



Développement de matériaux de stockage thermique à hautes températures pour un futur durable et soutenable des industries

Sarah Levy, Benjamin Grégoire, Alexandre Godin, Fernando Pedraza, Théo Ginguay, José Lara Cruz, Jean-Pierre Bédécarrats, Sophie Guillemet, Marie Duquesne

► To cite this version:

Sarah Levy, Benjamin Grégoire, Alexandre Godin, Fernando Pedraza, Théo Ginguay, et al.. Développement de matériaux de stockage thermique à hautes températures pour un futur durable et soutenable des industries. 44^{ème} Rencontres Universitaires du Génie Civil, Université de Toulouse; INSA Toulouse, May 2026, Toulouse, France. <hal-05799648>

HAL Id: hal-05799648

<https://hal.science/hal-05799648v1>

Submitted on 14 Oct 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Copyright - All rights reserved

Développement de matériaux de stockage thermique à hautes températures pour un futur durable et soutenable des industries

Sarah Levy¹, Benjamin Grégoire¹, Alexandre Godin¹, Fernando Pedraza¹, Marie-Sara Mazen², Fabrice Rossignol², Théo Ginguay³, José Lara Cruz³, Jean-Pierre Bédécarrats³, Sophie Guillemet⁴, Marie Duquesne¹

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

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

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

⁴ Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, UMR 5058), Université de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse.

RESUME Le besoin énergétique croissant et la nécessité de limiter l'emploi d'énergies fossiles conduisent à promouvoir la récupération d'importantes quantités de chaleur fatale issues de l'industrie (métallurgie, chimie, céramique...). Ces sources de chaleur sont essentiellement intermittentes et localisées. Elles nécessitent la mise en place de systèmes de stockage d'énergie à hautes températures dans des infrastructures industrielles et bâtiments tertiaires (les procédés associés requièrent de la chaleur à des températures > 500 °C). L'objectif des travaux présentés est de concevoir et de caractériser des composites céramiques – Matériaux à Changement de Phase (MCP) pour le stockage thermique dans la gamme $500 - 800$ °C. Ces composites sont constitués de céramiques poreuses imprimées en 3D puis imprégnées par un MCP (l'eutectique Al-Si). Après avoir défini un protocole de préparation, le composite développé est caractérisé expérimentalement (caractérisation chimique, thermique et microstructurale). Les résultats expérimentaux montrent des propriétés de stabilité chimiques et thermiques prometteuses pour la récupération de chaleur fatale industrielle.

Mots-clés Chaleur fatale, électricité, composites, matériaux à changement de phase, durabilité à haute température

I. INTRODUCTION

La transition énergétique industrielle constitue l'un des principaux enjeux de décarbonation en cohérence avec les objectifs fixés par l'accord de Paris, en 2015, ce qui implique de repenser les systèmes énergétiques vers un modèle durable et soutenable. La réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES), nécessaire pour limiter le réchauffement climatique à moins de 2 °C par rapport à l'ère préindustrielle, exigera des efforts considérables de l'ensemble des secteurs énergétiques pour atteindre d'ici à 2050 la neutralité carbone. L'industrie occupe une part considérable dans la consommation mondiale d'énergie finale en 2025 avec une forte dépendance aux combustibles fossiles et à l'électricité pour la production de chaleur (87,6 %) (GSR, 2025). Tandis qu'à l'échelle de l'Union Européenne, plus de 50% de la demande totale des industries métallurgique, chimique et céramique nécessitent une production de chaleur à haute température (> 500 °C) (Fraunhofer ISI, 2024).

L'augmentation des besoins énergétiques, conjuguée à la nécessité de réduire l'utilisation des énergies fossiles, incite à valoriser la part de la chaleur fatale aujourd'hui non exploitée (ADEME, 2017) dont les sources sont essentiellement intermittentes et localisées. En effet, actuellement seule une part estimée à 20 % de la chaleur fatale produite effectivement utilisée, quelle que soit la gamme de température alors que la récupération de cette chaleur, même en partie, représente un levier majeur de décarbonation de l'industrie (513 MtCO_{2eq}/an à l'échelle de l'UE pour un stockage thermique > 500 °C (Kauko et al., 2022)). La récupération de chaleur fatale contribue à une réduction des émissions de GES et des coûts énergétiques ainsi qu'au renforcement de la souveraineté énergétique des industries notamment en effaçant une partie des besoins en gaz naturel pour la production de chaleur. Toutefois, une décarbonation en profondeur des industries ayant des besoins en chaleur, d'autant plus à des températures supérieures à 500 °C, nécessitera une électrification de leurs procédés. Dans cette perspective, l'utilisation de fours électriques en substitution de brûleurs à gaz permettrait de rapidement décarboner la chaleur d'autant plus que l'intensité carbone du mix électrique français (21,7 gCO_{2eq}/kWh, RTE, 2025) est un des plus faibles au monde. Cette mesure est toutefois entravée par le coût très variable de l'électricité sur 24 heures avec des pics de demande et des creux de consommation déphasés avec les besoins industriels. Le stockage thermique s'effectuant à partir du surplus d'électricité, souvent d'origine renouvelable, permettrait ainsi aux secteurs industriels à fort besoin en chaleur, l'utilisation de ces systèmes de stockage sous forme de *Power to Heat* (P2H) lors des périodes économiquement intéressantes et de réduire leurs coûts énergétiques. Ceci est particulièrement intéressant pour la production des matériaux du bâtiment (ciment, acier, céramiques).

Les filières de production de ces matériaux constituent un levier majeur de décarbonation, en effet la sidérurgie représente à elle seule 7% des émissions mondiales de GES, soit près de 3,7 GtCO₂/an (ADEME, 2024). La production d'acier repose principalement sur deux grandes filières technologiques, mobilisant deux sources d'énergies, comme illustré dans la Fig. 1. La filière traditionnelle basée sur les hauts fourneaux présente un rendement énergétique global inférieur à 50 % en raison des pertes thermiques importantes. A l'inverse, la filière du four à arc électrique, reposant majoritairement sur l'électricité, peut atteindre des rendements énergétiques proches de 80 % avec des émissions de GES nettement plus faibles, en particulier lorsque l'électricité est bas carbone.

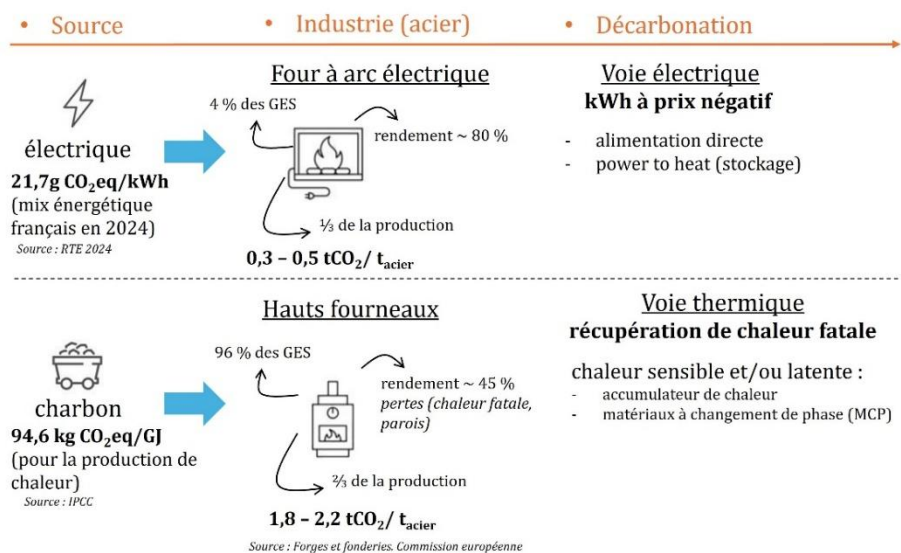


FIGURE 1. Schéma des différentes technologies de décarbonation et de stockage dans l'industrie de la sidérurgie.

Ainsi, bien que la sidérurgie figure parmi les plus anciennes industries, les enjeux associés à sa décarbonation sont aujourd'hui considérables. Dans ce contexte, les systèmes de stockage thermique, par chaleur sensible ou par chaleur latente, apparaissent comme des solutions prometteuses et adaptables à la sidérurgie, ainsi qu'à d'autres secteurs industriels à forte densité énergétique.

A titre d'exemple, l'entreprise EcoTech Ceram a en effet développé des solutions de récupération de chaleur fatale appelé Eco-Stock pour des systèmes industriels à forte densité énergétique. Il s'agit d'un échangeur-stockeur capable de récupérer les fumées rejetées (chaleur fatale) et de stocker cette chaleur sensible grâce à des matériaux céramiques poreux. Lors de la phase de charge, l'air froid est rejeté tandis que la chaleur est accumulée dans le matériau. La phase de décharge correspond au chemin inverse : l'air est réchauffé au contact du matériau chaud puis réinjecté dans le système industriel. Cet échangeur est déjà installé dans une entreprise de tuilerie – briqueterie permettant d'effacer les besoins en combustibles fossiles, ces systèmes assurent une souveraineté énergétique, une réduction des coûts énergétiques et une diminution des émissions de GES.

L'implémentation de solutions durables de stockage d'énergie nécessitera d'une part un investissement financier considérable pour les industries. D'autre part, l'électrification de ses systèmes afin d'améliorer l'efficacité énergétique globale et de faciliter l'intégration des énergies renouvelables dans le mix énergétique. Cette stratégie cohérente avec le déploiement de ces énergies à l'échelle nationale contribue aux objectifs de transition énergétique et de réduction des émissions de GES.

Le projet ACCELERE-3D, inscrit dans le programme scientifique de grande ambition régionale PSGAR CERENA (Contribution de la Nouvelle-Aquitaine à la souveraineté énergétique nationale juste et bas carbone) a pour objectif de développer des solutions compactes de stockage d'énergie thermique présentant des performances énergétiques accrues. Dans le cadre de ce projet, les solutions envisagées s'appuient sur l'emploi de matrices supports céramiques de type gyroïdal, dont la porosité est imprégnée avec des matériaux de stockage d'énergie (matériaux à changement de phase, MCP). Bien que des accumulateurs de chaleur à base de céramique soient couramment utilisés pour la récupération de chaleur sous forme sensible, en raison de leur excellente stabilité thermique et chimique ainsi que de leur faible coût (Lao et al., 2019), leur fonctionnalisation par ajout de MCP reste aujourd'hui sous-exploitée. En effet, la forte densité énergétique des MCP, leur capacité à stocker à température quasi-constante et la diversité des matériaux disponibles font des systèmes de stockage à chaleur latente des technologies particulièrement compétitives en faveur de la décarbonation de l'industrie (Costa and Kenisarin, 2022).

Néanmoins, le changement de phase solide-liquide engendre un risque de fuite en phase fondue dû aux changements volumiques générant des contraintes volumiques internes mais aussi une dégradation chimique et des performances thermiques réduites liées au cyclage journalier (Tyagi et al., 2022). Ainsi, le développement de MCP composites fait l'objet de nombreux travaux présentés dans la littérature (Zhang et al., 2022). Ils ont pour objectif d'améliorer les performances des MCP mentionnés et de faciliter leur manipulation et intégration dans les systèmes de stockage. Il s'agit principalement d'éviter les fuites de liquide lors de la fusion du MCP, de protéger celui-ci vis-à-vis de l'environnement extérieur, de gérer localement le problème de changement de volume propre aux MCP solide-liquide, de réduire les effets de ségrégation et sédimentation quand ils existent et de permettre d'intensifier les transferts thermiques.

Dans notre cas d'étude, les matériaux composites à changement de phase (MCCP) sont des structures architecturées poreuses, imprimées en 3D à partir de matières premières recyclées (travaux de l'IRCER) imprégnées de MCP inorganiques (sels ou métaux, travaux du LaTEP et du LaSIE). Cette étude porte sur la caractérisation du MCCP sélectionné à l'aide de techniques telles que la DRX, la μ Raman et la DSC, ainsi que sur la réalisation d'essais de compression.

II. SELECTION DES MATERIAUX

A. Matrices céramiques

Les matériaux utilisés comme matrice support constituent un mélange de poudres composé d'andalousite, de fumée de silice, toutes deux issues de déchets céramiques recyclés, de carbure de silicium et de SECAR 71 (ciment d'aluminates de calcium, fournisseur IMERYS) le tout désigné comme le mélange M1 dont les diffractogrammes sont représentés en Fig. 2. L'analyse de ces quatre diffractogrammes confirme dans un premier temps les différentes phases cristallines des composés. La fumée de silice (Fig.2 c) constitue une phase amorphe principalement avec une pollution au quartz que

l'on retrouve également sur le diffractogramme de l'andalousite (Fig.2 b). En revanche, le SECAR 71 (Fig.2 d) quant à lui, présente les différentes phases d'aluminates de calcium jouant le rôle de liant hydraulique lors de la mise en forme.

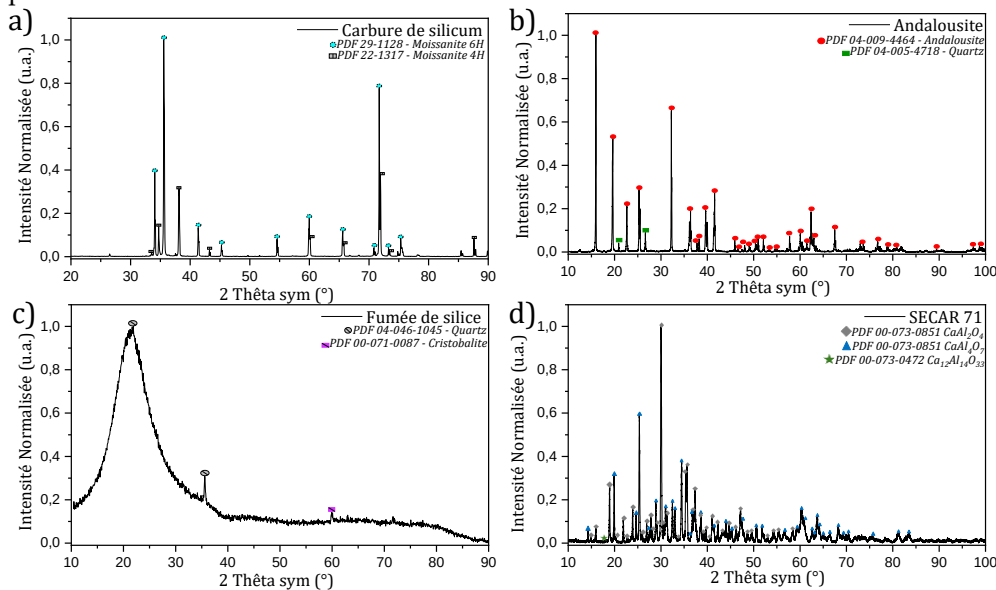


FIGURE 2. Diffractogrammes des différentes poudres céramiques : a) le carbure de silicium, b) l'andalousite, c) la fumée de silice et d) le SECAR 71 ainsi que leurs indexations.

Lors des traitements thermiques, ces phases peuvent évoluer vers des composés plus stables à haute température (α - Al_2O_3) et donc assurent la rigidité de la matrice. Le carbure de silicium (Fig.2 a) est introduit afin d'améliorer à la fois la conductivité thermique favorisant les cycles de charge et de décharge et à la fois la coulabilité des poudres sur le lit d'impression. L'association de ces matériaux constitue un support céramique poreux stable et bon conducteur thermique (*a priori*) pouvant être fabriqué par impression 3D à partir des matières premières issues du recyclage limitant l'impact environnemental du procédé.

B. Matériaux à changement de phase inorganiques pour le stockage latent

L'intégration d'un MCP au sein d'une matrice céramique nécessite l'étude de plusieurs paramètres clés ne pouvant se limiter uniquement aux aspects thermiques. Il est nécessaire de garantir une stabilité chimique entre le MCP et la matrice céramique et d'anticiper les variations volumiques entre les phases liquide et solide. Les sels inorganiques et matériaux métalliques susceptibles d'être utilisés comme MCP pour le stockage de chaleur dans la gamme 550-950 °C sont répertoriés en Fig. 3 (Liu et al., 2021). Parmi eux, certains de ces matériaux ont été largement étudiés dans la littérature, en particulier les mélanges de chlorures et de carbonates, notamment pour le stockage de chaleur sensible par sels fondus dans les centrales solaires à concentration (CSP). Toutefois, malgré leur température de fusion élevée et leur coût relativement faible, la stabilité chimique de ces sels inorganiques constitue un verrou technologique majeur pour la pérennité des systèmes, en raison des phénomènes de corrosion affectant les aciers avec lesquels ces matériaux sont en contact (R. Bradshaw et al., 2001).

Les MCP métalliques, eux, se distinguent par leur excellente conductivité thermique (de l'ordre de 150 W/(m·K) pour des alliages d'aluminium (Liu et al., 2025)), favorisant les cycles de charge et de décharge rapides. Cela devient avantageux lorsque le coût de l'électricité devient négatif (surplus d'énergie) car il est possible de la stocker rapidement. Pour les premiers essais d'encapsulation de MCP à transition solide-liquide dans une matrice céramique, le choix s'est donc porté vers l'eutectique Al-Si (88-12 % massique). Ce matériau possède une densité énergétique volumique élevée (Fig. 3) ainsi qu'une température de fusion de 572 °C et une chaleur latente de fusion d'environ 441 J/g (Fukahori et al., 2016) répondant aux exigences thermiques du stockage à haute température.

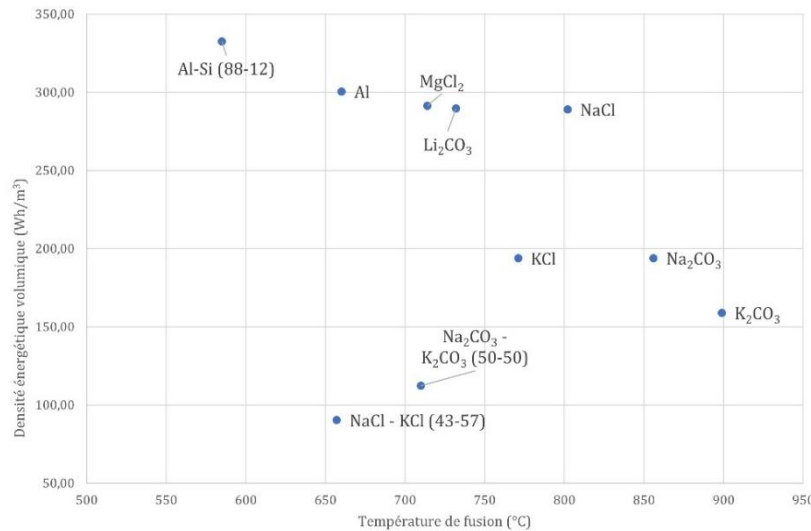


FIGURE 3. Répartition de différents MCP inorganiques (purs ou proportions massiques pour les mélanges) en fonction de leur densité énergétique volumique et de leur température de fusion pour la gamme 550-950 °C.

Pour notre étude, l'alliage métallique eutectique Al-Si est utilisé sous forme de microparticules pour faciliter son intégration dans la matrice céramique support. De plus, ces particules d'Al-Si se recouvrent d'une coquille d'alumine (Al_2O_3) à haute température (Fukahori et al., 2016). Cette couche d'alumine protectrice permet d'envisager la formation d'un MCCP entièrement solide avec confinement du MCP à transition solide-liquide du type cœur coquille (Fukahori et al., 2016). Cette configuration limite les risques de fuite du MCP à l'état liquide et réduit les déformations d'origine volumique mentionnées précédemment tout en conservant la conductivité thermique de l'alliage permettant d'intensifier les transferts thermiques.

III. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET PREPARATION DES MCCP

Le protocole de préparation des pastilles de MCCP est présenté en Fig. 4. La mise en forme de pastilles facilite la manutention des échantillons et permet de faire un suivi gravimétrique, notamment pour les étapes d'hydratation et de traitement thermique.

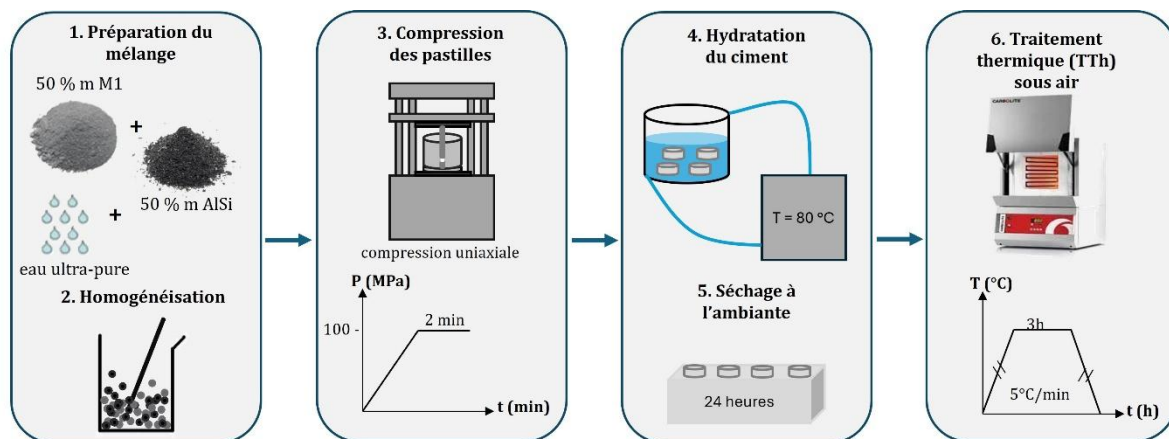


FIGURE 4. Procédé de fabrication et mise en forme des MCCP M1- Al-Si et MMCP M1 (sans Al-Si). Note : les étapes 4 et 5 n'ont pas été suivies pour les MCCP M1 – Al-Si.

L'utilisation de pastilles permet également une caractérisation multi-techniques du MCCP, leur diamètre pouvant être adapté en fonction de l'appareillage utilisé. Deux types d'échantillons ont ainsi été produits dans cette étude.

Un premier type constitué du mélange M1 et de particules métalliques avec la composition eutectique Al-Si (Toyol, avec un diamètre compris entre 5 et 20 μm) dénommé MCCP M1 – Al-Si. Pour cela, le

mélange M1 et la poudre Al-Si sont pesés (50 : 50 % massique) avec une précision de 10^{-5} g, puis homogénéisés à l'aide d'une spatule. Le deuxième type d'échantillons ne comporte pas de MCP et correspond donc au mélange M1 seul dénommé MCCP M1. Pour les deux types d'échantillons, une quantité contrôlée d'eau distillée ultrapure (70 % massique de la masse de SECAR 71 du mélange M1) a été ajoutée afin qu'elle réagisse avec le ciment SECAR 71, agissant comme un liant hydraulique permettant ainsi la formation d'une matrice rigide, avant une nouvelle étape d'homogénéisation. Les pastilles sont ensuite formées à l'aide d'une pastilleuse ($\varnothing$ 10 mm) et par compression uniaxiale (Instron™ 5969 avec une cellule de force de 50 kN) en appliquant 100 MPa et en maintenant cette valeur de pression pendant 2 minutes. Enfin, les pastilles sont pesées à l'aide d'une balance de précision (10^{-5} g) et mesurées au pied à coulisse de précision de 10 μ m.

Dans un premier temps, les MCCP M1 – Al-Si ont été produits. Pour cela, les pastilles mises en forme ont subi un traitement thermique dans un four à moufle sous air jusqu'à 600 °C, avec une rampe de chauffe de 5 °C/min, un palier isotherme à 600 °C de 3 heures, puis un refroidissement à 5 °C/min permettant la pré-oxydation des particules de MCP, la fusion du MCP et la consolidation du MCCP. Cependant, les premiers résultats ont montré que la cohésion des particules du MCCP n'était pas suffisante pour garantir le maintien de la pastille après traitement thermique. Une étape clé d'hydratation (Fig. 4) a donc été ajoutée avec pour objectif principal de consolider la matrice céramique. Pour cela, des pastilles de MCCP M1 (sans Al-Si) ont été plongées dans de l'eau distillée à 80 °C pour une durée allant de 1 à 5 heures à température contrôlée à l'aide d'un thermocryostat puis séchées à l'air libre durant 24 heures. Un suivi gravimétrique des pastilles a été réalisé pour évaluer leur taux d'hydratation. Ces données sont reportées dans le tableau 1. Il est à noter qu'une partie de ces pastilles ont été traitées thermiquement selon le même protocole que les MCCP M1 – Al-Si.

TABLEAU 1. Caractéristiques des pastilles produites avec le mélange M1 après différents temps d'hydratation du ciment et différentes conditions de traitement thermique (TTh).

Nom	Epaisseur (mm)	Masse après mise en forme (g)	Temps d'immersion (heures)	Masse après séchage (g)	Δm après séchage (%)	TTh	Masse après traitement thermique (g)	Δm après TTh (%)
M1_1	2,39	0,42250	1	0,41450	1,89	Oui	0,39309	5,45
M1_2	2,37	0,42366	1	0,41727	1,51	-	-	-
M1_3	2,40	0,42641	2	0,41887	1,77	Oui	0,39655	5,63
M1_4	2,38	0,43115	2	0,41732	3,21	-	-	-
M1_5	2,45	0,42083	3	0,41952	0,31	Oui	0,39423	6,42
M1_6	2,37	0,42335	3	0,41837	1,18	-	-	-
M1_7	2,51	0,42770	4	0,41871	2,10	Oui	0,39552	5,86
M1_8	2,42	0,41950	4	0,41657	0,70	-	-	-
M1_9	2,23	0,41810	5	0,41265	1,30	Oui	0,39130	5,46
M1_10	2,31	0,42114	5	0,41658	1,08	-	-	-

Des étapes de caractérisation ont ensuite été réalisées afin d'analyser et garantir la faisabilité des MCCP envisagés et leur stabilité. Ainsi des études thermiques et mécaniques ont été réalisées (propriétés thermiques, taux d'hydratation optimal du SECAR 71 dans le mélange M1, résistance à la compression des MCCP mis en forme).

IV. PROTOCOLE DE CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES MCCP

Les poudres brutes constituant le mélange M1 ont été analysées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en mode symétrique θ - θ utilisant un détecteur à dérive standard (SDD) et une cathode en cuivre ($\text{CuK}\alpha$) avec une tension d'accélération de 40kV et un courant d'émission de 40 mA. Un couteau a été utilisé afin de limiter le bruit de fond aux faibles angles.

Les diffractogrammes ont été obtenus avec une plage de balayage comprise entre 10 et 100°, un temps d'exposition de 0,1 s et un pas angulaire de 0,005°.

D'autres observations ont été effectuées sur le MCCC M1 – Al-Si en utilisant un spectromètre Raman haute résolution LabRAM HR Evolution (Horiba) équipé d'un microscope confocal Olympus BX 41 et d'un détecteur CCD. Le laser Nd : YAG a été utilisé à une longueur d'onde de 532 nm avec une puissance maximale de 8 mW. Les spectres Raman ont été acquis avec un objectif x 100 avec un temps d'accumulations de 30 secondes et deux accumulations successives. Cette technique permet notamment d'identifier le signal caractéristique de photoluminescence de l' α -Al₂O₃ pour la plage de mesure entre 600 et 800 nm. Un microscope électronique à balayage (FEI Quanta 200 ESEM/FEG fonctionnant à 15kV en mode haut vide) a été utilisé pour les observations des pastilles de MCCC après mise en forme. L'image présentée dans cette étude a été obtenue par électrons rétrodiffusés (BSE) fournissant un contraste chimique.

Les analyses thermiques ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC) SETARAM Labsys Evo 1600 pour le MCCC M1 – Al-Si. Les mesures ont été réalisées entre 40 et 600 °C avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 5 °C/min (avec une incertitude ± 1 °C pour la température et ± 1 à 2 % pour l'enthalpie). Chaque échantillon a été analysé dans un creuset en alumine contenant environ 30 mg de matériau. Avant chaque mesure, un blanc de référence a été réalisé et chaque matériau a été analysé avec trois cycles de chauffe/refroidissement identiques successifs afin de déterminer une moyenne des propriétés thermiques (température de changement de phase, chaleur latente) et la réversibilité du changement de phase. Enfin, deux atmosphères ont été testées : air synthétique et argon (avec O₂ < 2 ppm et H₂O < 3 ppm).

Des essais de résistance à la compression ont été réalisés à l'aide de la même machine de compression (Instron™ 5969 équipée d'une cellule de force de 50 kN avec une incertitude plus ou moins égale à 0,5%) en plaçant les pastilles entre deux plaques métalliques planes. Les essais ont été conduits conformément à la norme NF EN 826, en appliquant une précharge de 10 N avant le début des mesures. La vitesse de compression dépend de l'épaisseur des pastilles, elle est fixée à 0,1 d par minute, où d représente l'épaisseur de la pastille en mm ($\pm 0,01$ mm). Ces essais de compression visent à évaluer l'influence du temps d'hydratation du ciment sur la rigidité de la matrice céramique.

V. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Caractérisations chimiques et thermiques du MCCC M1-Al-Si

La fusion du MCP permet, généralement, l'homogénéisation d'un matériau de type MCP solide-liquide et une redistribution plus uniforme de la phase liquide dans l'espace inter-particulaire et au sein de la porosité de la matrice céramique (Chang et al., 2023). Toutefois, pour ce matériau composite, la phase liquide du MCP y est emprisonnée dans une coquille d'alumine α qui constitue la phase la plus stable de l'alumine (Bates et al., 2014), identifiée par photoluminescence à l'aide du spectromètre Raman (Fig. 5.a)). Cette couche d'alumine α résulte de l'oxydation de l'aluminium lors du traitement thermique du MCCC sous air du laboratoire à 600 °C (Fig. 5b).

Elle joue le rôle de barrière chimique en protégeant le cœur métallique contre l'oxydation et la corrosion en milieux agressifs, notamment les sels fondus (Bates et al., 2014), tout en prévenant les fuites et en assurant la stabilité fonctionnelle du MCP sur le long terme. Par ailleurs, la présence d'alumine au sein de la matrice céramique favorise la compatibilité chimique entre la coquille et la matrice. La formation de cette coquille [REF SFT2026] assure le confinement du cœur métallique et la préservation de la capacité de stockage thermique, comme le confirment les analyses DSC présentées en Fig. 5.c).

Ces analyses correspondent à trois cycles successifs de fusion et de solidification à 600 °C, chaque cycle étant effectué avec des rampes de chauffe et de refroidissement de 5 °C/min, sous deux atmosphères distinctes (air synthétique et argon). Pour les cycles effectués sous argon, une température moyenne de fusion égale à 576,7 °C, ainsi qu'une chaleur latente de 218,4 J/g, sont mesurées en accord avec la littérature (Costa and Kenisarin, 2022).

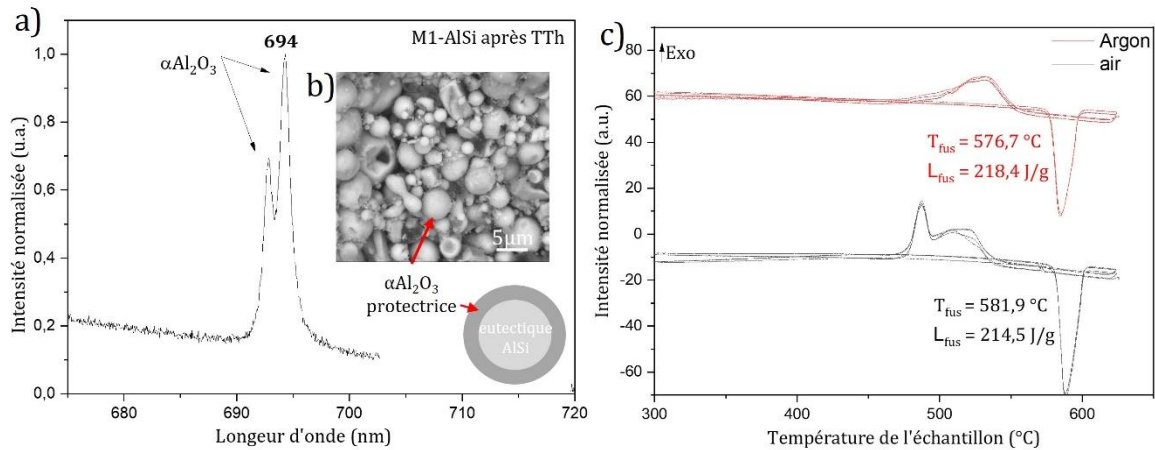


FIGURE 5. a) Spectre de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) détectée en fluorescence en périphérie de particules d'Al-Si, b) image MEB en coupe transverse de la pastille du mélange M1 et de l'Al-Si et c) Les thermogrammes obtenus en DSC des MCCP M1 – Al-Si sous air synthétique et sous argon (trois répétitions par échantillon).

Les essais réalisés sous air montrent une température de fusion légèrement plus élevée (+ 5,2 °C) au-delà de l'incertitude de la machine (± 1 °C) ainsi qu'une enthalpie de fusion proche de celle sous argon (- 4 J/g). En revanche, la présence de plusieurs pics de recristallisation sous air, correspondant à des signaux exothermiques, suggère l'existence de phénomènes spécifiques qui devront être approfondis dans la suite des travaux. Les résultats confirment la conservation des caractéristiques de fusion et de solidification du matériau après trois cycles. L'impression 3D sera facilitée par l'intégration de ce MCP microencapsulé : les particules d'Al-Si oxydées peuvent se loger dans les espaces inter-particulaires de la matrice assurant une bonne compatibilité chimique entre les deux composants lors de l'impression. Néanmoins, la consolidation de la matrice céramique reste un verrou majeur pour assurer la stabilité mécanique et la durabilité du MCCP. La deuxième partie s'intéresse donc à la consolidation de la matrice céramique par des essais d'hydratation.

B. Caractérisations mécaniques

Au regard des résultats obtenus sur les premières pastilles de MCCP M1 – Al-Si, l'objectif de cette étude est de qualifier le taux d'hydratation optimal du ciment d'aluminate de calcium (SECAR 71) présent dans le mélange M1, afin de garantir la stabilité mécanique des pastilles. Ainsi, uniquement les pastilles composées exclusivement par le mélange M1 ont été analysées. D'après le tableau 1, les pastilles impaires ont subi un traitement thermique (en plus de l'étape d'hydratation à 80 °C), permettant à la fois d'éliminer l'excès d'eau et de favoriser la formation d'alumine α , conformément aux réactions détaillées par la suite (Equations 1 à 5). Pour cela un test de compression (Fig.6) a été conduit sur chacune des pastilles afin d'identifier les paramètres clés (temps d'hydratation, traitement thermique).

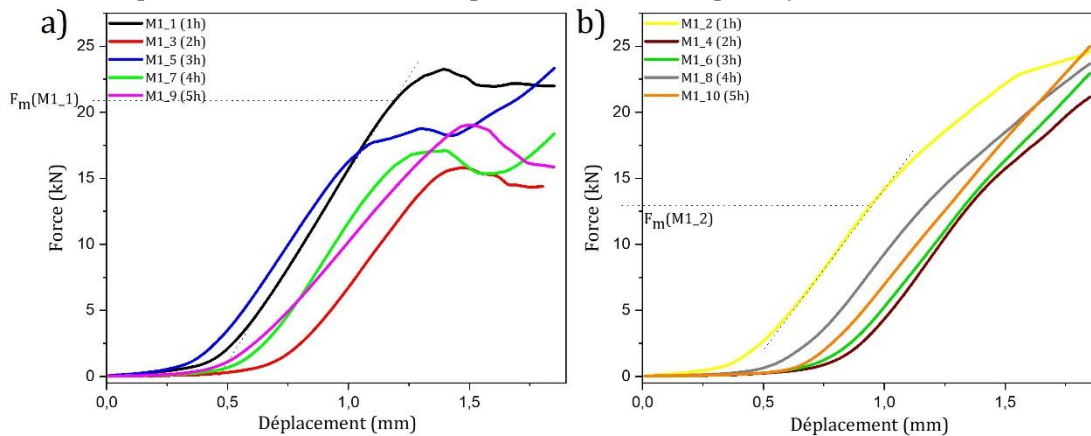


FIGURE 6. Courbes de compression et détermination de la force maximale de compression (F_m) des différentes pastilles du mélange M1 après différents temps d'hydratation (a) avec traitement thermique et (b) sans traitement thermique.

L'analyse des courbes de compression montre que les pastilles avec traitement thermique (Fig. 6 a) présentent une phase initiale linéaire suivie d'un plateau, tandis que les courbes des pastilles non traitées (Fig. 6 b) ne montrent qu'une phase linéaire, ponctuée de ruptures de pente. La force maximale de compression (F_m) a été déterminée graphiquement pour chacune des courbes. Les valeurs moyennes de F_m obtenues sont respectivement de 17,024 kN pour les pastilles impaires (avec traitement thermique) et de 16,376 kN pour les pastilles paires (sans traitement thermique) (Tableau 2).

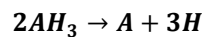
Ces valeurs ont été déterminées conformément à la norme NF EN 826, en considérant la partie linéaire des courbes et en définissant F_m au point de rupture de pente, comme illustré en Fig. 6 a et b. Néanmoins, l'allure des courbes des pastilles paires suggère une résistance à la compression plus élevée, aucune d'entre elles ne présentant de plateau caractéristique d'une rupture franche. Le traitement thermique semble ainsi conférer un caractère plus fragile aux pastilles vu que la déshydratation peut induire une augmentation de la porosité du matériau ou l'initiation de fissures suite à des variations volumiques et/ou microstructuraux. Le temps d'immersion joue également un rôle prépondérant dans la résistance mécanique des pastilles. En effet, pour les pastilles impaires, un temps d'hydratation plus court (1 h) conduit à une résistance mécanique plus élevée que celle obtenue pour des temps d'immersion plus longs. En revanche, pour les pastilles paires, au vu de l'allure des courbes de compression, il est difficile d'établir une relation claire entre le temps d'hydratation et la résistance mécanique des pastilles. Des essais complémentaires seront donc menés pour mieux appréhender la variabilité des résultats en fonction des conditions de mise en forme du matériau céramique.

TABLEAU 2. Caractéristiques des différentes pastilles avec les valeurs de F_m et de contrainte.

Nom	Diamètre (mm)	Temps d'immersion (heures)	Traitement thermique	Force maximale (kN)	Contrainte calculée (MPa)
M1_1	10,01	1	Oui	20,89	265,44
M1_2	10,01	1	-	13,84	175,86
M1_3	10,00	2	Oui	14,97	190,60
M1_4	10,02	2	-	14,81	187,81
M1_5	9,99	3	Oui	16,32	208,20
M1_6	10,00	3	-	17,64	224,59
M1_7	9,99	4	Oui	14,49	184,86
M1_8	10,01	4	-	14,53	184,63
M1_9	10,00	5	Oui	18,45	234,91
M1_10	10,00	5	-	22,11	281,51

Les équations d'hydratation et de déshydratation attendues du ciment sont détaillées ci-dessous (Eqs 1-5) (Engbert et al., 2020). On pose comme nomenclature : CA (CaAl_2O_4) le ciment, H (H_2O), AH_3 (l'hydroxyde d'alumine appelé gibbsite), A (l'alumine alpha Al_2O_3) et le C_3AH_6 (un hydrate cubique, la katoïte). Dans un premier temps, on retrouve l'hydratation du CA en deux hydrates métastables CAH_{10} et C_2AH_8 (Eq 1 & 2). Dans un second temps, on retrouve la conversion de ces hydrates vers deux formes plus stables C_3AH_6 et $2\text{C}_3\text{AH}_6$ respectivement (Eq 3 & 4). Enfin, la formation de l'alumine se produit par la déshydroxylation de la gibbsite à haute température (Eq 5). Le traitement thermique est donc une étape clé dans la formation de l'alumine alpha et la rigidification de la matrice céramique. Cependant, d'après les résultats obtenus en compression, le traitement affecte la résistance mécanique des pastilles. L'optimisation des étapes d'hydratation du ciment et du traitement thermique sera donc à mener pour consolider la matrice céramique en vue d'intégrer un MCP.



**Equation 4****Equation 5**

V. PERSPECTIVES

La poursuite de cette étude portera tout d'abord sur l'identification des produits issus de l'hydratation du ciment pour identifier les paramètres optimaux de temps d'immersion et de traitement thermique. Dans un second temps, l'étude se poursuivra sur l'incorporation du binaire Al-Si dans le mélange M1 (MCCP M1-Al-Si) tout en conservant les propriétés de résistance mécanique des pastilles consolidées du mélange M1. De plus, les propriétés thermiques du MCCP M1-Al-Si composite seront analysées (DSC) afin de caractériser les transitions de phase du MCP (températures et enthalpies de transitions de phases). Ces résultats seront complétés par un cyclage thermique permettant d'évaluer la stabilité chimique et thermomécanique du composite à long terme et la conservation de la capacité de stockage.

REFERENCES

- ADEME (2017), La chaleur fatale (No. ISBN : 979-1-02970-895-4), n.d. . Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).
- Bates, B.L., Zhang, Y., Dryepondt, S. & Pint, B.A., 2014. Creep behavior of pack cementation aluminide coatings on Grade 91 ferritic-martensitic alloy. *Surf. Coat. Technol.* 240, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.008>
- Bilans électriques nationaux et régionaux | RTE, 2025.
- Chang, Y., Yao, X., Chen, Y., Huang, L. & Zou, D., 2023. Review on ceramic-based composite phase change materials: Preparation, characterization and application. *Compos. Part B Eng.* 254, 110584. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110584>
- Costa, S.C. & Kenisarin, M., 2022. A review of metallic materials for latent heat thermal energy storage: Thermophysical properties, applications, and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 154, 111812. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111812>
- Engbert, A., Gruber, S. & Plank, J., 2020. The effect of alginates on the hydration of calcium aluminate cement. *Carbohydr. Polym.* 236, 116038. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116038>
- Fraunhofer ISI (2024): Direct electrification of industrial process heat. An assessment of technologies, potentials and future prospects for the EU. Study on behalf of Agora Industry, n.d.
- Fukahori, R., Nomura, T., Zhu, C., Sheng, N., Okinaka, N. & Akiyama, T., 2016. Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials. *Appl. Energy* 163, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.164>
- GSR 2025 | RENEWABLES IN INDUSTRY [WWW Document], n.d. URL <https://www.ren21.net/gsr-2025/sectors/industry/> (accessed 1.12.26).
- Kauko, H., Savault, A., Vasta, S., Zondag, H.A., Beck, A., Drexler-Schmid, G., Garcia Polanco, N.R., Ma, Z. & Roskilly, T., 2022. Industrial thermal energy storage. Supporting the transition to decarbonise industry.
- Lao, X., Xu, X., Jiang, W., Liang, J. & Liu, J., 2019. Effect of excess MgO on microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage. *Ceram. Int.* 45, 22264–22272. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.252>
- Liu, M., Omar, E.S., Qi, J., Haseli, P., Ibrahim, J., Sergeev, D., Müller, M., Bruno, F. & Majewski, P., 2021. Review and characterisation of high-temperature phase change material candidates between 500 C and 700°C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 150, 111528. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111528>
- Liu, Yixian, Liu, Yongchang, Akhtar, S., Wang, P., He, Z., Jiao, X., Ge, S., Yuan, G., Zhang, Y., Li, X. & Xiong, S., 2025. Thermal conductivity of binary Al alloys with different alloying elements. *J. Alloys Compd.* 1010, 177257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177257>
- Plan de Transition Sectoriel de l'industrie de l'acier en France, ADEME (2024) <https://bibliothèque.ademe.fr>
- R. Bradshaw et al., 2001. Corrosion of Alloys and Metals by Molten Nitrates (No. SAND--2000-8727, 1545803, 174044). <https://doi.org/10.2172/1545803>
- Tyagi, V.V., Chopra, K., Sharma, R.K., Pandey, A.K., Tyagi, S.K., Ahmad, M.S., Sari, A. & Kothari, R., 2022. A comprehensive review on phase change materials for heat storage applications: Development, characterization, thermal and chemical stability. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 234, 111392. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111392>
- Zhang, S., Yao, Y., Jin, Y., Shang, Z. & Yan, Y., 2022. Heat transfer characteristics of ceramic foam/molten salt composite phase change material (CPCM) for medium-temperature thermal energy storage. *Int. J. Heat Mass Transf.* 196, 123262. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123262>

Remerciements

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