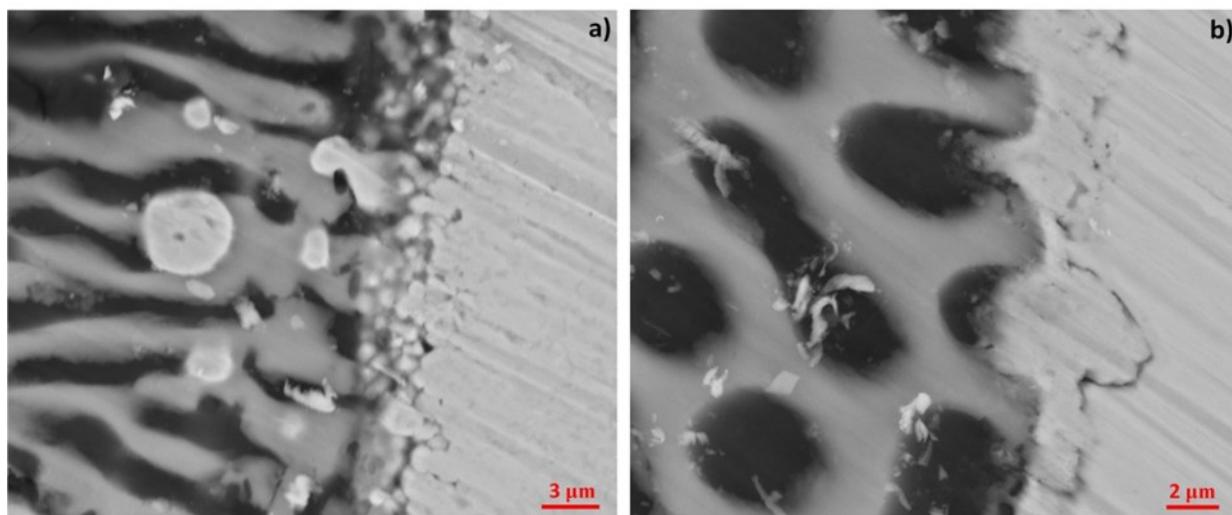


Figure 55: Images MEB de la section transversale de la zone de contact des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 avec l'alliage fondu eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ après un test de corrosion isotherme de 240 heures (550 °C).

La figure 56 montre les cartes EDX de l'interface entre les deux aciers inoxydables (à droite) et l'alliage métallique $Mg_{84}Cu_{16}$ (à gauche). La couche de corrosion est nettement constatée pour les deux aciers inoxydables. Une observation inattendue est l'absence de magnésium et de nickel de chaque côté de la ligne interfaciale. Ces résultats sont entièrement expliqués par la diffusion du Mg et du Ni depuis le métal de base au long de l'interface, contribuant ainsi à

la croissance de cette couche de corrosion. L'étude de la diffusion et des réactions à l'état solide et liquide déjà réalisée par Dybkov [40] a confirmé ces résultats et a révélé que cette couche n'est qu'une phase intermétallique [41].

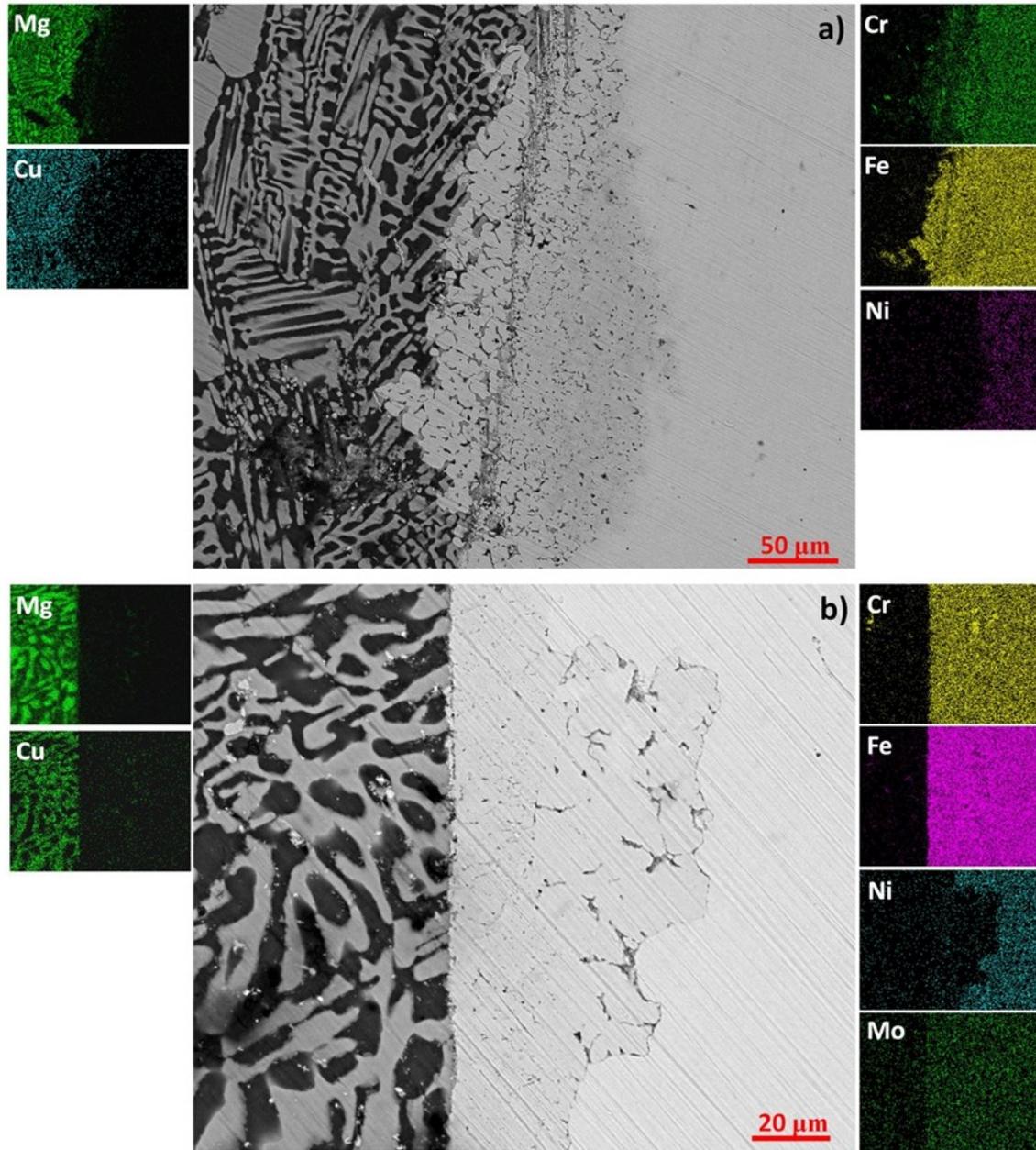


Figure 56: Cartographie EDX des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 dans l'alliage fondu eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ après 240 heures à une température isotherme de 550 °C

Selon le diagramme d'équilibre du système binaire Mg-Ni [42], deux phases intermétalliques Mg_2Ni et Ni_2Mg peuvent être formées pour le système considéré. Hong et d'Heurle [43] ont été les deux pionniers dans l'étude de la diffusion du Mg et du Ni, ils ont identifié la phase Mg_2Ni à l'interface Mg/Ni, mais ils n'ont pas localisé la phase $MgNi_2$. Suite à leurs travaux, Chun [44] et Zhang [45] ont fourni, respectivement, un aperçu détaillé de la diffusion liquide

et solide de Mg-Ni. Dans leurs travaux, ils ont mentionné et confirmé que la phase intermétallique formée par la diffusion de Mg-Ni est Mg_2Ni .

Au terme de cette étude, les deux aciers inoxydables SS304 et SS316 présentent une réaction de corrosion avec l'alliage fondu après 240 heures de chauffage et montrent des comportements de corrosion différents. Dans l'interface de contact entre l'alliage et l'acier, la couche de corrosion n'est pas uniforme et n'est pas continue. Ces résultats indiquent clairement que les deux aciers inoxydables 304 et 316 ne sont pas compatibles avec l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$. Contrairement aux résultats de l'essai de compatibilité de $Mg_{70}Zn_{25}Al$ avec SS3014 et SS3016 déjà réalisés par Risueño [46], ils ont montré une très bonne compatibilité. Cependant, dans son travail, ils ont également rapporté une réaction de corrosion entre $Mg_{88,8}Al_{11,2}$, $Mg_{84}Zn_{8,7}Al$ et les aciers inoxydables mentionnés précédemment. En comparant tous ces résultats, nous pouvons déduire que la composition chimique de l'alliage métallique et de l'acier inoxydable joue un rôle essentiel dans la réaction de corrosion.

2.2. Tests de compatibilité avec l'acier inoxydable spécial INCONEL

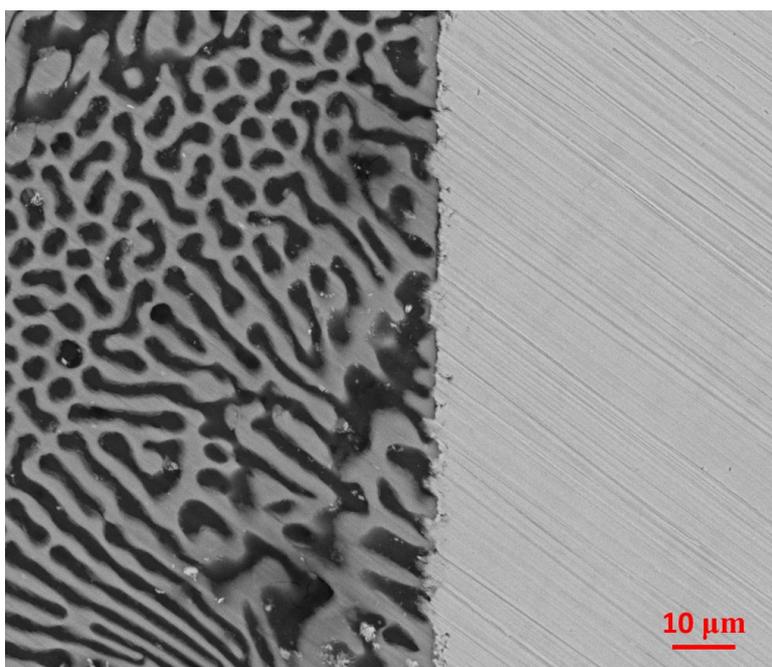


Figure 57: Images MEB de la section transversale de la zone de contact des aciers inoxydables (a) SS304 et (b) SS 316 avec l'alliage fondu eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ après un test de corrosion isotherme de 240 heures (550 °C).

Afin d'identifier les aciers inoxydables entièrement compatibles avec l'alliage métallique $Mg_{84}Cu_{16}$ étudié, un autre acier inoxydable spécial, à savoir INCONEL, a été sélectionné. La Figure 57 illustre une coupe transversale de l'interface entre l'alliage eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ (à gauche) et l'acier spécial INCONEL (à droite), après avoir été placé en contact pendant 240

heures à 550 °C. En général, comme on peut le voir clairement, aucune couche de corrosion n'a pas eu lieu, donc cet acier présente une résistance élevée à la corrosion et aucune trace de produits de réaction de corrosion n'a été détectée.

Dans ce travail, la compatibilité de l'alliage métallique $Mg_{84}Cu_{16}$ comme PCM avec trois aciers inoxydables comme matériaux de confinement éventuel a été examinée. L'acier spécial INCONEL n'a montré aucune réaction de corrosion avec l'alliage fondu eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$. De plus, l'acier inoxydable 304 suivi de l'acier 316 ont montré une réaction de corrosion. L'acier inoxydable spécial INCONEL est le matériau adéquat pour contenir le $Mg_{84}Cu_{16}$ en tant que MCP dans une unité de stockage réelle. En outre, la composition chimique de l'alliage métallique et de l'acier inoxydable joue un rôle essentiel dans le mécanisme de contrôle des réactions de corrosion et des phénomènes de diffusion. Néanmoins, cette étude n'est que la première étape du test de compatibilité de l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$, une étude de compatibilité complète fera l'objet d'un travail séparé.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, Deux études ont été accomplies en parallèle. La première consiste à évaluer la stabilité thermique de l'alliage métallique $Mg_{84}Cu_{16}$ en tant que nouveau MCP par le biais d'une série de 30 cycles thermiques. Alors que la deuxième s'intéresse à l'évaluation de la compatibilité de l'alliage étudié avec trois aciers inoxydables comme matériaux de confinement pour une application de stockage par chaleur latente dans le but d'identifier l'acier inoxydable le plus approprié pour contenir cet alliage dans les conditions expérimentales réelles.

Sur la base des résultats obtenus, aucune variation significative concernant les propriétés thermophysiques n'a été constatée. De plus, l'analyse MEB réalisée sur l'échantillon indique que la microstructure eutectique reste stable sans aucune dégradation chimique ou ségrégation de phase. Effectivement, l'alliage eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ est thermiquement stable après 30 cycles et peut être considéré comme un PCM promoteur pour le stockage thermique à haute température. Cependant, selon la littérature déjà disponible, des analyses supplémentaires d'au moins 100 cycles sont recommandés pour garantir la fiabilité thermique à l'échelle commerciale et industrielle du matériau présenté

Ainsi, en deuxième partie de ce chapitre, les tests de compatibilité indiquent que l'acier inoxydable spécial INCONEL présente la meilleure compatibilité avec l'alliage eutectique fondu $Mg_{84}Cu_{16}$ grâce à sa grande résistance à la corrosion. Néanmoins, les aciers inoxydables courants, c'est-

à-dire SS304 et SS316 présentent des mécanismes de corrosion similaires, où le dernier présente la plus grande résistance à la réaction de corrosion par rapport à l'autre. Par conséquent, en partant de ces résultats, l'acier inoxydable spécial INCONEL est le matériau adéquat pour contenir le $Mg_{84}Cu_{16}$ en tant que MCP potentiels dans une unité de stockage. Mais dans tous les cas, des recherches supplémentaires sont envisagées pour étudier l'évolution de l'interface de contact entre le MCP et le matériau conteneur avec différents temps d'immersion et pendant une longue durée.

En un mot, les résultats de de cette campagne expérimentale, dédié à l'évolution du MCP dans des conditions s'approchant des contraintes réelles, sont très encourageants.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif le développement d'un nouveau matériau pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente adapté aux procédés solaires thermodynamiques à concentration utilisant soit la technologie de génération directe soit un système de stockage passif. Pour cette proposition, les deux alliages eutectiques $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ ont été sélectionnés pour la première fois en tant que matériaux inédits pour le stockage thermique par changement de phase. Après le processus de synthèse de ces alliages, la caractérisation structurale et la détermination des propriétés thermophysiques, ainsi que la stabilité thermique et les tests de compatibilité avec les matériaux de construction ont été réalisés. Nous arrivons ici aux conclusions et à la discussion des possibles perspectives de recherche/développement.

Dans le Chapitre 1, un état de l'art est proposé. Tout d'abord, le contexte énergétique et environnemental actuel ainsi que la stratégie énergétique nationale sont présentés. Ensuite, les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques ainsi que les types de stockage d'énergie thermique existants sont décrites et comparées. Il ressort de ce chapitre que le stockage par chaleur latente présente de nombreux avantages et qu'il est amené à se développer.

Le deuxième chapitre de cette étude concerne la sélection du matériau à changement de phase (MCP) adapté aux contraintes de ce projet, à savoir : la température de fonctionnement, la conductivité thermique élevée et la densité énergétique. La synthèse bibliographique des travaux scientifiques menés sur ce sujet exhibe que les sels s'avèrent aujourd'hui le meilleur compromis entre coût et densité énergétique. Cependant ils souffrent d'une faible conductivité thermique qui pourrait limiter leur utilisation dans des applications demandant des fortes puissances. C'est pourquoi des nouveaux matériaux alliant la capacité de stockage des sels à la forte conductivité thermique des métaux ont été proposés. À l'issue de cette phase de travail, nous avons sélectionné les deux systèmes $Mg_{84}Cu_{16}$ et $Mg_{59}Cu_{41}$ en tant que nouveaux matériaux pour le stockage thermique à haute température.

Les apports majeurs de ce travail de thèse sont néanmoins contenus dans les chapitres 4 et 5, où l'on effectue la caractérisation structurale, la caractérisation thermophysiques et l'évolution de la stabilité thermique. En raison de l'extension des résultats de ces deux chapitres, leurs

résumés sont présentés dans les paragraphes suivants. A cet égard, afin de clarifier leur exposition, les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1. D'autre part, ils ont été divisés en fonction de la nature de la propriété analysée.

MCPs	Stabilité Structurale	Point de fusion	Densité	Capacité calorifique	Enthalpie de fusion	Conductivité thermique	Densité de Stockage	Stabilité thermique	
								N° Cycle	RPD (%)
		°C	kg.m ⁻³	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ .	kJ.kg ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	10 ³ × kJ.m ⁻³		
Mg ₈₄ Cu ₁₆	Stable	488	2459	788	232	107	571	30	-1,72
Mg ₅₉ Cu ₄₁	Stable	550	3897	665	144	97	561	-	-

Tableau 18 :Résumé des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail

✓ L'analyse du protocole de synthèse

Les résultats de l'analyse DRX, MEB et calorimétrique (DSC) tels que : L'identification de la phase attendue par DRX, l'homogénéité structurale et l'observation de la morphologie eutectique par MEB et les observations de pics de transition eutectique étroits par l'analyse calorimétrique (DSC) assurent la composition eutectique correcte des échantillons. Sur la base de ces résultats, le protocole de synthèse peut être considéré comme validé.

✓ L'analyse de la microstructure :

L'étude structurale a prouvé la composition eutectique correcte et bien définie des alliages synthétisés à base de magnésium. De plus, Le système Mg₈₄Cu₁₆ a montré une grande homogénéité et stabilité structurale qui permettra de révéler une meilleure stabilité thermique à long terme.

✓ L'analyse des propriétés thermophysiques :

L'analyse calorimétrique a exhibé des chaleurs de fusion de 232 et 138 J/g pour Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁, respectivement. De même les valeurs de la température de début de fusion de Mg₈₄Cu₁₆ et Mg₅₉Cu₄₁ sont respectivement 488 et 550 °C, qui sont en accord avec les diagrammes de phase à l'équilibre. En complément, les valeurs d'hystérésis de surfusion sont négligeables, de l'ordre de 2 °C.

En phase solide, la chaleur spécifique augmente approximativement de 0,7 à 0,8 J/g-K pour le et de 0,45 à 0,55 J/g-K. Des accords pertinents entre les chaleurs spécifiques mesurées expérimentalement et celles calculées quasi-empiriquement ont été observés, ce qui valide le

modèle thermodynamique développé pour les calculs de la chaleur spécifique des métaux présentés dans le chapitre 4.

Les valeurs de la conductivité thermique obtenues pour les alliages étudiés sont encore élevées (supérieure de 80 à 107 % à celle des sels fondus). Cette conductivité élevée des MCPs métalliques entraîne des réductions significatives des dimensions de l'échangeurs du système de stockage et par conséquent des coûts d'investissement. En même temps, elles conduisent à des rapports de puissance plus élevés avec des taux de charge/décharge extrêmement rapides.

✓ **L'analyse de la stabilité thermique :**

L'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ a montré une bonne stabilité thermique après 30 cycles, avec aucune variation significative concernant les propriétés structurale et thermophysiques, et peuvent être considérés comme un PCM promoteur pour le stockage thermique à haute température

✓ **L'analyse de la compatibilité :**

Les tests de compatibilité ont indiqué que l'acier inoxydable spécial INCONEL présente la meilleure compatibilité avec l'alliage eutectique fondu $Mg_{84}Cu_{16}$ grâce à sa grande résistance à la corrosion. Par conséquent, en partant de ces résultats, l'aciers inoxydable spécial INCONEL est le matériau adéquat pour contenir l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ à l'échelle industrielle.

✓ **L'analyse de la faisabilité :**

Les alliages étudiés sont proposés comme alternative aux sels inorganiques en tant que MCP potentiel pour le système de stockage de l'énergie thermique dans les centrales de production de l'énergie solaire. Les propriétés analysées, telles que la conductivité élevée, l'absence d'hystérésis thermique, la bonne stabilité thermique et la faible corrosivité, se sont avérées prometteuses et ont permis de surmonter les limites des sels actuellement rencontrés.

Cependant, le coût élevé des métaux est leur principale limite pour les considérer comme une réelle alternative dans les systèmes solaires commerciaux de stockage, où des tonnes de matériaux sont nécessaires. Cet inconvénient doit être évalué dans le cadre de tout le système de stockage, en considérant également le coût de l'échangeur de chaleur. Par conséquent, une étude économique détaillée d'un système de stockage utilisant des alliages métalliques est nécessaire afin d'évaluer sa viabilité économique.

Même s'ils sont particulièrement chers, le véritable avantage des alliages métalliques réside dans leur haute conductivité thermique, par rapport aux autres matériaux déjà utilisés comme MCP. Cette caractéristique permet d'atteindre des rapports de puissance élevés, qui peuvent

être un paramètre crucial dans les centrales solaires pour assurer une protection contre les chocs thermiques ou pour réduire l'impact des fluctuations solaires pendant les temps de démarrage.

Somme toute, L'alliage eutectiques $Mg_{84}Cu_{16}$ présente le plus grand potentiel pour être utilisé comme matériau à changement de phase à haute température dans les centrales solaires thermodynamique à concentration. Cet alliage a montré des propriétés structurales et thermophysiques adéquates, une conductivité thermique très élevée, une longue stabilité thermique et une faible réactivité avec les aciers inoxydables évalués.

Perspectives

Le travail qui a été présenté se veut le plus exhaustif possible, mais comme toute œuvre humaine, il ne peut être jugé comme terminé. De nombreux axes de recherche sont encore à investiguer.

Sur le plan expérimental, Ce travail de thèse met en évidence l'intérêt et la nécessité d'aller plus loin dans la caractérisation et l'analyse thermodynamique des alliages métalliques étudiés. Outre la mesure des propriétés thermophysiques telles que l'émissivité thermique et les coefficients de dilatation thermique linéaire ainsi que la réalisation des tests de stabilité plus poussés, il est nécessaire de continuer à se pencher sur la question de l'expansion thermique des alliages métalliques au cours du changement de phase afin de déterminer la contrainte mécanique sur l'unité de stockage pendant les processus de charge et de décharge. Il conviendra aussi de continuer la recherche des nouveaux alliages métalliques ternaires et quaternaires pour mieux couvrir la gamme de la température de stockage comprises entre 300 et 1000°C.

Sur le plan numérique, Nous avons déjà commencé l'étude numérique, en collaboration avec le laboratoire Ingénierie et Matériaux de la faculté Ben M'Sick à Casablanca, a pour prédire le comportement thermique d'une unité de stockage en utilisant l'alliage eutectique $Mg_{84}Cu_{16}$ et les résultats de ce stade numérique sont très promoteurs. A titre d'information, la Figure 58 montre l'évolution de la température du MCP métallique $Mg_{84}Cu_{16}$ durant le cycle de charge. En comparant la distribution de la température selon la distance radiale, on remarque que le temps de charge du MCP est presque le même pour différents nœuds. Cette constatation témoigne de la grande conductivité thermique de l'alliage étudié.

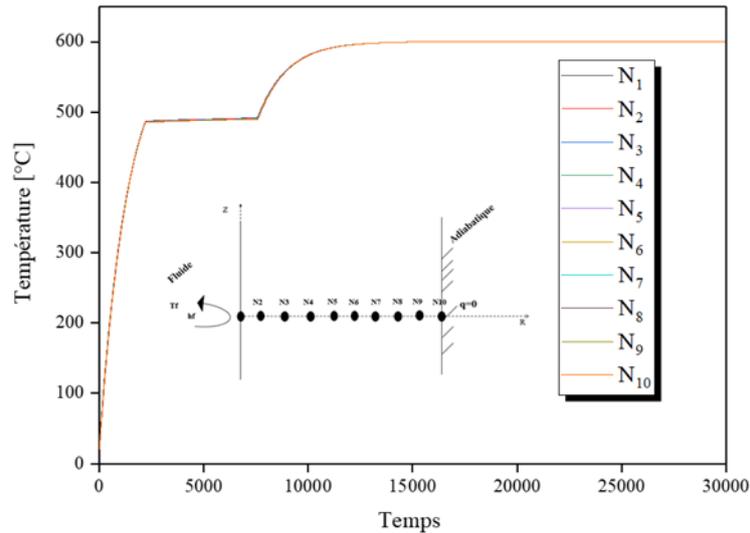


Figure 58:Évolution de la température du lit en fonction du temps et pour différentes positions

En particulier, Il faut développer aussi un modèle numérique qui puisse évaluer le taux de charge et de décharge en fonction de différents paramètres telle que : le débit de fluide et les dimensions de l'unité de stockage

Enfin, **sur le plan du passage à l'échelle industrielle**, il faut tout d'abord réaliser une étude économique détaillée d'un système de stockage thermique utilisant ces alliages métalliques afin d'évaluer sa viabilité technique et économique. Ensuite, il faut chercher des collaborations avec des sociétés spécialisés dans le secteur du stockage de l'énergie thermique pour concevoir et tester dans une centrale réelle une unité de stockage en utilisant l'alliage $Mg_{84}Cu_{16}$ qui était choisi en tant que meilleur candidat dans cette thèse

Références

- [1] “IEA (2020), World Energy Outlook 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>.” .
- [2] United States Energy Information Administration, “Annual Energy Outlook 2013 Early Release Overview,” *Annual Energy Outlook 2013 Early Release Overview*, 2011. .
- [3] “Sommet mondial pour le développement durable - 17e séance plénière - 4 septembre 2002.” [Online]. Available: <https://www.un.org/french/events/wssd/coverage/summaries/envdev33.htm>. [Accessed: 21-Jun-2021].
- [4] I. - International Energy Agency, “Energy Policies Beyond IEA Countries: Morocco 2019 Review.”
- [5] B. Andriani, P. Lignières, M. Barges, A. Bennis, and G. Mokhtari, “L’énergie au Royaume du Maroc,” pp. 1–9, 2013.
- [6] “Textes réglementaires.” [Online]. Available: <https://www.mem.gov.ma/Pages/TextesReglementaires.aspx>. [Accessed: 01-May-2021].
- [7] “PIE - Programme Interdisciplinaire Energie 2010-2013 - Colloque Programme Energie 2009.” [Online]. Available: <http://energie.promes.cnrs.fr/spipa2c0.html?article84>. [Accessed: 21-Jun-2021].
- [8] “STOCKAGE DE CHALEUR : ENERGIE SOLAIRE ET AUTRES APPLICATIONS.” [Online]. Available: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:iZd0Fe2GuNYJ:cdoc.ensm-douai.fr/EBs/EB-Laghzaoui-Peerhossaini.pdf+%&cd=7&hl=fr&ct=clnk&gl=ma>. [Accessed: 21-Jun-2021].
- [9] A. Lomonaco, “Stockage d’énergie thermique par matériaux à changements de phase adapté aux centrales solaires thermodynamiques,” 2015.
- [10] H. Müller-Steinhagen and F. Trieb, “Concentrating solar power, - A review of the technology,” *Ingenia*, vol. 18, pp. 43–50, 2004.
- [11] P. Kurup and C. S. Turchi, “Parabolic Trough Collector Cost Update for the System Advisor Model (SAM),” *Tech. Rep. NREL/TP-6A20-65228 Natl. Renew. Energy Lab.*, no. November, pp. 1–40, 2015.
- [12] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreè, and G. Cacères, “Concentrated solar power plants: Review and design methodology,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22. Elsevier Ltd, pp. 466–481, 01-Jun-2013.
- [13] Masen, “Masen | L’Agence Marocaine pour l’Energie Durable,” 2020. [Online]. Available: <https://www.masen.ma/fr/>. [Accessed: 25-Apr-2021].
- [14] C. Kutscher, M. Mehos, C. Turchi, G. Glatzmaier, and T. Moss, “Line-Focus Solar Power Plant Cost Reduction Plan,” *Natl. Renew. Energy Lab.*, vol. NREL/TP-55, no. December, 2010.
- [15] EDF R&D, “Le solaire thermodynamique à concentration,” *Edf R&D*, pp. 1–4, 2012.

-
- [16] L. Moreno Merino, N. Imbern Fernández, J. J. Durán Valsero, and H. Aguilera, "Concentrating solar power plants versus groundwater resources in Mediterranean areas of Spain: The environmental dilemma," *J. Environ. Manage.*, vol. 206, pp. 409–417, Jan. 2018.
- [17] A. FERRIÈRE, "Centrales solaires thermodynamiques," *Tech. l'ingénieur Énergies renouvelables*, vol. base docum, no. ref. article : be8903, 2008.
- [18] J. Lopez, J. P. Dumas, and E. Palomo del Barrio, "Composites graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température : étude des effets du graphite et de la microstructure des composites sur les propriétés de changement de phase des sels," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 336, no. 7, 2008.
- [19] A. Gil *et al.*, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 1. Pergamon, pp. 31–55, 01-Jan-2010.
- [20] D. Elliott, *Energy Storage Systems*. IOP Publishing, 2017.
- [21] L. . Cabeza and H. Mehling, *Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications - Publisher:Springer; ISBN:978-3-540-68557-9*. 2008.
- [22] P. Pardo, "Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermo-chimique," 2013.
- [23] J. Lopez, "Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température. Étude des propriétés de changement de phase," Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Jul. 2007.
- [24] W. D. Steinmann and M. Eck, "Buffer storage for direct steam generation," *Sol. Energy*, vol. 80, no. 10, pp. 1277–1282, Oct. 2006.
- [25] B. Zalba, J. M. Marín, 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. Pergamon, pp. 251–283, 01-Feb-2003.
- [26] M. M. Kenisarin, "High-temperature phase change materials for thermal energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 955–970, 2010.
- [27] G. J. Janz, C. B. Allen, N. P. Bansal, R. M. Murphy, and R. P. T. Tomkins, "Physical properties data compilations relevant to energy storage, 2. Molten salts: Data on single and multi-component salt systems," *STIN*, vol. 80, p. 10643, 1979.
- [28] M. Martinelli, "Stockage d'énergie thermique par changement de phase -- Application aux réseaux de chaleur," Université Grenoble Alpes, 2016.
- [29] A. Sar and K. Kaygusuz, "Some fatty acids used for latent heat storage: Thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling," *Renew. Energy*, vol. 28, no. 6, pp. 939–948, 2003.
- [30] A. Sari and K. Kaygusuz, "Thermal energy storage characteristics of myristic and stearic acids eutectic mixture for low temperature heating applications," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 14, no. 2, pp. 270–275, Apr. 2006.
- [31] A. Sharma, V. V Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp.

- 318–345, 2009.
- [32] M. Kenisarin and K. Mahkamov, “Solar energy storage using phase change materials,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007.
- [33] KAKIUCHI and H., “A Study of Erythritol as Phase Change Material,” *IEA Annex 10, Phase Chang. Mater. Chem. React. Therm. Energy Storage Second Work. Bulg. 1998*, 1998.
- [34] A. Hoshi, D. R. Mills, A. Bittar, and T. S. Saitoh, “Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR,” *Sol. Energy*, vol. 79, no. 3, pp. 332–339, Sep. 2005.
- [35] Z. Wang *et al.*, “Aluminum and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 89, pp. 204–208, 2015.
- [36] D. Farkas and C. E. Birchenall, “New eutectic alloys and their heats of transformation,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 3, pp. 323–328, 1985.
- [37] A. M. Gasanaliev and B. Y. Gamataeva, “Heat-accumulating properties of melts,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 69, no. 2, pp. 179–186, 2000.
- [38] H. Sugo, E. Kisi, and D. Cuskelly, “Miscibility gap alloys with inverse microstructures and high thermal conductivity for high energy density thermal storage applications,” *Appl. Therm. Eng.*, 2013.
- [39] J. Zhao, Y. Yuan, and F. Cui, “Relationship between the Cu content and thermal properties of Al–Cu alloys for latent heat energy storage,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 129, no. 1, pp. 109–115, 2017.
- [40] D. Fang, Z. Sun, Y. Li, and X. Cheng, “Preparation, microstructure and thermal properties of Mg–Bi alloys as phase change materials for thermal energy storage,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 92, pp. 187–193, 2016.
- [41] J. Q. Sun, R. Y. Zhang, Z. P. Liu, and G. H. Lu, “Thermal reliability test of Al-34%Mg-6%Zn alloy as latent heat storage material and corrosion of metal with respect to thermal cycling,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 619–624, 2007.
- [42] E. Risueño, A. Faik, A. Gil, J. Rodríguez-Aseguinolaza, M. Tello, and B. D’Aguanno, “Zinc-rich eutectic alloys for high energy density latent heat storage applications,” *J. Alloys Compd.*, 2017.
- [43] M. Adinberg, R.; Epstein, “Conception and design of a thermal energy storage system,” *Int. Conf. Heat Transf. Therm. Eng. Environ.*, pp. 142–146, 2007.
- [44] P. Blanco-Rodríguez, J. Rodríguez-Aseguinolaza, E. Risueño, and M. Tello, “Thermophysical characterization of Mg-51%Zn eutectic metal alloy: A phase change material for thermal energy storage in direct steam generation applications,” *Energy*, vol. 72, pp. 414–420, 2014.
- [45] C. E. Birchenall and A. F. Riechman, “Heat storage in eutectic alloys,” *Metall. Trans. A*, 1980.
- [46] X. Wang, J. Liu, Y. Zhang, H. Di, and Y. Jiang, “Experimental research on a kind of novel high temperature phase change storage heater,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 15–16, pp. 2211–2222, Sep. 2006.
- [47] J. P. Kotzé, T. W. von Backström, and P. J. Erens, “High Temperature Thermal Energy Storage Utilizing Metallic Phase Change Materials and Metallic Heat Transfer Fluids,” *J. Sol. Energy*

- Eng.*, vol. 135, no. 3, May 2013.
- [48] E. Risueño *et al.*, "Thermal cycling testing of Zn–Mg–Al eutectic metal alloys as potential high-temperature phase change materials for latent heat storage," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 129, no. 2, pp. 885–894, 2017.
- [49] G. Zhang *et al.*, "Encapsulation of copper-based phase change materials for high temperature thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 131–137, 2014.
- [50] G. Nardin, A. Meneghetti, F. Dal Magro, and N. Benedetti, "PCM-based energy recovery from electric arc furnaces," *Appl. Energy*, vol. 136, pp. 947–955, Dec. 2014.
- [51] G. Ervin, "Solar heat storage using chemical reactions," *J. Solid State Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 51–61, Sep. 1977.
- [52] F. Li, Y. J. Hu, and R. Y. Zhang, "The Influence of Heating-Cooling Cycles on the Thermal Storage Performances of Al-17 Wt.% Si Alloy," in *Advanced Materials, CEAM 2011*, 2011, vol. 239, pp. 2248–2251.
- [53] H. Okamoto, "Cu-Mg (copper-magnesium)," *J. Phase Equilibria*, vol. 13, no. 2, pp. 213–214, 1992.
- [54] W.R.D. Jones, "Copper-magnesium alloys. IV. Equilibrium diagram," *J. Inst. Met. Adv. copy*, vol. 574, p. 25, 1931.
- [55] V. G. S. M.Sc., "XXIX. The Cu₂Mg phase in the copper-magnesium system," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 18, no. 118, pp. 343–352, 1934.
- [56] Y. Zhang, Y. Su, and X. Ge, "Prediction of the melting temperature and the fusion heat of (quasi-)eutectic phase-change materials," *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao*, vol. 25, no. 4, pp. 474–8, 1995.
- [57] K. C. Mills, "Mg Pure Magnesium," *Recomm. Values Thermophys. Prop. Sel. Commer. Alloy.*, pp. 143–147, Jan. 2002.
- [58] K. C. Mills, "Cu Pure Copper," in *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*, 2002.
- [59] J. J. Valencia, "Thermophysical Properties Sources and Availability of Reliable Data," in *ASM Handbook, Volume 15: Casting*, 2008.
- [60] P. Dally, "Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité," 2019.
- [61] E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, and N. Brenner, "A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 7, pp. 1233–1238, Jun. 1964.
- [62] L. ÉLÉGANT, "Application des microcalorimètres aux mesures thermiques," *Ref TIP672WEB - Mesures Phys.*, Jul. 1986.
- [63] E. Risueño Vilches, "Investigation of Mg-Zn-Al metal alloys as new PCMs for latent heat energy storage applications."
- [64] F. E. Neumann, *Ann. Phys.*, vol. 23. 1831.

-
- [65] H. Kopp, "Investigations of the Specific Heat of Solid Bodies," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 155, pp. 71–202, 1865.
- [66] A. F. Crawley, "Densities of Liquid Metals and Alloys," *Int. Metall. Rev.*, vol. 19, no. 1, pp. 32–48, 1974.
- [67] Y. El Karim, Y. Grosu, A. Faik, and R. Lbibb, "Investigation of magnesium-copper eutectic alloys with high thermal conductivity as a new PCM for latent heat thermal energy storage at intermediate-high temperature," *J. Energy Storage*, vol. 26, p. 100974, Dec. 2019.
- [68] A. F. Birchenall, C. E.; Riechman, "Heat storage in eutectic alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 11A, no. 8, pp. 1415–1420, 1980.
- [69] G. Wei *et al.*, "Thermophysical property measurements and thermal energy storage capacity analysis of aluminum alloys," *Sol. Energy*, vol. 137, pp. 66–72, 2016.
- [70] X. Wei, M. Song, W. Wang, J. Ding, and J. Yang, "Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for high-temperature solar energy storage," *Appl. Energy*, vol. 156, pp. 306–310, 2015.
- [71] M. J. Solanki, "Review on Thermal Energy Storage Using Phase Change at High Temperature: Materials Selections and Applications," *Int. J. Adv. Res. Innov. Ideas Educ.*, vol. 3, no. 3, pp. 2446–2455, 2017.
- [72] "Trunin AS. 'Designing and investigations of salt systems for solar energy utilization', en: Utilization of sun and other radiation sources in materials research. Kiev: Naukova Dumka; 1983. pp 228-38."
- [73] Anon, "Molten Salt Thermal Energy Storage Systems." pp. 273–283, 1978.
- [74] M. K. Rathod and J. Banerjee, "Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18. 2013.
- [75] S. D. Sharma, D. Buddhi, and R. L. Sawhney, "Accelerated thermal cycle test of latent heat-storage materials," *Sol. Energy*, vol. 66, no. 6, 1999.
- [76] M. Liu, J. C. Gomez, C. S. Turchi, N. H. S. Tay, W. Saman, and F. Bruno, "Determination of thermo-physical properties and stability testing of high-temperature phase-change materials for CSP applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 139, 2015.
- [77] R. Fukahori, T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, N. Okinaka, and T. Akiyama, "Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials," *Appl. Energy*, vol. 163, pp. 1–8, 2016.