



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme Master

Filière génie mécanique

Option : installation énergétique et turbomachine

Par: Terrah Si Abderrahim

Thème

Amélioration de la conductivité thermique des huiles caloporteurs
.Par injection des nanomatériaux

Encadré par : Mr. omarketfi

Année universitaire : 2022-2023

Remerciement

En préambule à ce mémoire je remercie le dieu qui m'aide et je donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je souhaitant adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire. Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif du département de génie mécanique pour la richesse et la qualité de leurs enseignements et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée .

Je tenon à remercier sincèrement Monsieur Ketfi qui, en tant qu'encadreur de mémoire, a toujours montré l'écoute et la disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu nous consacrer pour que ce mémoire aurait le jour

je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin,j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire. Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Ce modeste travail est dédié :

Aux êtres les plus chers de ma vie, mon père et ma mère qui ont été les bougies allumant mon chemin vers la réussite; qui m'ont tout donnés, leurs amours, leurs sacrifices pour que je puisse suivre mes études dans des bonnes conditions et qui ne cessent pas de m'encourager et de veiller pour mon bien .

A mon frère

A mes sœurs

A tous les enseignants de Génie mécanique

A toutes la promo de Génie mécanique Option énergétique de l'année d'étude 2022 /2023

A tous ceux qui sèment le bonheur dans mon chemin.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre 1: le transfert de chaleur

1) Introduction.....	3
2) Définition de la chaleur	4
3) Définition	4
1) Champ de température.....	4
2) gradient de température.....	4
3) Flux de chaleur.....	4
4) Formulation d'un problème de transfert de chaleur.....	5
5) Importance des transferts thermiques	6
6) Modes de transfert thermique.....	6
1) Conduction	7
2) Convection.....	8
types de la convection.....	9
a) convection naturelle	9
b) convection forcée :	10
3) rayonnement.....	11
7) Définitions préliminaires.....	12
8) Les échangeurs de chaleur	13
1) Définition	13
2) Le principe de fonctionnement.....	13
3) la nature et évolution des fluide.....	13
4) les principes technologies utilisées.....	14
5) Structure de l'échangeur	15
6) Matériaux applicables aux échangeurs de chaleur.....	15

7) Classification des échangeurs de chaleur.....	16
8) Processus de transfert.....	16
9) Configurations géométriques	16
1) Échangeurs tubulaires.....	17
2) l'échangeur thermique à plaque :.....	18
3) Échangeur à tube et calandre.....	
a) Échangeur 1-2	19
b) Échangeur 2-4	20

Chapitre 2: les fluides caloporteurs

1) Introduction	19
2) Définition des fluides caloporteurs.....	19
3) Comment fonctionne un fluide caloporteur et quel est son rôle.....	20
4) Les différentes formes du fluide caloporteur.	21
1) Les liquides	21
2) Les gaz	22
3) Eau	24
4) Fluides organiques	25
4.1) Huiles minérales	25
4.2) Les huiles synthétiques.....	25
4.3) Fluides halogénés	26
5) Sels fondus	27
6) Les métaux liquides	28
5) Gamme d'utilisation des fluide caloporteurs	29
1) Les chaudières	29
2) Les pompes à chaleur	29
3) Le chauffe-eau solaire	30
6) Critères de choix des fluides caloporteurs	30
1) Critères liés au domaine d'utilisation du fluide	30
2) Critères liés à l'exploitation de l'installation	31

3) Critères technico-économiques liés à l'installation recevant les fluides caloporteurs.....	31
4) Critère de dimensionnement	31
5) Critères énergétiques	32
7) applications des huiles thermique (cylindro-parabolique)	33
1) définition des huiles thermiques	33
2) types d'huiles	33
3) domaines d'application de l'huile thermique	33
4) applications des huiles thermique (cylindro-parabolique)	34
Conclusion	36

Chapitre 3 : Injection des nanomatériaux pour l'amélioration des performances des fluids caloporteurs

1) Introduction	37
2) Synthés bibliographique	37
3-1) Les nanoparticules métalliques	38
3-1-1) Les nanoparticules de cuivre	38
3-1-2) Les nanoparticules d'Or et d'Argent	39
3-2) Les nanoparticules d'oxyde métallique	40
3-2-1) Les nanoparticules d'oxyde d'Aluminium	40
3-2-2) Les nanoparticules d'oxyde de cuivre	42
3-2-3) Nanoparticules de dioxyde de Titane	42
3.3) Les nanoparticules non métallique.....	45
3-3-1) Les nanotubes de carbone	45
La structure de nanotube de carbone.....	45
Propriété thermique des nanotubes de carbone	46
4-1) Phase MAX	49
4-2) Propriétés	49
4-3) APPLICATIONS	50
4-3-1) Applications existantes	50

4-3-2) Applications potentielles	51
5-1) Phase maxene	51
5-2) Propriétés	51
5-3) Applications potentielles	52
a) Batteries lithium-ion	52
b) Batteries sodium-ion	52
c) Super-condensateurs	53
6) la recherche bibliographique des phases Max et Maxene	54
6-1) Origines des phases Max	54
6-2) Synthèse des phases MAX	55
6-2-1) Description thermodynamique	55
6-2-1-1) Système Ti-Al-C	55
6-2-1-2) Système Zr-Al-C	55
6-2-1-3) Système Hf-Al-C	56
6-2-1-4) Stabilité des phases MAX	56
6-2-2) Méthodes de synthèse	57
6-2-2-1) Poudres et massifs.....	57
a) Premières synthèses	58
b) Frittage naturel	58
c) Four à arc	59
d) Spark Plasma Sintering	59
6-2-2-2) synthèse par voie liquide	60
a) Principe de la voie PDC	60
b) Vers la synthèse des phases MAX.....	61
6-3) Nouvelles phases lamellaires : les phases MXènes	61
a) Synthèse à partir des phases MAX	62
7) Conclusion	62

Chapitre 4 : simulation ,résultats et discussion

1) Introduction	64
2) Etapes de simulation	64
1) Application sur un mélange d'eau.....	64
2) Application sur un mélange d'eau +Al ₂ O ₃	67
Conclusion générale	71
Bibliographie	72

Liste des figures

Chapitre 1:

Figure 1.1 : Isotherme et gradient thermique	2
Figure 1.2 : système et bilan énergétique	3
Figure 1.3 : Schéma du transfert de chaleur conductif	5
Figure 1.4 : Schéma du transfert de chaleur convectif.....	8
Figure 1.5 : Schéma du transfert de chaleur radiatif.....	8
Figure I.6 : Structure générale d'un échangeur de chaleur	11
Figure I.7 : Principe de l'échangeur tubulaire	13
Figure I.8 : Différents types d'échangeurs tubulaires	14
Figure I.9 : Composition d'un échangeur à plaques.....	15
Figure I.10 : Principe d'un échangeur de chaleur 1-2.....	15
Figure I.11 : Principe d'un échangeur de chaleur 2-4.....	16

Chapitre 2 :

Figure 2.1: Concentrateurs Cylindro-Parabolique	35
Fig. 2.2: Schéma de principe d'un concentrateur cylindro-parabolique.....	35

Chapitre 3

Figure 3-1 : Différentes structures de nanotubes identifiées.....	45
Figure 3-2: Représentation graphique d'un nanotube de carbones multi-feuillets (MWNT).....	46
Figure 3-3 : Image TEM (Microscope électronique à transmission) de nanotubes mono feuillet (barre d'échelle 10nm).....	46
Figure 3-4 : Explication schématisée de la création d'un réseau de ponts thermiques.....	47

Chapitre 4:

Figure 4.1: Shéma descriptif du tube en aluminium simulé	64
Figure 4.2: Présentation du calcul g'itérations	65
Figure 4.3 :Evolution de la temperature du fluide etde le long du tube	65
Figure 4.4: Evolution de la temperature des parois du tube le long de sa longueur	66
Figure 4.5: Evolution de la temperature du fluide le long du tube	66
Figure 4.6: Présentation du calcul d'itérations	67
Figure 4.7: Evolution de la température des parois du tube le long de sa longueur	67
Figure 4.8: Evolution de la temperature du fluide le long du tube	68
Figure 4.9: comparaison des résultats des deux fluides eau et eau+AL ₂ O ₃	69

Listes des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1.1 : Quelques matériaux et ces valeurs de la conductivité thermique6

Chapitre 3:

Tableau 3-1 : valeurs maximales de la conductivité thermique des nano-fluides pour les nanoparticules métalliques obtenues par différents auteurs.....40

Tableau 3-2 : Résultats donnant les valeurs maximales des conductivités thermiques obtenues pour différents nano-fluides avec des nanoparticules d'oxydes métalliques et différents fluides de base44.

Tableau 3-3 : Valeurs mesurées de la conductivité thermique des nanofluides avec des nanotubes de carbone pour différents fluides de base et pour différentes valeurs de la fraction volumique en nanotubes.....48

NOMENCLATURE

T: Température(K)

grad (T) : Gradient de temperature (k/m)

n:Vecteur unitaire de la normale(m)

$\partial T/\partial n$: Dérivée de la température le longe de la normale .

Q :La Quantité de chaleur (w)

T : Temps (S)

Φ :Densité de flux de chaleur (W/m²)

ϕ : Flux de chaleur (w)

ϕ_{st} : Flux de chaleur stocké (W)

ϕ_g : Flux de chaleur généré (W)

ϕ_e : Flux de chaleur entrant (W)

ϕ_s : Flux de chaleur sortant (W)

λ : Conductivité thermique du milieu (W m⁻¹ °C⁻¹)

x: Variable d'espace dans la direction du flux (m)

S :Aire de la section de passage du flux de chaleur (m²)

H : Coefficient de transfert de chaleur par convection (W m⁻² °C⁻¹)

T_p :Température de surface du solide (°C)

T_∞: Température du fluide loin de la surface du solide (°C)

σ : Constante de Stefan (5,67.10⁻⁸ W m⁻² K⁻⁴)

ϵ_p : Facteur d'émission de la surface

C_p : Chaleur spécifique de fluide (Kj/Kg°C) .(

ρ : Masse volumique de fluide (kg/m³)

Q_v : Débit volumique du fluide (m^3 /h).

ΔT : Ecart de température entre l'entrée et la sortie de dispositif de Chauffe ($^{\circ}C$).

h : Enthalpie massique de changement de phase. ($J/k.mol$)

ΔX : Variation de titre massique de vapeur entre l'entrée et la sortie de dispositif de chauffage.(m)

H_{fc} :Coefficient d'échange associé

H_p :Coefficient d'échange de produit ou de fluide à chauffer

R :Résistance thermique ($m^2.k/w$)

$A_{éch}$:La surface d'échange (m^2)

Q :La puissance thermique (w)

ΔT_{LM} :L'écart de température moyen des deux fluids (k)

C :Coefficient de performance (kwh)

P_r : La puissance thermique fournie au produit (w)

P_p : La puissance de pompage (w)

ملخص

لقد رأينا في هذه الأطروحة أنه كلما زادت الموصلية الحرارية كلما المواد تسمح بمرور الحرارة و الطاقة تكون عالية. و لهذا قام الباحثون و العلماء بتطوير سوائل نقل الحرارة و هيا أنواع سائلة و غازات و دمجها مع سوائل النانو مثل دمج الماء و النحاس (cu+eau) أو الفضة مع الماء (Ar+eau)..... إلج. للحصول على موصلية حرارية عالية في درجة حرارة كبيرة.

Abstract

We have seen in this thesis that the greater the thermal conductivity, the greater the materials allow the passage of heat and energy, and for this, researchers and scientists have developed heat transfer fluids, which are liquid types. and gases, and combined them with nano-fluids, like combining water with copper (Cu+water) or silver with water (water+Ar)...etc. to achieve high thermal conductivity

Résumé :

Nous avons vu dans ce mémoire que plus la conductivité thermique est grande, plus les matériaux permettent le passage de la chaleur et l'énergie est grande, et pour cela , les chercheur et les scientifiques ont développé des fluides caloporteur , qui sont du types liquides et gaz , et les a combinés avec des nano-fluides , comme combiner l'eau avec du cuivre (Cu+eau) ou de l'argent avec de l'eau (eau+Ar) ...etc. afin d'obtenir une conductivité thermique élevé.

Introduction générale:

L'énergie correspond à un transfert ou échange par interaction d'un système avec son environnement. Ce système subit alors une transformation. On distingue habituellement deux types d'énergie:

- i) le travail noté W qui peut prendre diverses formes selon l'origine physique du transfert en jeu (électrique, magnétique, mécanique....)
- ii) la chaleur notée Q .

La thermodynamique classique (ou phénoménologique) ne s'intéresse généralement qu'aux états d'équilibre et aux variations entre ces états, grâce à l'utilisation de fonctions d'état, qui sur un plan mathématique sont des différentielles totales exactes. On pourrait d'ailleurs plus logiquement appeler cette discipline la thermostatique. Le formalisme généralement utilisé nécessite ainsi seulement la connaissance des états initiaux et finaux sans pour autant examiner en détail le processus de transfert d'énergie, ni les modes d'interaction. L'étude complète et générale des mécanismes de transfert d'énergie nécessite d'aborder le formalisme de la thermodynamique hors équilibre (formalisme d'Onsager par exemple et théories de Prigogine). Dans le cadre de cet ouvrage, nous nous limiterons de façon modeste, parmi les transferts énergétiques, à l'étude des transferts de chaleur ou transferts thermiques, selon un point de vue macroscopique.

La conductivité thermique d'un matériau désigne son pouvoir à laisser passer la chaleur ou au contraire ; à l'isoler. plus la conductivité est élevée plus le matériau laisse passer la chaleur. A l'inverse plus la conductivité est faible plus le matériau est isolant.

Par définition, un transfert de chaleur ou transfert thermique entre deux corps est une interaction énergétique qui résulte d'une différence de température entre eux. On distingue habituellement trois modes de transfert de chaleur :

- 1) La conduction thermique ou diffusion thermique .
- .2)Le rayonnement thermique
- 3) La convection

Le document s'articule ainsi:

Dans le première chapitre nous avons vu les modes de transfert de chaleur (conduction , convection, rayonnement) et les types de les échangeurs de chaleurs.

Dans le chapitre deuxième nous avons vu Les différentes formes du fluide caloporteur.

Dans le chapitre troisième nous avons vu la thèse de bibliographique des nano-matériaux, et les phases max et mxene .

Dans le quatrième chapitre nous avons vu la simulation réalisée par ANSYS d'un tube de l'aluminium .

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

Introduction

Les phénomènes de transfert d'énergie, en particulier la transmission de chaleur, sont omniprésents dans notre vie quotidienne et les exemples sont nombreux : les fours industriels, les moteurs thermiques, générateurs de vapeur, les installations de chauffage et de climatisation, les échangeurs, etc. Une connaissance fine de ces processus et de leurs régimes à une importance déterminante pour l'étude et le fonctionnement de ces dispositifs, aussi bien que pour des raisons économiques et environnementales. Le transfert de chaleur s'effectue habituellement par trois mécanismes ou modes de base : La conduction, la convection et le rayonnement. Le premier phénomène qui fera l'objet de ce chapitre a lieu dans les solides ou les fluides au repos. La convection se rencontre spécialement dans les fluides ou plus particulièrement entre un solide et un fluide en mouvement. L'apport de chaleur par rayonnement peut avoir lieu entre deux corps de températures différentes séparés par le vide ou un milieu transparent sous forme d'ondes électromagnétiques, il est d'autant plus important que la température est élevée. En particulier, le rayonnement peut se propager dans le vide alors que la conduction et la convection nécessite un milieu pour se réaliser. Dans la plupart des phénomènes étudiés, les trois modes coexistent simultanément. Dans ce chapitre, l'étudiant trouvera une technique analytique cohérente pour résoudre efficacement les problèmes de conduction. Notre objectif dans un premier lieu est de trouver l'équation différentielle générale qui gouverne ce phénomène. Nous allons le faire en effectuant un bilan thermique sur un volume élémentaire à travers lequel la chaleur est transférée. Cela, nous permettra ensuite d'examiner deux types de problèmes : les problèmes de conduction thermique en régime permanent sans génération interne de chaleur dans laquelle divers cas pratiques seront étudiés. La discussion est cependant limitée aux géométries dans lesquelles la température est fonction d'une seule variable spatiale. Les exemples les plus simples d'un tel système sont la paroi plane, tube cylindrique creux et la sphère creuse. En ce qui concerne le deuxième type de problème, les mêmes géométries seront discutées. **[1]**

Comme nous l'avons déjà mentionné, on peut définir le transfert thermique entre deux corps comme étant le transfert de l'énergie qui résulte d'une différence de température entre deux Corp.

La thermodynamique permet de prédire la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec le monde extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre .la thermodynamique ou (thermocinétique) se propose de décrire quantitativement (dans l'espace et dans grandeurs caractéristiques d'un système notamment la température entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final .

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

2) Définition de la chaleur :

La chaleur c'est une forme d'énergie, elle est causée par l'agitation, au sein de la matière, des molécules et des atomes. Donc " l'énergie thermique" ou bien la chaleur est l'énergie associée au mouvement désordonné des particules contenues dans une substance. L'unité de la chaleur est le joule.[2]

3) Définitions :

Le transfert de chaleur est un processus d'une grande importance dans le domaine de l'industrie et des technologies .est basé sur la température et ici nous verrons quelques définitions sur ils. [3]

1) Champ de température:

Les transferts d'énergie sont déterminés à partir de l'évolution dans l'espace et dans le temps de la température : $T = f(x,y,z,t)$. La valeur instantanée de la température en tout point de l'espace est un scalaire appelé champ de température. Nous distinguerons deux cas:

- Champ de température indépendant du temps : le régime est dit permanent ou stationnaire.
- Evolution du champ de température avec le temps : le régime est dit variable ou transitoire.

2) Gradient de température:

Si l'on réunit tous les points de l'espace qui ont la même température, on obtient une surface dite surface isotherme. La variation de température par unité de longueur est maximale le long de la normale à la surface isotherme. Cette variation est caractérisée par le gradient de température est donné par l'équation (1.1).

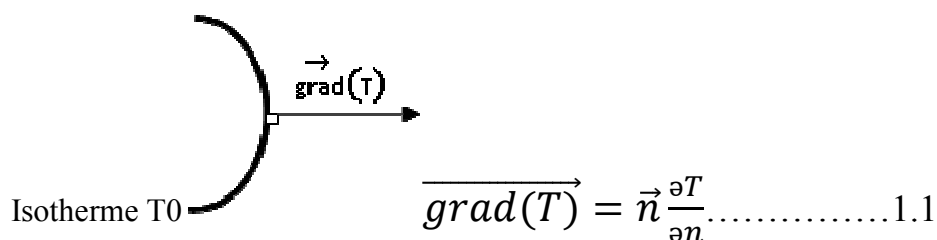


Figure 1.1: Isotherme et gradient thermique

Avec : n vecteur unitaire de la normale

$\partial T / \partial n$: dérivée de la température le long de la normale .

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

3) Flux de chaleur :

La chaleur s'écoule sous l'influence d'un gradient de température des hautes vers les basses températures. La quantité de chaleur transmise par unité de temps et par unité d'aire de la surface isotherme est appelée densité de flux de chaleur est donné par l'équation (1.2).

$$\Phi = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \dots\dots\dots 1.2$$

Où S est l'aire de la surface (m2.)

On appelle flux de chaleur la quantité de chaleur transmise sur la surface S par unité de temps :

$$\varphi = \frac{dQ}{dt} \dots\dots\dots 1.3$$

4) Formulation d'un problème de transfert de chaleur

Il faut tout d'abord définir un système (S) par ses limites dans l'espace et il faut ensuite établir l'inventaire des différents flux de chaleur qui influent sur l'état du système et qui peuvent être ce qui n'appelle bilan énergétique .

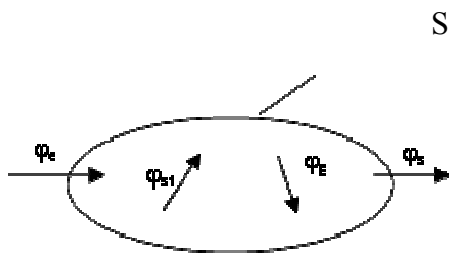


Figure1.2 : système et bilan énergétique

On applique alors le premier principe de la thermodynamique pour établir le bilan d'énergie du système (S)

$$\varphi_e + \varphi_g = \varphi_s + \varphi_{st} \dots\dots\dots 1.4$$

5) Importance des transferts thermiques :

- Le transfert thermique intervient dès qu'il existe une différence de température dans un système : il est difficile de trouver une activité humaine où n'intervient pas un échange de chaleur.[5]

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

- Exemples d'application: chauffage centrale, production de vapeur, refroidissement moteur thermique, mise en température d'un réacteur, matie de la température au cours d'une réaction, hauts-fourneaux (élaboration d'aciers, verres), isolation de bâtiments, refroidissement de composants électriques ou électroniques, bio -thermie, géothermie, etc, etc..

6) Modes de transfert thermique :

Pendant longtemps, le problème des transferts d'énergie, notamment de chaleur, Indispensable pour l'étude et l'exploitation d'équipements tels que Générateurs de vapeur, fours, échangeurs, évaporateurs, condenseurs, etc., mais Également utilisé dans les opérations de transformation chimique .

En effet, dans certains systèmes réaction, qui est le taux d'échange de chaleur et non le taux de réaction chimique ceci détermine le coût de l'opération (dans le cas de réactions fortement endothermiques ou exothermiques).

Aujourd'hui, du fait de l'augmentation relative des prix de revient de l'énergie, nous cherchons à obtenir le maximum d'efficacité de l'installation Consommation d'énergie minimale.

Les problèmes de transfert de chaleur sont nombreux, et on peut essayer de les différencier par les objectifs poursuivis dont les principaux sont:

- L'augmentation de l'énergie transmise ou absorbée par une surface,
- L'obtention du meilleur rendement d'une source de chaleur ,
- La réduction ou l'augmentation du passage d'un débit de chaleur d'un milieu à un autre.

L'énergie potentielle provoquant le transfert et le transfert d'énergie thermique est température .Si deux points matériels placés dans un milieu isolant sont situés à même température, nous pouvons être sûrs qu'il n'y a pas d'échange de chaleur global entre ces deux points d'équilibre thermique (qui est bien l'équilibre thermique car chaque point matériel émet une énergie thermique nette de même module mais de signe opposé). Le

transfert de chaleur se produit au sein d'une phase ou plus généralement entre deux phases Les 3 modes suivants : **[4]**

-Par conduction .

-Par rayonnement .

- Et par convection.

6.1) Conduction :

La conduction thermique (ou diffusion thermique) est un mode de transfert thermique provoqué par une différence de température entre deux régions d'un même milieu ou entre deux milieux en contact ,et se réalisant sans déplacement global de matière (à l'échelle

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

macroscopique) par opposition à la convection qui est un autre mode de transfert thermique . elle peut s'interpréter comme la transmission de proche en proche de l'agitation thermique : un atome (ou une molécule cède une partie de son énergie cinétique à l'atome voisin [6]

La conduction thermique est un processus de transport de l'énergie interne lié à l'agitation moléculaire et du à une hétérogénéité du milieu à l'échelle macroscopique .c'est un phénomène irréversible analogie au phénomène de diffusion. [7]

Dans les fluide (liquide ou gaz) ce transport d'énergie résulte au niveau microscopique de l'anisotropie de la fonction de distribution des vitesses .dans les solides la conduction thermique est assurée conjointement par les électrons de conduction et par les vibrations du réseau cristallin (phonons) [8]

Ou bien c'est le transfert de chaleur au sein d'un milieu opaque, sans déplacement de matière, sous l'influence d'une différence de température. La propagation de la chaleur par conduction à l'intérieur d'un corps s'effectue selon deux mécanismes distincts : une transmission par les vibrations des atomes ou molécules et une transmission par les électrons libres(figure 1.3)

La théorie de la conduction repose sur l'hypothèse de Fourier : la densité de flux est proportionnelle au gradient de température :[loi de Fourier].

$$\phi = -\lambda S \overrightarrow{\text{grad}}(T) \dots\dots\dots 1.5$$

Ou sous forme algébrique

$$\phi = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \dots\dots\dots 1.6$$

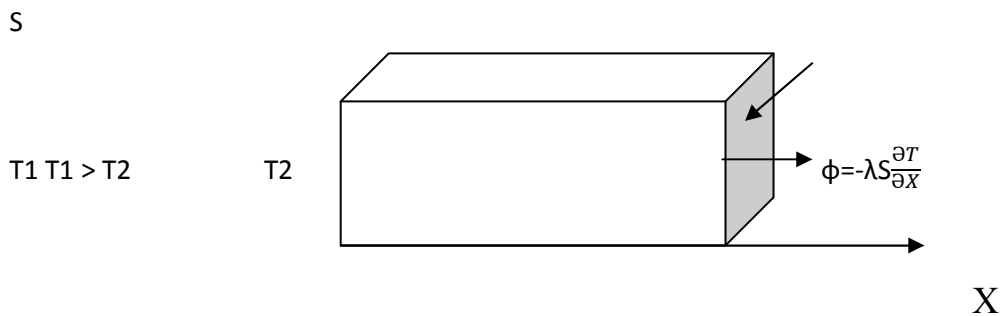


Figure 1.3 : Schéma du transfert de chaleur conductif

Tableau 1:Quelques matériaux et ces valeurs de la conductivité thermique

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

Matériau	λ (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	Matériau	λ (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)
Argent	419	Plâtre	0,48
Cuivre	386	Amiante	0,16
Aluminium	204	Bois(feuilleux- résineux)	0,12-0,23
Acier	45	Liège	0,044-0,049
doux	15	Laine de roche	0,038-0,041
Acier	1,88	Laine	0,035-0,051
inox	1,4	de verre	0,036-0,047
Glace	1,1	Polystyrène expansé	0,030-0,045
Béton	1,0	Polyuréthane(mousse)	0,028
Brique terre	0,60	Polystyrène	0,026
cuite		extrudé	
Verre		Air	
Eau			

6.2) Convection :

1) Définition :

La convection est le mouvement interne d'un fluide sous l'effet de la différence de température, de salinité ou d'une autre caractéristique entre deux endroits [9]. Elle peut être induite naturellement ou forcée. Il faut la différencier de l'advection, qui est la quantité d'énergie, de salinité ou d'une autre caractéristique du fluide transportée par un agent externe comme le vent ou le courant[10]

Le processus de convection implique le mouvement des propriétés d'un fluide de ses particules à la suite de mouvements internes verticaux ou horizontaux .mouvement du fluide .Ce transfert implique la transmission de chaleur entre un fluide en mouvement et une surface en mouvement , ou le mouvement de toute la population de molécules d'un fluide d'un endroit à un autre à l'intérieur d'un fluide .L'un des trois mécanismes d'échange de chaleur entre deux systèmes, avec le transfert radiatif et la conduction thermique , est la convection, qui diffère des deux derniers par le mode de transmission .De plus, elle a pour effet d'accélérer l'homogénéisation de la composition chimique du fluide par rapport à la diffusion chimique seule.[11]

Ce phénomène physique très courant se produit dans de nombreux systèmes (casserole, circuits de chauffages, atmosphère, manteau terrestre, étoiles). Lors du processus de convection, un accroissement de vitesse du fluide favorise aussi les possibilités de transformation d'un écoulement laminaire en

écoulement turbulent, générant alors une convection turbulente qui accélère considérablement les échanges de propriétés entre couches voisines du fluide et en particulier la diffusion de la chaleur au sein de celui-ci

Un exemple de convection est le chauffage de l'eau dans une casserole. Les groupes de particules fluides en contact avec le fond de la cocotte sont chauffés (par conduction). Ils se dilatent, deviennent moins denses (voir masse volumique), et se déplacent spontanément vers le haut en raison de la quantité prédominante de pression d'Archimède agissant sur eux par

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

rapport à leur poids. Les groupes de particules à la surface de la cocotte se refroidissent au contact de l'air ambiant, se resserrent et se densifient puis plongent. La convection crée un transfert thermique plus efficace que la conduction thermique ou la transmission radiative.

2) Types de la convection:

A) convection naturelle :

La convection naturelle est un phénomène de mécanique des fluides qui se produit lorsqu'un gradient provoque un mouvement dans le fluide. Le gradient peut impliquer plusieurs tailles intenses comme la température ("convection thermique"), la concentration de la solution ("convection solutale"), ou la tension superficielle ("convection thermo-capillaire"). Étant donné que la masse volumétrique dépend de la température (et, le cas échéant, de la concentration), un changement de température ou de concentration provoque des différences de masse volumétrique dans le fluide, ce qui entraîne des variations latérales de la poussée d'Archimède qui provoquent le mouvement. Ces mouvements sont appelés mouvements de convection. Ils sont à l'origine de plusieurs phénomènes géologiques (resurgissements magmatiques), météorologiques (orages) et océanographiques, comme les courants marins.

Tout simplement c'est Le mouvement du fluide est causé par un champ de forces intérieur (gravité, gradient de densité, gradient de température) [12]

b) convection forcée :

Convection forcée par circulation artificielle de liquides (pompes, turbines, ventilateurs). Plus de transmission Plus rapide que la convection naturelle. Voilà quelque

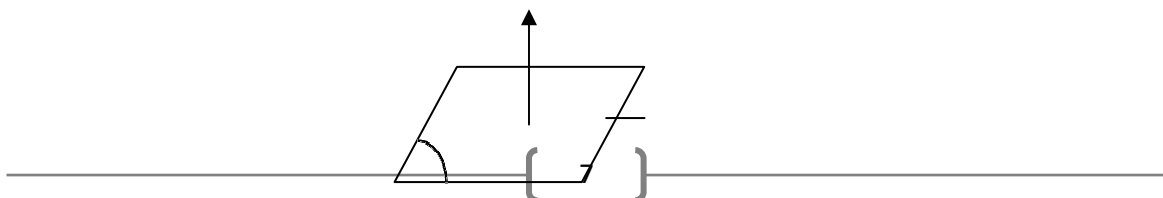
Exemple de convection forcée sur l'appareil : chauffage central avec accélérateur, avec radiateur électrique ventilateur, chauffe-eau solaire à circulation forcée, Four à convection.

Le corps humain a son propre système Convection forcée, circulation sanguine. Dans un environnement de microgravité tel que l'espace, Puis qu'il y a poussée, il n'y a pas de convection naturelle. (figure 1.4)

par Archimède a propos des volumes avec des densités différentes

tout simplement Le fluide est mis en mouvement par l'action d'un champ de forces externes (pompe, ventilateur, etc.).

φ



CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

T_p

S

Figure 1.4 : Schéma du transfert de chaleur convectif

$$\phi = hS(T_\infty - T_p) \dots\dots\dots 1.7$$

6.3) Rayonnement :

C'est un transfert d'énergie électromagnétique entre deux surfaces (même dans le vide). Dans les problèmes de conduction, on prend en compte le rayonnement entre un solide et le milieu environnant.[13]

C'est un mode d'échange de chaleur (d'énergie) sous forme d'ondes électromagnétiques selon la loi de Planck ($E=h.v$,) tels que: v est la fréquence d'onde associée et $h=6,62.10^{-34}J.s$ est la constante de Planck). Donc, il ne nécessite aucun support matériel, il est analogue à la propagation de la lumière.[14]

Le rayonnement thermique est important dans de nombreuses installations d'ingénierie, en particulier les dispositifs fonctionnant à des températures trop élevées : les échangeurs de chaleur, les chambres de combustion, les fours, etc. Une évaluation approfondie des échanges énergétiques radiatifs, s'avère nécessaire pour la conception et le fonctionnement aussi bien que pour des raisons de sécurité et de fiabilité de ces installations .

A l'inverse de des deux modes de transfert de chaleur conduction et convection, le rayonnement ne nécessite pas la présence d'un milieu matériel intermédiaire (solide ou fluide) pour en avoir lieu.

Ce phénomène ne saurait être attribué uniquement à un transfert convectif entre le four et notre corps, car on conçoit que les masses d'air ambiant échauffée au voisinage de l'ouverture du four mettent un certains temps à parcourir la distance nous séparant de celle-ci.

Le rayonnement thermique a pour origine le mouvement des charges électriques présentes dans la matière et il est d'autant plus important que la température est élevée. (Figure 1.5)

ϕT_∞

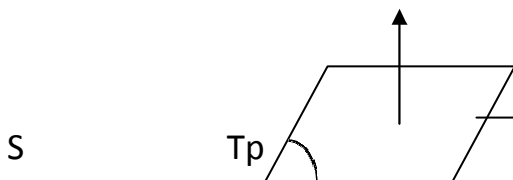


Figure 1.5: Schéma du transfert de chaleur radiatif

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

$$\varphi = \sigma \epsilon p S (T_p^4 - T_\infty^4) \dots \dots \dots 1.8$$

7) Définitions préliminaires:

Les grandeurs physiques seront désignées selon la composition spectrale ou la distribution spatiale du rayonnement :

- **Grandeur totale:** elle est relative à l'ensemble du spectre ;
- **Grandeur monochromatique:** elle concerne seulement un intervalle spectral étroit ($d\lambda$), autour d'une longueur d'onde (λ)
- **Grandeur hémisphérique:** elle est relative à l'ensemble des directions de l'espace;
- **Grandeur directionnelle:** elle caractérise une direction donnée de la propagation .
- **Emetteur:** s'il envoi un rayonnement lié à sa température (sauf s'il est parfaitement transparent)
- **Récepteur:** s'il reçoit des rayonnements émis ou réfléchis et diffusés par les corps qui l'entourent.
- **Corps opaque:** c'est un corps qui ne transmet aucun rayonnement à travers lui-même, il stoppe la propagation de tout rayonnement dès sa surface, il se réchauffe par l'absorption du rayonnement;
- **Corps transparent:** c'est un corps qui transmet tout le rayonnement incident;

- **Corps noir:** est celui qui absorbe toutes les radiations qu'il reçoit , il est caractérisé par un pouvoir absorbant ($\alpha\lambda T=1$)
- **Corps gris:** est celui dont le pouvoir absorbant ($\alpha\lambda T$) est indépendant de la longueur d'onde (λ), il est caractérisé par ($\alpha\lambda T=\alpha T$)
- **Angle solide:** l'angle solide élémentaire ($d\Omega$) sous lequel est vu, d'un point (O), le contour d'une petite surface.

8) définition les échangeurs de chaleur:

Un échangeur de chaleur est un dispositif destiné à transférer un flux de chaleur d'un fluide chaud à un fluide froid (entre deux fluides ou plus), les deux fluides ne doivent pas être mis en contact (à travers une paroi bien adapté ou bien dimensionné). l'échangeur est un élément essentielle des système de chauffage et de climatisation ,réfrigération . [15]

Les flux de chaleurs transférées vont aussi dépendre:

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

- des températures d'entrée.
- des caractéristiques thermiques des fluides (chaleurs spécifiques, conductivités thermiques.(...
- des coefficients d'échange par convection.

8.1) Le principe de fonctionnement :

Pour fonctionner l'échangeur thermique dispose de réseaux parallèle à travers lesquels circulent les fluides à des températures différentes .ces derniers sont séparés par une paroi aux capacités conductrices optimales .C'est l'écart de température entre deux fluides qui permet l'échange de chaleur .en effet le plus chaud va naturellement se diriger vers le plus froid , le réchauffant immédiatement tout en perdant des calories .ainsi lorsqu'il entre chaud dans l'échangeur thermique ,le fluide primaire va réchauffer le fluide secondaire qui est froid il sort alors refroidi ; tandis que le second fluide est réchauffé.[17]

8.2)) la nature et évolution des fluides :

Les fluides peuvent être de nature différente selon l'échangeur thermique utilisé on trouve ainsi des échangeurs dont les fluides sont[17] :

- De l'eau
- Un liquide caloporteur
- De l'air
- De l'huile
- De la vapeur d'eau

Ces fluides peuvent évoluer différemment d'un échangeur thermique à l'autre .ainsi ils peuvent circuler:

- A contre-courant , lorsqu'ils se déplacent dans un sens opposé l'un par rapport à l'autre
- A courants parallèles ou à co-courant ; lorsqu'ils évoluent tous deux dans le même sens
- A courants croisés dès qu'il se déplacent à la fois à contrecourant et à co-courant

L'évolution à co-courant est peu prisée car les deux autres possibilités sont plus efficaces

8.3)) Principales technologies utilisées:

Le fonctionnement d'un échangeur thermique se fait grâce à deux dispositions:[17]

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

- Les plaques
- Les tubes

Il en existe d'autre , comme les échangeur thermique à ailettes ;à bloc ou encore à spirale .cependant pour les système de chauffage ou d'eau chaude des logement ce sont surtout ceux à plaque et ceux munis de tubes qui sont principalement employés.

De plus les échangeurs thermique ne fonctionnent pas tous avec la même nature de fluide .ils peuvent donc être de type:

- Eau/eau
- Vapeur d'eau/eau
- Huile/eau
- Eau /air
- Huile /air
- Air /air

8.4) structure de l'échangeur :

Le schéma ci-dessous (Figure I.6) présente la structure de base d'un échangeur de chaleur à plaques. La réalisation finale est spécifique à chaque application.

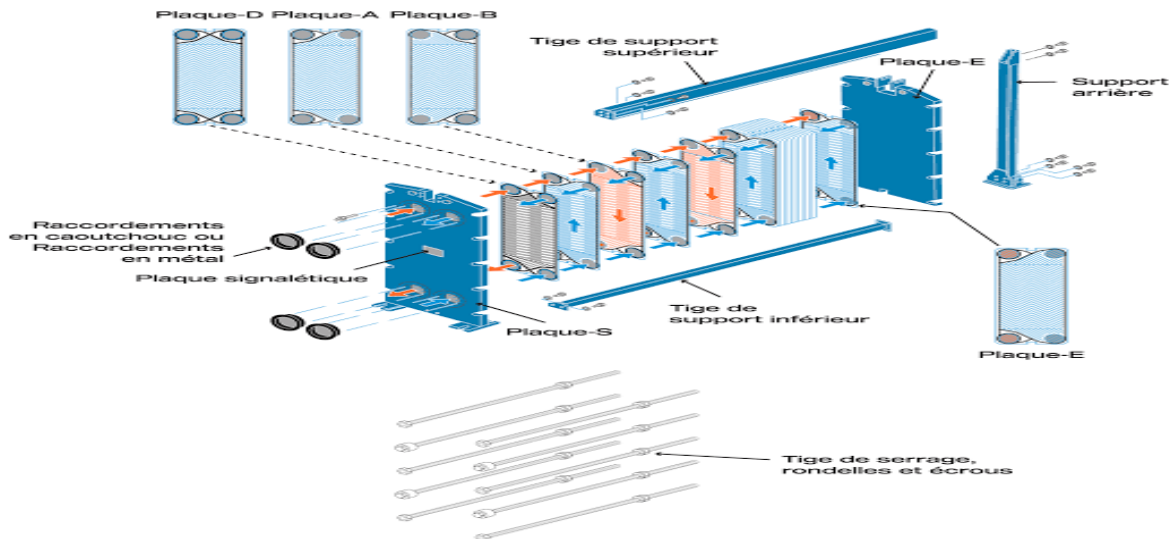


Figure I.6 : Structure générale d'un échangeur de chaleur[50]

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

8.5) Matériaux applicables aux échangeurs de chaleur :

Les échangeurs de chaleur sont fabriqués en utilisant de nombreuses matières. Le choix de matériaux pour les différentes pièces de l'échangeur, dépend surtout des conditions de service (température, pression, degré de corrosivité du milieu)

La température de service des échangeurs de chaleur se trouve couramment dans les limites d'utilisation des aciers au carbone (de -30° à 475°C (

Les matériaux employés pour la réalisation des tubes sont le plus souvent métalliques (acier, laiton).[16]

Pour que l'échangeur de chaleur fonctionne bien la capacité conductrice d'un matériau est primordiale. En effet plus le matériaux sera conducteur plus l'échange de chaleur sera optimal et efficace . parmi les matériaux les plus utilisé on : [17]

- * le cuivre
- * L'inox
- * l'aluminium
- * l'acier

8.6) Classification des échangeurs de chaleur:

Les échangeurs de chaleurs peuvent être classés selon plusieurs critères:

- 1- Processus de transfert : contact direct ou contact indirect.
- 2- Géométrie de construction: tubes, plaques et surfaces à ailettes.
- 3- Mécanismes de transfert de chaleur : une ou deux phases.
- 4- Types d'écoulement : courants parallèles, contre-courant ou écoulements croisés.
- 5- Cout et efficacité énergétique

8.6.1) Processus de transfert:

- **Échangeurs avec contact direct :**

C'est le type le plus simple implique un un conteneur ou un pipeline dans lequel les deux fluide sont combinés directement et atteignent .une température d'équilibre.

- **Échangeurs avec contact indirect:**

Les deux fluides s'écoulent dans les espaces séparés par une paroi.

8.6.2) Configurations géométriques :

1) Echangeur tubulaires:

Pendant que l' autre fluide circule à l'intérieur du tube central , l' autre circule dans l' espace annulaire entre les deux tubes. Il existe deux modes de fonctionnement distincts pour cette configuration : les deux fluides peuvent s'écouler soit dans le même sens , soit dans le sens opposé .La première personne est un échangeur parallèle (co-courant).Dans le deuxième cas, c'est un échangeur contre-courant. Ce type d' échangeur est fréquent dans l' industrie du froid , notamment pour les condenseurs à eau et dans les groupes produisant de l'eau glacée.

L'échangeur thermique tubulaire ou multitubulaire se compose de nombreux tubes qui sont placés dans une calandre très résistant à la pression , il est cependant assez encombrant et ne convient pas forcément aux installation domestique.

C'est pour ces raisons qu'il est utilisé dans les installations puissantes par exemple c'est généralement ce type d'échangeur qui est employé dans les tours de refroidissement des centrales nucléaires en France.

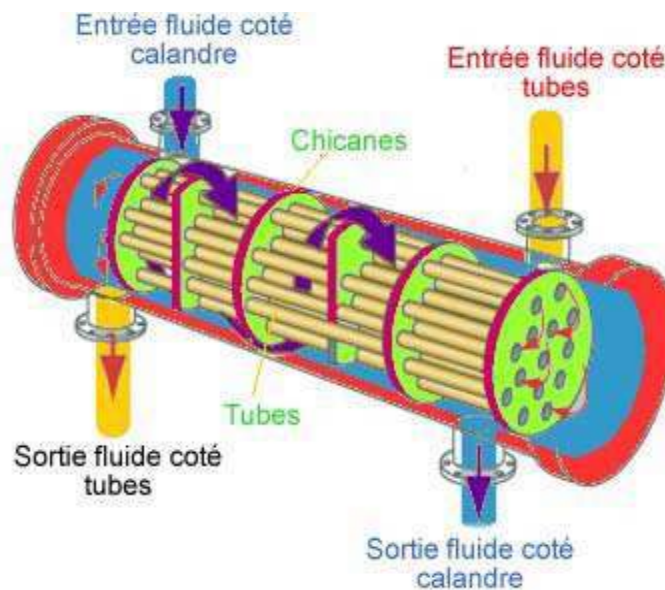


Figure I.7 : Principe de l'échangeur tubulaire

On peut distinguer trois catégories suivant le nombre de tubes, et leur arrangement, toujours réalisés pour avoir la meilleure efficacité possible pour une utilisation donnée:

- **Échangeur monotube:** (figure I.3 a), dans lequel le tube est placé à l'intérieur d'un réservoir et possède, généralement la forme d'un serpent.
- **Échangeur coaxial:** (figure I.3 b), dans lequel les tubes sont le plus souvent cintrés. En général, le fluide chaud ou le fluide à haute pression s'écoule dans le tube intérieur.
- **Échangeur multitubulaire:** existant sous quatre formes:

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

- **Échangeur à tubes séparés** : (figure I.3 c) : à l'intérieur d'un tube de diamètre suffisant, se trouvent placés plusieurs tubes de petit diamètre maintenus écartés par des entretoises. L'échangeur peut être soit rectiligne, soit enroulé.
- **Échangeur à tubes rapprochés** : (figure I.3 d) : pour maintenir les tubes et obtenir un passage suffisant pour le fluide extérieur au tube, on place un ruban enroulé en spirale autour de certains d'entre eux. Les tubes s'appuient les uns sur les autres par l'intermédiaire des rubans.
- **Échangeur à tubes ailettes** : (figure I.3 e) : ces tubes permettent d'améliorer le coefficient d'échange thermique.
- **Échangeur à tubes et calandre** : (figure I.3 f) : c'est l'échangeur le plus répandu actuellement.

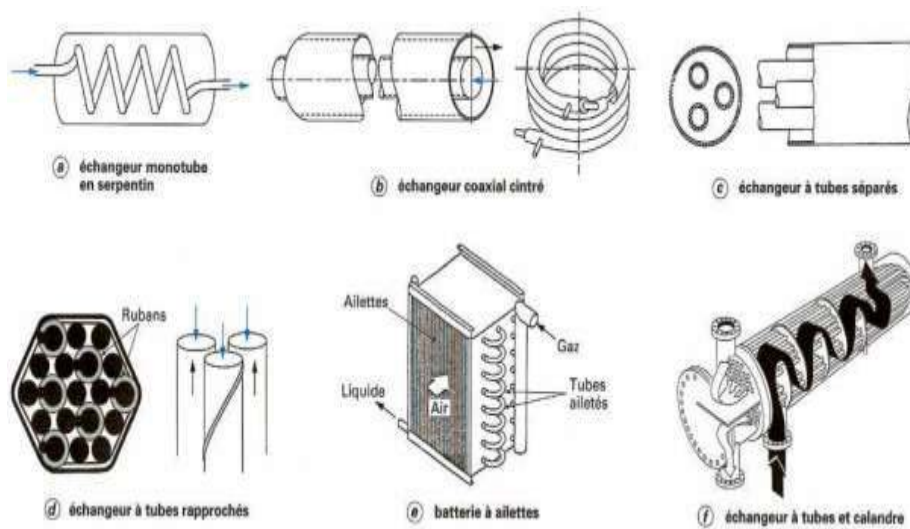


Figure I.8 : Différents types d'échangeurs tubulaires [18]

2) l'échangeur thermique à plaque:

Dans le cas de l'échangeur thermique à plaques, les fluides se déplacent de chaque côté des plaques, qui sont généralement ondulées. Ce type d'échangeur est employé car il est très performant. On le trouve dans les climatisations, les réfrigérateurs ou bien dans la chaudière pour la production d'eau chaude sanitaire.

Les plaques utilisées dans ce dispositif peuvent être :

- Les plaques** : sont serrées entre un bâti fixe et un bâti mobile. Elles sont positionnées et guidées par deux barres support inférieure et supérieure.
- Les bâtis** : maintiennent les plaques serrées au moyen de tirants. Les deux barres guides sont elles-mêmes supportées par un pied support.

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

c) **Un joint** : par plaque assure l'étanchéité de l'échangeur ainsi que la répartition des fluides dans les canaux formés par les deux plaques

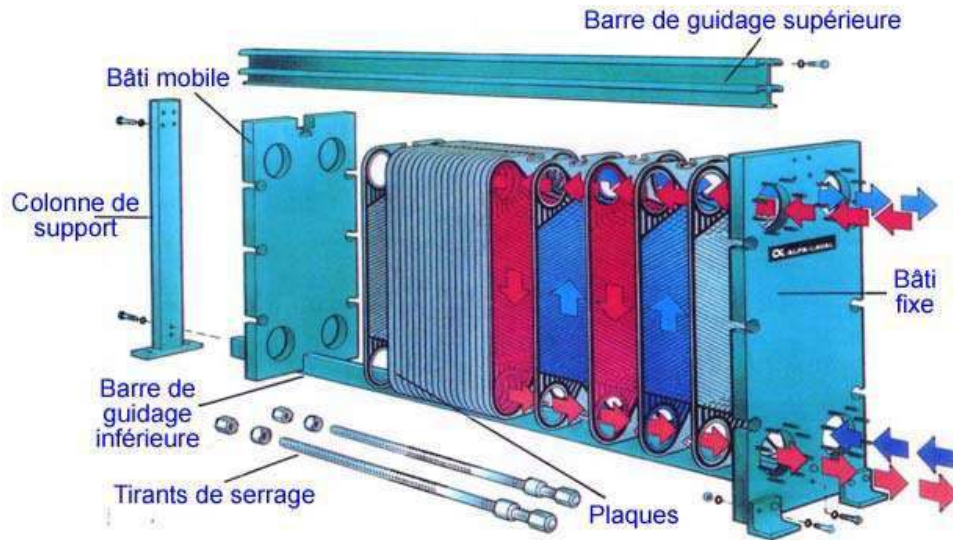


Figure I.9 : Composition d'un échangeur à plaques

3) échangeurs à tubes et calandre

a) échangeur 1-2

Ce type est le plus simple échangeur à faisceau: le fluide qui circule dans la calandre effectue un seul passage tandis que le fluide côté tubes effectue 2 (ou $2n$) passes. Pour l'échangeur présenté dans la figure (9) le fluide effectue une seule passe côté calandre et dans les tubes.

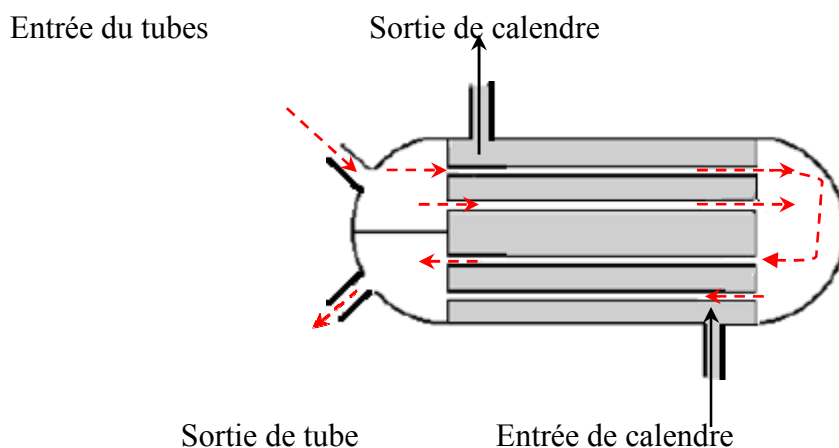


Figure I .10 : Principe d'un échangeur de chaleur 1-2.

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

b)Échangeur 2-4:

Lorsque l'échangeur 1-2 ne permet pas d'obtenir une efficacité supérieure à 0.75, on essaie à se rapprocher plus de l'échangeur à contre-courant en effectuant 2 (ou plus) passes en calandre. L'échangeur 2-4 comporte une chicane longitudinale de sorte que le fluide en calandre effectue 2 passes. Le fluide dans le tube effectue 4 (ou $4n$) passes.

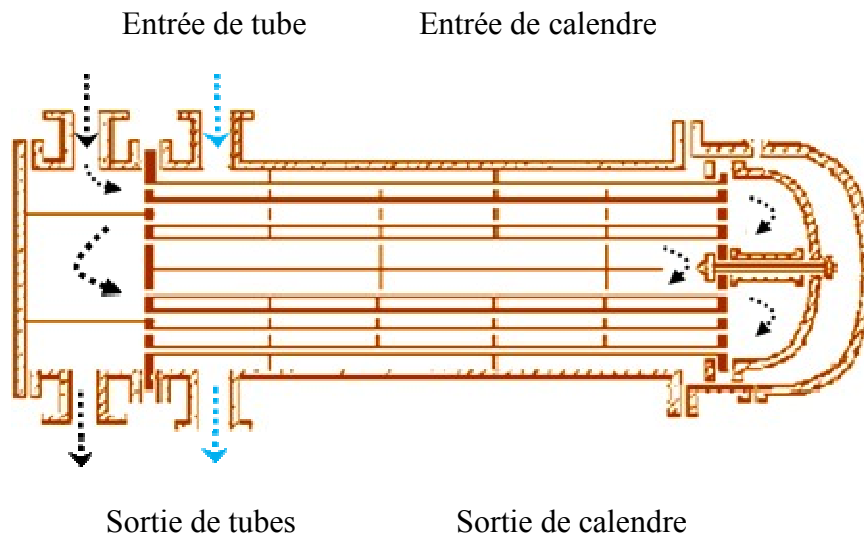


Figure I.11 : Principe d'un échangeur de chaleur 2-4.

8.6.3) Mécanismes de transfert de chaleur :

Les trois modes de transfert de chaleur (conduction ,convection, rayonnement) sont couplés dans la plupart des application (chambre de combustion, récupération sur les fumées ,etc...) il y a souvent un mode de transfert prédominant .Pour tout échangeur avec transfert de chaleur à travers une paroi , la conduction intervient.

8.6.4) Types d'écoulement :

➤ Ecoulement des deux fluides parallèles et de même sens (ou à co-courant):

Il s'agit d'échangeur dits à co-courant où la température de fluide froide ne peut pas être supérieure à la température de sortie du fluide chaud. Les températures des fluides évoluent pendant leur traversée longitudinale de l'échangeur , à moins que l'un des fluides ne subisse un changement de phase ,auquel cas sa température reste constant .

➤ Ecoulement des deux fluides parallèle et de sens contraire (ou à contre-courant) :

Il s'agit d'échangeur à contre-courant où la température de sortie du fluide froid peut dépasser la température de sortie du fluide chaud. Cette disposition est l'une des plus favorables pour l'échange thermique .

CHAPITRE 1: LE TRANSFERT DE CHALEUR

L'arrangement à contre-courant est le plus efficace dans les arrangement des écoulement ,il produit le plus grand changement de température pour chaque fluide comparé avec un autre arrangement à deux fluides .

➤ **Ecoulement des deux fluides croisés avec ou sans brassage :**

Les deux fluides s'écoulent perpendiculairement l'un à autre .Le fluide non brassé est canalisé : c'est celui dont la veine est divisée entre plusieurs canaux parallèle distincts et de faible section .l'autre fluide circule librement entre les veines et peut être considéré comme partiellement brassé du fait des tourbillons générés par les tubes. Le brassage a pour effet d'homogénéiser les température dans les sections droites de la veine fluide . San cela les températures varient non seulement avec la direction de l'écoulement mais aussi dans la section de veine.

CHAPITRE 2 :
LES FLUIDES CALOPORTEURS

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

1) Introduction:

Les liquides ont été très tôt utilisés pour leurs propriétés d'absorption et de restitution de la chaleur. Ce principe de la bouillotte a été appliqué aux habitations tout d'abord par une installation dite de chauffage central. Les fabricants ont plus récemment cherché à conjuguer la légèreté des installations électriques de chauffage et le confort apporté par ce dernier. Les chauffages à liquide caloporteur sont au cœur de cette démarche.

Dans un circuit de chauffage courant, le fluide caloporteur est simplement de l'eau qui est chauffée dans la chaudière destinée à céder sa chaleur en se diffusant dans des radiateurs.

On utilise de l'eau glycolée (eau+antigel) comme fluide caloporteur dans les installations de géothermie dans le circuit primaire enterré (capteur géothermique) et dans le circuit secondaire (plancher chauffant, radiateurs)

Dans le cas de transport de froid on parle de fluide frigoporteur.

Les principaux fluides caloporteurs sont les gaz sous forme d'azote, d'hélium, d'air, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau surchauffée caractérisée par un médiocre pouvoir caloporteur et caloporteur mais valorisables pour des usages à très haute température. Pour des procédés industriels fonctionnant jusqu'à des températures de 350°C, les fluides organiques sous forme d'huile minérale ou synthétique peuvent trouver de larges applications. Les fluides halogénés de type PFC ou HFE trouvent des usages où leur rigidité diélectrique et leur volatilité s'appliquent à des procédés de refroidissement divers. Les usages à plus haute température imposent des fluides caloporteurs de type sel fondus voire métaux liquides dont la mise en œuvre reste délicate malgré des propriétés physiques particulièrement favorables.

2) Définition des fluides caloporteurs:

Un fluide caloporteur est un fluide (gaz ou liquide) qui par ses propriétés physiques permet de transporter d'un point à un autre. Dans une installation de chauffage courante, l'eau assure la fonction de fluide caloporteur en transportant via un circuit de tubulures la chaleur de la chambre de combustion de la chaudière aux radiateurs disséminés dans l'habitation. D'autres systèmes de chauffage notamment certains radiateurs électriques ou système solaire, utilisant des fluides caloporteurs différents choisis pour leurs propriétés physico-chimiques et leur rendement. Un bon fluide caloporteur est peu corrosif, résistant aux températures élevées comme au gel, peu visqueux et possède une grosse capacité d'assimilation des calories. L'huile constitue un fluide caloporteur couramment utilisé celle-ci offre une forte résistance aux températures élevées et s'avère très peu corrosive. Sa capacité calorifique moyenne et sa viscosité la cantonnent néanmoins.

Un fluide caloporteur est un fluide chargé de transporter la chaleur entre plusieurs sources de température. Le terme « caloporteur » est synonyme de "caloriporteur".

Ces fluides interviennent dans les échangeurs de chaleur, par exemple les systèmes de refroidissement des moteurs thermiques (tel un moteur de voiture), les réfrigérateurs, les

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

chaudières, les climatiseurs, les capteurs solaires thermiques, les radiateurs des circuits électriques (cas des transformateurs électriques de forte puissance) ou électroniques, les centrales électriques thermiques au charbon, au fioul, au gaz ou nucléaires, les échangeurs de chaleur d'eaux usées.

Chaque fluide caloporteur est choisi en fonction de ses propriétés physicochimiques, telles la viscosité, la capacité thermique volumique, la chaleur latente de vaporisation (ou de liquéfaction) en cas de changement de phase, la conductivité thermique, ses propriétés anticorrosives, sa tenue aux conditions climatiques ou aux rayonnements neutroniques. Son coût et son innocuité pour l'environnement sont également pris en compte.

Les processus de production nécessitent le chauffage d'un produit à des températures exigées par le procédé, pour cela, deux modes de Les processus de production nécessitent le chauffage d'un produit chauffage peuvent être identifiés:

- Le produit est chauffé directement par des gaz de combustion, par des résistances électriques, ou chauffage par rayonnement (brûleurs).
- Le produit est chauffé indirectement, dans ce cas la chaleur soit obtenue par combustion soit dans une chaudière ou des fours (boucles de chauffage), le fluide circulant dans la circuit ou la boucle peut alors jouer plusieurs rôles. Lorsque ce fluide effectue un, simple transport de chaleur, on le dit fluide caloporteur. [19]

3) Comment fonctionne un fluide caloporteur et quel est son rôle ?

Le terme fluide caloporteur, parfois appelé caloripporteur, désigne un fluide qui a pour propriété de transporter la chaleur. Dans le cas ou de transport de froid, on parle alors de fluide frigoporteur. C'est ainsi que le fluide caloporteur est utilisé l'hiver pour alimenter votre système de chauffage ou l'été pour votre système de climatisation! [20]

Ces fluides sont employés dans divers systèmes qui sont basés sur un procédé d'échanges thermiques. Les réfrigérateurs, les capteurs solaires thermiques ou encore les centrales nucléaires mettent en pratique des fluides différents qui jouent pourtant un rôle similaire. Assurer le transport des calories d'un point A à un point B.

Mais alors comment est-ce que ça fonctionne ? Prenons l'exemple le plus courant : l'eau. En entrant "froide" dans le circuit de chauffage, l'eau est chauffée au sein de la chaudière. Elle circule ensuite à travers tout le réseau de chauffage en transportant, avec elle, la chaleur emmagasinée qu'elle transmet aux radiateurs et autres émetteurs.

Ce principe est décliné pour une multitude d'usages qui emploient, selon les besoins, différents fluides caloporteurs. Ces derniers peuvent être liquides (eau, huiles, métaux liquides...) ou gazeux

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

Pour connaître la capacité d'un fluide à transporter la chaleur, on prend par ailleurs sa conductivité thermique $[\lambda]$ en compte. Soit sa capacité à diffuser de la chaleur dans le cas où il ferait 1° Kelvin et selon une certaine surface. Elle se calcule ainsi $[\lambda=(W\ m^{-1}\ K^{-1})]$

- W pour l'unité de puissance watt.
- m pour mètre, ici noté m^{-1} pour le rapport épaisseur/surface, soit m/m^2 .
- K pour la température Kelvin, unité utilisée dans le système international d'unités.

Pour information, dans le cadre de l'eau, celle-ci est de 0,611. À titre indicatif, plus cette valeur est faible, plus le matériau est isolant. L'eau a donc une bonne conductivité thermique.

4) Les différentes formes du fluide caloporteur:

Les fluides caloporteurs se présentent sous différentes formes : liquide ou gazeuse. En industrie, il peut même s'agir de métaux liquide ! Pour choisir le fluide le plus adapté à une installation, qu'elle soit domestique ou industrielle, plusieurs critères sont à lister.[20]

Il faut en effet prendre en compte la viscosité, les propriétés oxydantes, les capacités thermique volumique, la chaleur latente de vaporisation ainsi que la conductivité électrique du fluide.

Par ailleurs, certains fluides comme le fluide frigorigène contenu dans les pompes à chaleur, changent d'état au sein de leur système de chauffage en étant à la fois liquide et gazeux.

Les principaux fluides caloporteurs sont les gaz sous forme d'azote, d'hélium, d'air, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau caractérisé par un médiocre pouvoir calo-vecteur et caloporteur : toutefois, leur grande disponibilité pour certains et leurs applications à très haute température pour d'autres en font des fluides couramment utilisés dans les procédés industriels .

Pour des procédés industriels fonctionnant jusqu'à des températures de 350°C , Les fluides organiques sous forme d'huile minérale ou synthétique peuvent trouver de larges applications. Les fluides halogénés de type PFC ou HFE trouvent des usages où leur rigidité diélectrique et leur volatilité s'appliquent à des procédés de refroidissement ou de production en électronique.

Les usages à plus haute température imposent des fluides caloporteurs de type sels fondus voire métaux liquides dont la mise en œuvre reste délicate malgré des propriétés physiques particulièrement favorables.[19]

4.1) Les liquides :

Comme indiqué précédemment, le fluide caloporteur le plus utilisé dans les usages domestiques, mais aussi industriels, est l'eau. En effet, son coût relativement faible et ses grandes capacités calorifiques (elle peut être utilisée pour des températures dépassant les 100°C sous pression) en font un liquide idéal. De plus, celle-ci ne se décompose pas et peut être, de ce fait, constamment réutilisée.[20]

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

Possède la plus grande capacité calorifique de tous les corps et ne coûte presque rien. On l'utilise également dans les installations de chauffage central domestique ou pour refroidir les moteurs des voitures. L'huile est également utilisée dans les radiateurs électriques car elle ne présente pas de danger au contact avec la résistance électrique.

Toutefois, il est possible que l'eau ne soit pas présente sous sa forme pure mais contienne un additif afin:

- D'avoir un effet antigel, notamment si les tuyaux sont amenés à passer par l'extérieur
- De réduire la corrosion, particulièrement le tartre et l'oxydation.
- De limiter la prolifération des bactéries pour minimiser la création de boue dans les tuyaux.

De nombreux fluides organiques sont aussi utilisés lorsque l'eau est inadaptée, à cause de la présence d'électricité par exemple. Il s'agit alors le plus souvent d'huiles minérales ou synthétiques, qui sont très peu corrosives. Leur viscosité élevée les limite en revanche très souvent aux petites installations électriques.

4.2) Les gaz:

En comparaison des liquides, peuvent être envoyés sous haute pression, ce qui permet notamment de réduire la taille de l'installation. Ils sont alors utilisés principalement pour deux fonctions, soit chauffer à haute température grâce à la pression exercée, soit pour leurs qualités frigorifiques. Leur utilisation dépend alors de leur caractéristique thermodynamique

En industrie, ils y sont utilisés, le plus souvent, pour refroidir les réacteurs dans les centrales nucléaires ou les générateurs des centrales électriques. Les principaux gaz caloporteurs utilisés sont:

- L'hydrogène
- L'hélium
- Le néon
- L'argon
- L'oxygène
- L'azote
- Le krypton
- Le xénon

Les usages domestiques, quant à eux, correspondent à différents systèmes comme les réfrigérateurs ou les pompes à chaleur qui utilisent alors les gaz R32 ou R410a ainsi que R290.

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

4.2.1) Principaux gaz caloporteurs, propriétés physico-chimiques:

L'azote, l'air, l'hélium, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau surchauffée sont les principaux gaz caloporteurs. Ce sont, à l'exception de l'air, des composés simples. Par ailleurs, les gaz de combustion, lorsqu'ils sont transportés hors de la chaudière ou de four pour y céder leur chaleur sensible ou latente, jouent le rôle de fluide caloporteur contenant une forte proportion d'azote. Les principaux gaz caloporteurs sont inflammables, non dangereux pour la santé en concentration modérée et stable sur un grand domaine de température et de pression.

L'hélium : par sa masse molaire très faible, présente une masse volumique très différente des autres gaz caloporteurs (0.18 kg/m^3). il possède une grande capacité thermique massique (5 J/kg.k) soit environ six fois celle de l'air.

Le dioxyde de carbone : par opposition à l'hélium, est très dense (2 kg/m^3) il permet d'offrir une bonne capacité thermique volumique ($1500 \text{ J/m}^3.\text{k}$), à basse température son usage est limité par sa température de point triple qui se situe à $-78,9^\circ\text{C}$ à la pression atmosphérique.

L'air, par sa disponibilité, est le caloporteur le plus fréquemment utilisé malgré des caractéristiques thermique médiocres ($C_p=1 \text{ J/kg.k}$) et ($\lambda=0.024 \text{ W/m.k}$).

L'azote : est le constituant principale de l'air. De ce fait, sa disponibilité est importante et ses propriétés sont voisines de celles de l'air. Son emploi se justifie pour des applications thermiques où le fluide ne doit pas être oxydant

La vapeur d'eau surchauffée (ou vapeur sèche) : est obtenue par élévation de la température de l'eau de plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température de saturation. Elle présente une grande disponibilité mais, par contre peut s'utiliser lorsque le fluide ne doit pas être oxydant. Ce fluide (ve) reste de mise en œuvre plus complexe que l'air de par de risque de condensation sur les parois qu'il engendre et de la corrosion.

4.2.2) Principales applications des gaz comme fluide caloporteurs:

L'usage de l'air comme fluide caloporteur se trouve dans les domaines du séchage et du chauffage dans une gamme de température très large (0 à 1000°C) : il constitue sans conteste le gaz caloporteur le plus courant.

L'azote : s'utilise évidemment dans la cryogénie mais aussi dans les dispositifs de chauffage sous atmosphère neutre dans une gamme de température également très large. L'hélium et le Co_2 : trouvent des applications dans certains réacteurs nucléaires (exemple de réacteur graphite gaz).

La vapeur d'eau surchauffée : a des principaux dans le domaine du séchage de produits alimentaires, la stérilisation et les procédés de stripping

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

4.3) Eau :

L'eau peut se présenter, comme fluide caloporteur, sous ses deux phases : liquide et vapeur. Sous forme liquide, compte tenu de ses propriétés, l'eau constitue un excellent caloporteur que nous utiliserons comme fluide de référence dans les comparaisons. Son usage à l'état pur, est limité à des températures supérieures à 0.01 °C et inférieure à 300 °C, compte tenu des pressions importantes de saturation et des coûts induits pour l'installation que ces températures élevées engendrent. L'eau naturelle doit être soigneusement filtrée et purifiée pour une utilisation industrielle.

Principales propriétés physico-chimiques 4.3.1)

Parmi les caractéristiques thermodynamiques remarquables de l'eau, citons un point de triple à 0.01 °C et un point critique très élevé $T_c = 374.15$ °C et $P_c = 21.76$ Mpa. En phase liquide l'eau présente une forte conductivité thermique (supérieure à 0.6 w/m.k), une faible viscosité (0.001 pas à 20 °C) et une capacité thermique massique supérieure à celle de tous les fluides caloporteurs (4200 j/kg.k),

Pour éviter les risques d'encrassement particulaire et chimique (entartrage), ainsi que la corrosion, il faut apporter un soin très particulier au traitement et à la surveillance de la qualité de l'eau et privilégier des circuits fermés qui permettent de limiter la consommation des produits traitants (mais ne les élimine pas totalement). mais il y a des inconvénients:

- L'encrassement particulaire peut être largement réduit par une filtration appropriée .
- L'entartrage carbonaté ($CaCO_3$), sulfaté ($CaSO_4$) incrustant et dur ou siliceux (SiO_2 , SiO_3Ca , SiO_3Mg)(...,
- La corrosion résulte principalement de l'attaque de l'acier par l'oxygène et le gaz carbonique dissous.

4.3.2) Principales applications de l'eau sous forme liquide:

Suivant le niveau de température, l'eau liquide à des applications diverses:

- L'eau chaude de 25 à 100 °C et à une pression proche de la pression atmosphérique est utilisée pour le chauffage dans l'habitat et l'agroalimentaire .

- Pour les applications à températures supérieures à 100°C, l'eau est dite surchauffée : elle est utilisée sous pression et son emploi nécessite une tenue des circuits à la pression dépendante de la température maximale du fluide. Les principaux usages sont, pour des températures supérieures à 300 °C, un usage également important concerne les réseaux urbains de chauffage.

4.3.3) Principales applications de l'eau sous forme vapeur saturée :

La vapeur d'eau saturée permet de transférer la chaleur sous forme de chaleur latente, pour limiter le diamètre des tuyauteries, il est préférable d'augmenter la pression de vapeur.

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

4.4) Fluides organiques :

Les fluides caloporteurs organiques peuvent être subdivisés en trois catégories: [21]

- * Les huiles minérales ou les hydrocarbures d'origines pétrolières .
- * Les huiles synthétiques comprenant principalement les aromatiques et les silicones .
- * Les fluides halogénés de types PFC (perfluorocarbure), PFPE (perfluoropolytéther) ou plus récemment, HFE (hydrofluoréther).

4.4.1) Huiles minérales:

Les huiles minérales extraites des différentes régions du globe ont des compositions très variées. Elles peuvent être classées d'après leurs constituants principaux : on distingue en effet :

- des huiles brutes paraffiniques (chaînes carbonées saturées, linéaires ou ramifiées);
- les huiles brutes aromatiques (avec noyaux benzéniques);
- les huiles naphthéniques (de formule C_nH_{2n} , telles que les cyclopentanes ou cyclohexanes).

En réalité, les molécules des huiles minérales sont une combinaison des trois familles précédentes. Dans ce cas, on ne peut parler que d'hydrocarbures, pour lesquels le caractère paraffinique, naphthénique ou aromatique est prépondérant.

Les huiles minérales commerciales sont généralement à caractère naphthénique : une répartition moléculaire étroite, obtenue par distillation, permet d'ajuster au mieux les propriétés physiques suivant l'utilisation. Le point d'éclair des huiles minérales varie entre 200 et 270 °C. Ces fluides ne sont pratiquement pas toxiques mais non alimentaires et sont bon marché. En contrepartie, leur pression de vapeur, leur point de feu et leur stabilité thermique limitent leur utilisation au-dessous de 300 °C

4.4.2) Les huiles synthétiques:

Ces fluides sont répartis essentiellement en deux groupes:

- Les hydrocarbures aromatiques (alkylbenzène et poly phényles hydrogénés).
- Les huiles silicones.

a) Les hydrocarbures aromatique

présentent une stabilité thermique élevée, jusqu'à des températures proches de 400 °C, liée à la forte énergie de cohésion du groupement phényle. Ce type de fluide permet de couvrir un

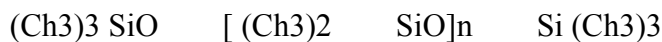
CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

large domaine d'applications compris entre -50°C et 400°C . on peut distinguer deux catégories de produits:

- Les fluides dont la température d'ébullition est inférieure à la température maximale d'utilisation nécessitent une pressurisation des circuits à haute température. S'ils permettent d'atteindre des températures élevées (supérieure à 400°C), certains d'entre eux ont un seuil de pompabilité supérieure à la température ambiante nécessitant des dispositifs de mise hors gel des installations .
- Les fluides dont la température d'ébullition est supérieure à la température d'utilisation et pour les quelles la pressurisation des circuits est inutiles (alkyle benzène, Poly phényles). Pour ces fluides, le point d'éclairie varie entre 100 et 200°C suivant la composition. De ce point de vue, ces fluides présentent plus de risques d'incendie que les huiles minérales. Quant à la toxicité, les fluides aromatiques sont plus agressifs que les huiles minérales tant par ingestion que par le contact avec la peau.

b) Les huiles silicones:

utilisées comme fluides caloporteurs sont, pour la plupart, des huiles polyméthylsioxanes linéaires de type:



La masse moléculaire moyenne ainsi que la viscosité de l'huile augmente avec le degré de polymérisation « n ». Ainsi, pour $n=9$, $M=828$, viscosité =10 cSt et pour $n=64$, $M=5000$ et viscosité = 100 cst.

Les huiles silicones présentent plusieurs intérêts : - Elles couvrent de plus grands domaines de température que les huiles minérales ou aromatiques. Ainsi, une huile polydiméthylsiloxane peut être utilisée de -40 à 400°C . - Contrairement aux huiles minérales, la variation de la viscosité des huiles silicones avec la température est faible .

Vis-à-vis des risques d'incendie, le point d'éclairie et le point de feu varient fortement avec la masse moléculaire moyenne (certains produits présentent un point d'éclairie proche de 30°C , d'autre dépassent 200°C . toutefois, au dessus de 300°C) la plupart des huiles silicones commencent à se décomposer en formant des produits volatils plus inflammables, on recommande généralement d'utiliser ces fluides jusqu'à 400°C en prévoyant des procédures de ventilation périodique.

4.4.3) Fluides halogénés:

Les besoins de l'industrie électrique pour des fluides thermiques inertes, stable, à faible tension superficielle et à constante diélectrique très élevée pour les procédés de production mais, également, pour le refroidissement des composants dissipateurs de chaleur ont amené au développement et à l'utilisation de fluides halogénés de divers types .

- Les CFC (chlorofluorocarbures) et HCFC (hydrochlorofluorocarbures.)

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

- Les fluides PFC (perfluorocarbures.)
- Les fluides dits HFE (hydrooréthers).

Le mode d'utilisation des fluides halogénés étant généralement l'évaporation à la pression ambiante pour assurer le refroidissement de l'élément dissipateur de chaleur, les températures limite d'utilisation de ces fluides sont :

- pour la température maximale, la température d'ébullition à la pression atmosphérique. Suivant les molécules retenues, cette température évolue entre valeur proche de 30 °C. Pour des usage de pression, les températures maximales sont imposées par la stabilité chimiques (120 à 150 °C suivant les fluids).

pour la température minimale, la température de seuil de pompabilité qui évolue entre -101 °C et -60 °C.

4.4.4) Domaine d'application et choix d'un fluide organique:

Par leur large domaine d'utilisation, les fluides organiques trouvent des nombreuses applications (plasturgie, centrales électriques, génie chimique, refroidissement d'équipements électrotechniques....etc.). La plupart des installations thermiques fonctionnent en circuit fermé pour éviter le vieillissement par oxydation ou les émissions de vapeurs susceptibles d'être inflammable ou d'avoir un impact environnemental néfaste. Il est clair que le choix d'un fluide pour une application donnée est le résultat d'un compromis entre de nombreux critères dont l'importance est variable suivant les marchés visés.

4.5)Sels fondus:

4.5.1)Principaux Sels fondus, propriétés physico-chimiques:

Les sels fondus les plus courants sont formés de nitrite de sodium (NaNO_2), de nitrate de sodium (NaNO_3) et de nitrate de potassium (KNO_3). Leurs principaux avantages sont de pouvoir fonctionner à la pression atmosphérique pour des températures comprises entre 150 et 550 °C. Pris séparément, ces sels ne sont liquides qu'au-dessus de 300 °C, mais on peut réaliser des eutectiques qui présentent des points de fusion sensiblement plus bas. Les mélanges les plus courants sont:

* Un mélange de 40%de nitrite de sodium, de 53% de nitrate de potassium et de 7% de nitrate de sodium. Ce mélange, que l'on désigne par HTS1 (HTS : Heat Transfert Salt), se présente sous forme de granulés blancs à l'état solide et d'un liquide jaune pâle au-dessus de son point de fusion qui se situe à 142 °C. Utilisé entre 150 et 450°C, ce mélange est parfaitement stable, de 450 à 550°C, une évolution lente se produit par pyrolyse de NaNO_2 qui donne NaNO_3 . Cette transformation génère une augmentation sensible de la température de fusion. Au-dessus de 800°C, cette réaction est suffisamment rapide pour rendre toute utilisation impossible.

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

* Un mélange de 45% de NaNO_2 et 55% de KNO_3 désigné par HTS2, il présente des propriétés au fluide HTS1. S'ils présentent comme avantage majeur par rapport aux fluides organiques d'atteindre des niveaux de température supérieures à 500°C , les sels fondus présentent aussi quelques limites qu'il est nécessaire de rappeler : -Lors de la fusion du sel, une expansion importante peut être notée, cela impose des précautions quant au démarrage des installations. -Certains gaz comme le CO_2 ou la vapeur d'eau peuvent être dissous dans ces sels et former des carbonates et des hydroxydes insolubles. - A haute température ($> 400^\circ\text{C}$), ces sels sont corrosifs et il est nécessaire d'utiliser des aciers au chrome ou des aciers austénitiques au chrome-nikel

* Les propriétés physiques de ces sels en font de bons caloporteurs du point de vue performances énergétiques. Pour le HTS1, la masse volumique élevée (200 Kg/m^3 à 150°C et 1650 Kg/m^3 à 600°C) combinée avec une capacité thermique de 1560 j/Kg.K , et un pouvoir caloporteur largement supérieur à ceux des fluides organiques et 25% inférieur à celui de l'eau. La conductivité thermique de $0,3 \text{ w/m.k}$ et une viscosité comprise entre $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 150°C et $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 500°C . Par ailleurs, ces fluides ne présentent pas de caractère toxiques ni d'inflammabilité.

4.5.2) Principales applications des sels fondus comme fluides caloporteurs :

Les applications des sels fondus sont très spécifiques, elles concernent des applications à haute température comme le stockage thermique dans les centrales solaires.

4.6) Les métaux liquides:

En milieu industriel, il est aussi possible d'utiliser des métaux liquides en guise de fluide caloporteur. Ces derniers, en comparaison de leurs congénères liquides ou gazeux, présentent l'avantage de supporter des températures particulièrement élevées, entre 200 et 700°C .

L'intérêt des métaux liquides comme fluides caloporteurs est lié à leur bonnes caractéristiques de transfert thermique et aux hautes températures permises par ces fluides. Les métaux liquides actuellement utilisés comme fluides caloporteurs sont : le mercure (Hg), le sodium (Na), les alliages sodium-potassium (Na-K), le lithium (Li), le plomb (Pb) et les alliages plomb-bismuth (Pb-Bi).

4.6.1) Propriétés physico-chimiques :

Leur domaine d'application est compris entre 200 et 700°C et leur stabilité thermique est parfaite puisque ce sont des corps simple. La faible capacité thermique massique de l'ordre de 1000 j/kg.k malgré des masses volumiques élevées génère un pouvoir caloporteur moyen inférieur de 20 à 50% de celle de l'eau. Grâce à une très bonne conductivité thermique (de l'ordre de 10 à 100 w/m.k), les métaux liquides présente un pouvoir calovecteur exceptionnel. Toutefois, du fait de viscosité élevées, leur coefficient de performance énergétique « puissance thermique transférée / puissance de pompage) reste inférieure à celui de l'eau. Les métaux liquides présentent tous des risques d'incendie, le lithium, le sodium, l'alliage

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

sodium-potassium s'enflamment spontanément à l'air et présentent donc des risques d'incendie.

4.6.2) Principales applications des applications des métaux liquides comme fluides caloporteurs :

L'utilisation de métaux liquides dans l'industrie est très limitée et reste associée à de très hauts niveaux de température. L'application la plus connue concerne l'utilisation de sodium et du plomb dans les réacteurs nucléaires à neutrons rapides et, pour les métaux tels que le potassium et le lithium, dans des caloducs pour les applications aéronautiques.

5) Gamme d'utilisation des fluides caloporteurs [

Le fluide caloporteur peut être utilisé à la fois pour sa capacité à transporter la chaleur au sein des circuits de chauffage central mais il peut aussi être employé au sein d'un appareil distinct du réseau. Tour d'horizon des différents systèmes utilisant un fluide caloporteur.

Les systèmes centraux utilisant de l'eau:

Afin de diffuser la chaleur au cœur du réseau de chauffage, les systèmes centraux utilisent de l'eau comme fluide caloporteur. Celle-ci circule alors dans les émetteurs, qu'il s'agisse de radiateurs ou planchers chauffants, permettant à l'intérieur de l'habitation de se réchauffer

5.1) Les chaudières :

Les chaudières à condensation, mais aussi au gaz, fioul ou charbon, utilisent le principe du fluide caloporteur pour fonctionner et diffuser la chaleur au sein du foyer. L'eau passe alors au travers des différents radiateurs ou du plancher chauffant.

En effet, le combustible utilisé va, dans un premier temps, réchauffer l'eau. Puis, celle-ci, en circulant, partage la chaleur emmagasinée avec les radiateurs qui eux-mêmes la transmettent au logement. L'eau peut parfois être mélangée à de l'éthylène-glycol ou méthyl glycol pour limiter le risque de gel.

En comparaison des radiateurs à fluides caloporteur, les chaudières:

- Sont moins polluantes en raison de l'utilisation de l'eau comme fluide.
- Sont éligibles aux subventions en cas de remplacement lorsqu'elles sont plus performantes énergétiquement.

5.2) Les pompes à chaleur :

Comme précédemment indiqué, les pompes à chaleur sont dotées d'un fluide caloporteur, néanmoins, ce dernier est d'origine frigorigène. Son fonctionnement diffère alors légèrement de celui utilisé pour les chaudières ou radiateurs électriques:

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

- Dans un premier temps, le fluide vient capter les calories dans l'air extérieur pour se réchauffer, passant alors de sa forme liquide à l'état gazeux.
- Puis, la pompe à chaleur le comprime grâce à un compresseur reproduisant un phénomène similaire à une pompe à vélo. Cette action a pour effet de chauffer le fluide en le faisant devenir hautement pressurisé.
- C'est à ce moment que le fluide transmet sa chaleur au réseau de chauffage pour chauffer l'intérieur de l'habitat.
- Dernière étape, le fluide retrouve son état liquide et passe par un détendeur afin d'abaisser sa pression et sa température avant de reprendre à nouveau le cours du circuit

Par ailleurs, le fluide caloporteur de la pompe à chaleur fonctionne en circuit fermé . Celui-ci ne se diffuse jamais dans les circuits du système de chauffage, comme, par exemple, les radiateurs.

De ce fait, un système de chauffage central chauffé par une pompe à chaleur est un bon exemple d'application du principe des fluides frigopORTEURS, équivalents des fluides caloporteurs pour le froid. L'usage combiné de deux fluides permettent d'exploiter les calories extérieures pour chauffer les différentes pièces de son logement.

5.3) Le chauffe-eau solaire:

Il n'y a pas que la température intérieure qui bénéficie des fluides caloporteurs ; l'eau chaude l'utilise aussi ! En effet, moins répandus que les chauffe-eaux électriques ou au gaz, les chauffe-eaux solaires fonctionnent aussi selon ce principe.

À l'aide de capteurs situés sur le toit du logement ou dans la cour, le fluide récupère l'énergie solaire puis la restitue ensuite dans le chauffe-eau. Ce dernier dépend néanmoins des conditions climatiques et de l'exposition au soleil.

6) Critères de choix des fluides caloporteurs :

Le choix de fluides caloporteurs est en fonction de plusieurs facteurs, qui nous permet de choisir le bon fluide à utiliser, les principaux facteurs sont :**[19]**

6.1) Critères liés au domaine d'utilisation du fluide:

Le premier critère de choix d'un fluide caloporteur est basé sur le domaine de température d'utilisation, c'est-à-dire la valeur minimale et maximale d'utilisation.

La température de fusion .dans de nombreux cas pratiques, l'utilisation du seuil de pompabilité est préférable lorsque ce seuil il est bien connu qu'il existe une température en dessous de laquelle il est difficile de faire fonctionner une centrifuge, qui correspond à la limite théorique de viscosité cinématique de 500 mm² / S.

- la valeur d'utilisation maximale dépende de deux paramètres distincts:

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

*la pression maximale de service du circuit contenant le fluide détermine la température de saturation maximale admissible .un fluide en ayant une faible pression de saturation il est possible d'éviter des structures coûteuse et de réduire les contraintes réglementaires liée aux appareils sous pression.

* la température seuil de décomposition ,qui est un facteur crucial pour certains fluides comme les fluide organique dont la stabilité thermique est limitée ,est quelque chose qui doit être connue afin de réduire les risques d'empiétement sur les surface conductrice prolonger la durée de conservation la vie du fluide et d'autre facteurs .réduire la probabilité d'un accident lié au développement de produits plus volatils.

6.2) Critères liés à l'exploitation de l'installation :

Ces critères correspondent aux limitations liées à l'utilisation et à l'exploitation, ces limitations sont de différents ordres .

- Tenue des performances dans le temps de l'installation : l'absence d'agressivité des fluides vis-à-vis des matériaux courants, limite les risques de corrosion des équipements et d'encrassement des surfaces d'échange .
- Les risques d'incendie sont caractérisés par le point d'éclair ou le point d'inflammabilité et par le point de feu ou de température de combustion, ces risques peuvent présenter pour les huiles synthétiques de types aromatiques.
- Les risques d'explosion sont caractérisés par les limites inférieures et supérieures
- Les risques toxiques.

6.3) Critères technico-économiques liés à l'installation recevant les fluides caloporteurs:

Les coûts associés à l'installation recevant les fluides sont de deux types:

- Les coûts d'investissement : dans le cas d'un circuit recevant un fluide caloporteur, les principaux organes de circuit sont les dispositifs de chauffe, les pompes, l'échangeur qui permet de transfert de chaleur au produit, les éléments de tuyauterie.

-Les coûts d'exploitation : ceux-ci sont essentiellement liés aux dépenses énergétiques de l'installation mais également au coût de fluide caloporteur qui peut être soit régulièrement retraité soit vidangé et renouvelé.

6.4) Critère de dimensionnement :

Les diamètres des canalisations et des tuyauteries ainsi la taille de la pompe sont déterminés par le pouvoir caloporteur du fluide. Celui est défini comme l'aptitude au transport de l'énergie thermique du fluide. La puissance thermique (Q) transportée est évaluée aisément à partir du débit volumique du fluide Q_v , comme l'expriment les relations suivantes .

- Lorsque le fluide est en simple phase et que le transfert est réalisé par chaleur sensible, la puissance thermique est donnée par:

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

$$Q = \rho Q_v C_p \Delta T \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

Le pouvoir caloporteur qui représente la puissance thermique transportée par unité de débit volumique et d'écart de température est alors égal à : ρC_p

- Lorsque le fluide est en double phase et que le transfert est réalisé par chaleur latente, la puissance thermique est donnée par :

$$Q = \rho Q_v h \Delta X \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

Le pouvoir caloporteur est donnée par : ρh

Les surfaces d'échange des échangeurs de chaleur sont déterminées par le pouvoir caloporteur de fluide, le fluide caloporteur influe sur le coefficient globale de transfert de chaleur « h » par l'intermédiaire du coefficient d'échange associé « h_{fc} » à ce fluide et de coefficient d'échange de produit ou de fluide à chauffer « h_p » ainsi qu'à d'éventuelle résistance thermique « R » :

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_{fc}} + \frac{1}{h_p} + R \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

La surface d'échange (A_{éch}) de l'échangeur est déduite de la puissance thermique « Q » et de l'écart de température moyen « ΔT_{LM} » des deux fluides :

$$A_{éch} = \frac{Q}{U_s \Delta T_{LM}} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

Seul le coefficient global de transfert (U_s) entre la paroi d'échange et le fluide caloporteur est varié suivant leurs propriétés physiques.

6.5) Critères énergétiques:

Comme nous l'avons signalé précédemment, évaluer la dépense énergétique d'un dispositif utilisant un fluide caloporteur est un exercice délicat car cette dépense doit intégrer le terme direct (puissance de pompage pour un circuit de chauffe). Nous privilégierons un critère de type coefficient de performance « C », qui s'exprime par le rapport entre la puissance thermique fournie au produit (Pr) et la puissance de pompage (Pp) nécessaire à la circulation de fluide caloporteur dans l'échangeur fluide/produit et cela à même vitesse de circulation du fluide, même écart de température entre le fluide caloporteur et géométrie d'échangeur inchangée:

$$C = Pr / Pp \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

Si le coefficient de transfert entre le produit et l'échangeur (h_p) est très supérieur au coefficient de transfert entre le caloporteur et l'échangeur (h_{fc}) et que les résistances thermiques soit négligeables, alors le coefficient C se ramène à :

$$C = \frac{h_{fc} \Delta T L M A_{éch}}{P_p} \dots \dots \dots (2.6)$$

7) Applications des huiles thermique (cylindro-parabolique)

7.1) Définition des huiles thermiques :

Les huiles thermique ou fluides thermiques sont utilisées pour le transfert de l'énergie thermique aux processus ou applications qui exigent des températures élevées .il s'agit d'un moyen caloporteur très versatile. sur pricelub des huiles thermiques vous sont proposées. [24]

Ces huiles assurent principalement le transfert de chaleur de la chaudière industrielle biomasse ou chaudière industrielle à bruleur aux différentes applications ou aux processus industriels qui exigent de la chaleur.

6.2) Types d'huiles:

Les huiles peuvent être selon leur base minérales ou synthétiques:

a) Huiles thermiques minérales:

Sont fabriquées avec des bases produites directement par la distillation du pétrole avec de légères modifications.

b) Huiles thermiques synthétiques:

Sont fabriquées avec des bases qui sont auparavant soumises à des transformations physico-chimiques

Il existe également des huiles semi-synthétiques qui sont un mélange des deux .

7.3) Domaines d'application de l'huile thermique:

Les huiles thermiques sont couramment utilisées dans le secteur industriel , notamment dans les industries où les températures élevées sont exigées voici des exemples d'industries qui utilisent les huiles thermiques:

- Industrie textile
- Blanchisseries
- Industrie du bois
- Industrie alimentaire

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

- Production de gaz et de pétrole
- Application marines
- Industrie du caoutchouc et du plastique
- Matériaux de construction
- Usinage de métaux ,papier et carton
- Industrie pétrolière

Il est possible de trouver d'autres applications de l'huile thermique parmi les secteurs mentionnés:

- Tours de distillation : l'huile thermique est utilisée pour les installations chimique et pétrochimique
- Réacteurs : selon les processus endothermiques l'huile thermique est un bon moyen caloporteur . grace à sa capacité de travail à température élevée il est possible de l'utiliser dans des sous-secteurs tels que la chimie fine ,la chimie de base, les résine et les peintures
- Réchauffement de réservoirs :cette huile permet de stockage et de manipuler correctement des produits (fuel lourd ,cires et bitume(
- Presses : dans des secteurs comme le plastique ,le caoutchouc ,le bois ou le panneau ,le pressage du matériau doit se faire à température élevée .il est nécessaire d'utiliser un fluide efficace dans ces conditions tel que l'huile thermique.

Pour conclure une huile thermique assure le transfert de l chaleur d'un point à un autre. Il est possible de l'utiliser aussi bien dans l'industrie (centrales thermiques et laverie industrielle) que pour certains chauffages électriques et capteurs solaires thermiques. Il convient de choisir l'huile thermique la mieux adaptée à vous équipement.

7.4)Applications des huiles thermique (cylindro-parabolique):

Des miroirs de section parabolique concentrent les rayons du soleil vers une ligne focale, (figure 2.1). Le récepteur est un tube placé sur ce foyer linéaire dans lequel circule un fluide caloporteur. Ces concentrateurs sont généralement orientés nord-sud et pivotent d'est en ouest pour suivre la course du soleil. La concentration est modeste, de 20 à 80 fois le rayonnement, et les températures obtenues sont de l'ordre de 400 °C. L'avantage de ces miroirs paraboliques est que le suivi du soleil est simplifié. En effet, il s'effectue sur un seul axe au lieu de deux pour les héliostats.

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS



Figure 2.1: Concentrateurs Cylindro-Paraboliques

On distingue deux usages principaux de cette technologie:

- La production de chaleur (thermique)
- La production d'électricité (thermodynamique)

Les concentrateurs optiques superposent en un même point les rayons solaires collectés sur une même surface de captage, le plus souvent formée de miroirs. Il existe différentes géométries de concentrateurs, ils sont dotés de dispositifs de suivi de la course du soleil, en hauteur. Les systèmes solaires à concentration collectent uniquement le rayonnement solaire direct.

Comme son nom l'indique, ce système utilise une série de longs réflecteurs cylindriques en forme de parabole (Fig. 2.2). La parabole concentre la lumière sur un tube récepteur situé le long de la ligne focale du réflecteur. Les températures peuvent atteindre aisément les 500 °C et peuvent produire de la vapeur afin de fournir de l'électricité,[23]

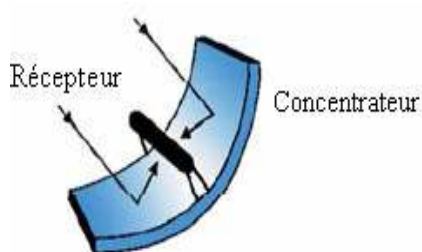


Figure. 2.2: Schéma de principe d'un concentrateur cylindro-parabolique

CHAPITRE 2: LES FLUIDES CALOPORTEURS

Conclusion :

La demande de circuits de transfert de chaleur ,qui impliquent l'utilisation de fluide caloporteur , se substitue aux usage traditionnels trop variés des fluides caloporteurs du fait l'intérêt croissant pour la valorisation des déchets thermique des procédés industriels et du développement de micro réseaux de la chaleur.

Les principaux critères de sélection sont bien entendu basés sur les températures d'usage de ces fluides mais également sur les performances énergétiques du processus de transport de chaleur. Le choix du caloporteur adapté à un usage est le résultat d'une analyse multicritère qui intègre ces contraintes de température et d'efficacité énergétique mais également les obligations en termes de respect de l'environnement.

**CHAPITRE 3:
INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR
L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES
CALOPORTEURS**

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

1) Introduction :

Les travaux de la recherche expérimentaux et théoriques liés à l'amélioration du transfert de chaleur à l'aide de nano fluides a été menée par un certain nombre d'experts. Leurs résultats ont montré que l'augmentation du transfert de chaleur obtenu avec les nano fluides est supérieure à celle des fluides de base (eau). Cette amélioration du transfert de chaleur fait donc des nano fluides une nouvelle technologie prometteuse dans le cadre des transferts thermiques, permettant d'améliorer les performances de divers échangeurs de chaleurs.

Ces dernier temps, de nouveaux fluides caloporteurs sont apparus. Ces fluides, on s'appelle des nano fluides hybrides, sont nés par un mélange des nanoparticules solides (du cuivre ou aluminium par exemple), dans un fluide classique comme l'eau. La particularité de ces nano fluides est que même si on ajoute de faible quantité des nanoparticules (moins de 5%), on observe une augmentation importante de la conductivité thermique effective du mélange, d'où l'importance dans les échangeurs. Plusieurs études ont montré que ces nano fluides peuvent très efficace et bien améliorer les échanges thermiques et les performances d'un échangeur.

Les nanoparticules agissent pour augmenter l'efficacité et la surface d'échange entre le liquide et la paroi.

Les nano-fluides sont de nouveaux liquides performances que le fluide caloporteur convectif (huile, éthylène glycol et eau) afin d'améliorer les propriétés thermiques du fluide de base.

Le nano fluide hybride est une composition de deux nanoparticules ou plus synthèse et dispersion dans un fluide de base. L'avantage de l'amélioration du transfert de chaleur des nano fluides hybrides est dû à son effet synergique par rapport aux nano fluides contenant une nanoparticule. On croit que le nano fluide hybride pourrait offrir de bonnes caractéristiques thermiques par rapport au fluide de base et au nano fluide contenant des nanoparticules simples.[25]

Nano-fluide. Ce terme a été proposé par Choi en 1995 dans le laboratoire national d'Argonne. Le fluide de base est généralement de l'eau, de l'huile ou de l'éthylène glycol(EG).

2) Synthés bibliographique :

Dans les années précédents il ya des chercheur qui ils sont cherchés pour améliorer sur les fluides caloporteurs par des nano matériaux pour augmenter les températures et les capacités thermiques dans l'échangeur thermiques.

Nous essayons dans ce chapitre de présenter présentation des principaux travaux de recherche rencontrés dans la littérature menée en Le même domaine et les résultats obtenus dans les études précédentes.

Nous présentons dans cette partie l'historique des études théoriques et expérimentales portant sur les nano-fluides depuis leur découverte jusqu'à nos jours.

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

Le terme “nano-fluide” est proposé premièrement par **Choi[26]** pour désigner la suspension des nanoparticules solides dans un liquide de base. **Choi** a trouvé que la conductivité thermique effective du mélange eau-Al₂O₃ augmente de 20% pour une concentration en volume entre 1% et 5% de Al₂O₃

De plus l'adjonction dans un liquide de certains types de nanoparticules, même en très faible concentration (1% en volume), permet d'augmenter la conductivité thermique de ce dernier de 150% dans le cas de nanotubes de carbone **Choi et al. [27]**, et de 40% pour des nanoparticules d'oxyde de cuivre Eastman et al. [28] et plus de 20% pour des oxydes d'aluminium

De nombreuses recherches ont été menées depuis 2001 sur cette nouvelle classe de nano-fluides afin de permettre une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, et mettre ainsi au point des fluides caloporteurs plus performants. La forte conductivité thermique des nano-fluides les désigne en effet comme des candidats potentiels pour le remplacement des fluides porteurs utilisés dans les échangeurs thermiques en vue d'améliorer leurs performances **Keblinski[29]**. Certaines limitations susceptibles de réduire les performances des nano-fluides utilisées à la place des fluides caloporteurs purs, ont été étudiées.

L'utilisation des nano-fluides comme fluide caloporteur dans les échangeurs a montré que l'addition de nanoparticules dans un liquide augmente sa viscosité et de ce fait les pertes de charge **Yang[30]**. De plus, le manque de stabilité dans le temps de certains nano-fluides peut entraîner l'agglomération des nanoparticules et une modification de leur propriété de conduction thermique. Néanmoins, en l'état actuel des recherches, ces deux effets restent moins importants lors de l'utilisation de nano-fluides que dans le cas de suspension de microparticules classiques **Daungthongsuk[31]**.

3-1) Les nanoparticules métalliques

3-1-1) Les nanoparticules de cuivre

Les nanoparticules métalliques ont des conductivités thermiques plus grandes que celles des oxydes métalliques correspondants. On devrait s'attendre à trouver des valeurs de conductivité thermique du même ordre que celle obtenues avec les oxydes métalliques correspondants mais avec des fractions volumiques en nanoparticules métalliques beaucoup plus faibles. La conductivité thermique du cuivre à la température ambiante est environ 700 fois plus grande que celle de l'eau et environ 3000 fois plus grande que celle d'huile du moteur.

Xuan et Li [32] ont présenté une étude prouvant que la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la fraction volumique. Le rapport de la conductivité thermique du nano-fluide (eau+Cu) sur le fluide de base augmente 75% et de 45% pour le nano-fluide (huile+Cu), quand la fraction volumique des nanoparticules varie entre 2.5% à 7.5%. Théoriquement, **Xuan et al[33]** ont utilisé le modèle de Hamilton Crosser pour étudier la conductivité thermique des mêmes nano-fluides. Ils ont obtenu des résultats très proches des résultats expérimentaux.

CHAPITRE3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

En 1997, **Eastman et al**[34]ont observé une amélioration de 45% de la conductivité thermique par l'ajout de moins de 0.055% en volume des nanoparticules de cuivre de 35nm dans l'huile. Aussi en 2001 [34] ils ont trouvé une amélioration de 40% de la conductivité thermique pour le nano-fluide (Cu+éthylène glycol) contenant moins de 0.3% en volume de nanoparticules inférieur a 10nm.

3-1-2) Les nanoparticules d'Or et d'Argent

La taille moyenne des nanoparticules d'or (Au) est de 10-20nm, tandis que, la taille moyenne des nanoparticules d'argent (Ag) est de 60-80nm.

Patel et al. [35]ont étudié le nano-fluide (Au-thionate+toluène) à une température de 60°C et ont obtenu une amélioration de 8.8% de la conductivité thermique pour une fraction volumique de nanoparticules $\phi=0.011\%$. Pour une solution de (Au-citrate+eau) ils ont obtenu une amélioration de 8,3% de la conductivité thermique pour $\phi= 0.00026$, par contre, pour une solution de (Ag-citrate+ eau) ils ont obtenu une amélioration de 4.5% pour $\phi=0.001\%$. Pour le nano-fluide (Ag+eau) la conductivité thermique obtenue est plus faible que celle du nano-fluide (or+eau) bien que l'argent soit meilleur conducteur de la chaleur que l'or. Cette nette amélioration de la conductivité thermique lors de l'utilisation des nanoparticules d'or par rapport aux particules d'argent pourrait être attribuée à la taille des nanoparticules d'or qui sont de l'ordre de 3 à 8 fois plus petites que celles d'argent. **Kumar et al. [36]**ont reporté, quant à eux une amélioration de la conductivité thermique de 20% pour $\phi= 0.00013\%$ d'or dans l'eau.

Tableau 3.1: valeurs maximales de la conductivité thermique des nano-fluides pour les nanoparticules métalliques obtenues par différents auteurs [37].

lesnan ofluides	Taille denanoparticu	Fractionv olumique	L'améliorationm aximumdek%	Référence
--------------------	-------------------------	-----------------------	-------------------------------	-----------

CHAPITRE3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

	les			
Cu+huile	35	0.055	45	Eastmanetal(1997)
Cu+eau	100	7.5	75	XuanetLi(2000)
Cu+huile	100	7.5	45	XuanetLi(2000)
Cu+EG	10	0.3	40	Xuanetal(2000)
Au+toluène	15	0.011	8.8	Pateletal](2003)
Au+eau	15	0.00026	8.3	Pateletal(2003)
Ag+eau	70	0.001	4.5	Pateletal(2003)

3-2) Les nanoparticules d'oxyde métallique

L'idée est alors d'insérer, au sein du fluide, des particules de taille nanométriques pour espérer augmenter la conductivité thermique effective du mélange depuis Maxwell en 1881. Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés pour l'obtention de nano-fluides à base de nanoparticules sphériques. Ces nanoparticules peuvent être fabriquées à l'aide de métaux solides (Cuivre, Argent, Or,...) ou d'oxyde métallique (d'oxyde d'Aluminium, d'oxyde de cuivre, d'oxyde de Titan,..). Les oxydes métalliques sont faciles à produire, ils sont chimiquement stables et facile à disperser dans l'eau. Les chercheurs ont alors entamé des études théoriques et expérimentales pour améliorer les propriétés de transport thermique des nano-fluides ainsi obtenus.

La phase liquide comme : l'eau, l'huile, l'éthylène glycol possède une conductivité largement inférieure à celle de la phase solide.

3-2-1) Les nanoparticules d'oxyde d'Aluminium

L'essentiel des travaux sur ce type de nano-fluide ont porté sur la mesure de la conductivité thermique en fonction des différents paramètres caractérisant les nanoparticules (taille, fraction massique) et température de l'ensemble. Le premier travail publié sur l'amélioration de la conductivité thermique utilisant l'oxyde d'aluminium remonte à 1993 et a été mené par **Massuda et al. [38]**. En dispersant des nanoparticules (Al_2O_3) dans de l'eau dont la taille des nanoparticules est de 13nm de diamètre. Ils ont obtenu une amélioration de la conductivité thermique de 30% pour une fraction volumique $\phi = 4.3\%$. Ce résultat a été suivi par une autre étude publiée par **Eastman et al. [34]** qui ont trouvés une amélioration de 30% de la conductivité thermique de nanoparticules (Al_2O_3) de taille 33nm en suspension dans l'eau pour une fraction volumique de 5%.

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

Les travaux de **Wang et al[39]** ont porté sur l'étude numérique de la convection naturelle dans une cavité bidimensionnelle pour différents nombres de Grashof et pour différentes concentrations en volume. Ils ont obtenu une amélioration de la conductivité thermique de 40% pour (Al₂O₃+éthylène glycol) de fraction volumique 8% et 14% pour (eau+Al₂O₃) pour une fraction volumique de 4.5%.

Lee et al[40] ont mesuré la conductivité thermique des nano-fluides. Ils ont utilisé l'oxyde de cuivre CuO et l'oxyde d'aluminium Al₂O₃. Ces particules sont utilisées dans deux liquides de base: l'eau et l'éthylène glycol. Ils ont obtenu une amélioration de 10% de la conductivité thermique pour le nano-fluide (eau+Al₂O₃) de fraction volumique 4.3% et une amélioration de 20% pour (Al₂O₃) dans l'éthylène glycol pour $\phi = 5\%$ de volume. Ces derniers résultats sont notablement différents de ceux obtenus par les précédents auteurs bien qu'ils aient travaillé avec des nanoparticules de même taille.

En 2003, **Das et al.[41]** furent les premiers à étudier l'influence de la température sur l'accroissement de la conductivité thermique des nano-fluides. Ils ont relevé une augmentation de la conductivité thermique lorsque la température varie de 21°C à 51°C pour les deux nano-fluides (Al₂O₃+eau) et (CuO+eau). Les valeurs des diamètres des particules sont de 38,4nm pour (Al₂O₃) et de 28.6nm pour CuO. Les résultats expérimentaux montrent que la conductivité thermique augmente linéairement avec l'augmentation de la température et dépend de la fraction volumique des nanoparticules dans l'eau.

Xie et al. [42] ont examiné l'influence du pH de la solution fluide de base et des nanoparticules de différentes tailles sur l'amélioration de la conductivité thermique du nano-fluide et ce pour des nanoparticules (Al₂O₃) dispersées dans l'eau, l'éthylène glycol et l'huile. Ils ont montré que l'amélioration de la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de PH.

En 2006, **Pracher et al[43]** ont mesuré la conductivité thermique à 85°C d'un nano-fluide constitué d'eau et de particules d'Al₂O₃ de diamètre 10nm avec une fraction volumique de 0.5%. Ils ont trouvé qu'à cette température la conductivité du nano-fluide était égale à deux fois celle de l'eau.

Li et Peterson[44] ont utilisé des nanoparticules Al₂O₃ de diamètre 36nm avec une fraction volumique 10% dans l'eau pure à une température de 34.7°C. Ils ont relevé une amélioration de 30% de conductivité thermique du nano-fluide ainsi mise au point. Sur la base de ces résultats expérimentaux, les auteurs ont proposé la relation suivante permettant le calcul de la conductivité thermique du nano-fluide (eau+Al₂O₃) :

$$\frac{k_{nf} - k_f}{k_f} = 0.764481\phi + 0.018688867T - 0.462147175$$

3-2-2) Les nanoparticules d'oxyde de cuivre

En utilisant des nanoparticules de CuO, de diamètre 36nm avec une fraction volumique de 5% dans de l'eau, **Eastman et al[34]** ont obtenu une amélioration de la conductivité thermique de 60%, deux fois supérieure à la conductivité thermique obtenue dans les mêmes conditions avec des nanoparticules d'Al₂O₃.

Lee et al[40] ont mesuré la conductivité thermique de nano-fluide utilisant des nanoparticules de CuO de diamètre 18,6 nm dans de l'eau ou dans l'éthylène glycol. Ils ont relevé que la conductivité thermique du nano-fluide utilisé augmente linéairement en fonction de la fraction volumique des nanoparticules.

Das et al[41] ont refait avec des nanoparticules de CuO les mêmes expériences développées pour des nanoparticules d'Al₂O₃. Ils ont retrouvé un résultat analogue à savoir que la conductivité thermique du nano-fluide étudié varie linéairement avec la température.

Les auteurs cités précédemment, **Li et Peterson[44]**, ont eux aussi mené des expérimentations avec des nanoparticules CuO de diamètre 29nm dans l'eau pure avec une fraction volumique 10% et une température de 34.7°C. Ils ont relevé une amélioration de 52% de la conductivité thermique du nano-fluide. Ils ont proposé comme pour le cas des nanoparticules d'Al₂O₃ du nano-fluide. Ils ont proposé comme pour le cas des nanoparticules d'Al₂O₃ la relation suivante pour le nano-fluide (eau+CuO).

$$\frac{k_{nf} - k_f}{k_f} = 3.76108\phi + 0.017924T - 0.30734$$

3-2-3) Nanoparticules de dioxyde de Titane

Les nanoparticules d'Al₂O₃ et de CuO, plus faciles à trouver dans le commerce, ont été les nanoparticules les plus étudiées au début des travaux de recherche sur les nano-fluides. Une autre nanoparticule d'oxyde a été plus tardivement étudiée.

Il s'agit de l'oxyde de Titane (TiO₂) expérimentés par **Pack et Choi[45]**. Ces derniers, en dispersant des nanoparticules de 27 nm dans l'eau, ont obtenu une amélioration de la conductivité thermique de 10.7% pour une fraction volumique de 4,35%. Cette valeur est beaucoup plus faible que les 32% obtenue pour le nano-fluide (eau+Al₂O₃) avec la même concentration des nanoparticules.

Murshed et al[46] ont mesuré la conductivité thermique des nanoparticules (TiO₂) sphérique et cylindrique. Ils ont trouvé que le nano-fluide contenant des nanoparticules sphériques de 15nm conduit à une faible amélioration de la conductivité thermique tandis que, pour des nanoparticule cylindriques de 40nm, ils obtiennent une amélioration allant jusqu'à 33% pour une fraction volumique de 5%.

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

Le tableau (3.2) regroupe les résultats expérimentaux, donnant la conductivité thermique des nano-fluides, obtenus par plusieurs auteurs avec des nanoparticules d'oxydes métalliques de différentes tailles dispersées dans différents liquides porteurs (l'eau, l'éthylène glycol et l'huile) et pour différentes valeurs des fractions volumiques de nanoparticules. On peut relever au niveau de ce tableau la discordance entre les résultats obtenus par les différents auteurs avec le même type de nanoparticules et le même fluide de base.

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

Tableau 3.2: Résultats donnant les valeurs maximales des conductivités thermiques obtenues pour différents nano-fluides avec des nanoparticules d'oxydes métalliques et différents fluides de base [37]

Typesden anofluides	Taillede nanoparticules (nm)	Fractionv olumique %	Amélioratio nmaximum k%	Référence
Al ₂ O ₃ +eau	13	4.3	30	Masudaetal.(1993)
Al ₂ O ₃ +eau	33	5	30	Eastmanetal.(1997)
Al ₂ O ₃ +eau	13	4.33	32	Paketchoi.(1998)
Al ₂ O ₃ +eau	28	4.5	14	Wangetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +eau	24.4	4.3	10	Leeetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +eau	38	4	25	Dasetal.(2003)
Al ₂ O ₃ +eau	60	5	20	Xieetal.(2002)
Al ₂ O ₃ +eau	10	0.5	100	Prasheretal.(2006)
CuO+eau	36	5	60	Eastmanetal.(1997)
CuO+eau	28.6	4	36	Dasetal.(2003)
CuO+eau	18.6	4.3	10	Leeetal.(1999)
CuO+eau	23	10	35	Wangetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +EG	28	8	40	Wangetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +EG	24.4	5	20	Leeetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +EG	60	5	30	Xieetal.(2002)
CuO+EG	23	15	55	Wangetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +huile	28	7	20	Wangetal.(1999)
Al ₂ O ₃ +huile	60	5	40	Xieetal.(2002)
Al ₂ O ₃ +huile	28	7.5	30	Wangetal.(1999)
TiO ₂ +eau	27	4.35	10.7	PaketChoi.(1998)
TiO ₂ +eau	15	5	33	Murshedetal.(2007)

3.3) Les nanoparticules non métallique

3-3-1) Les nanotubes de carbone

- La structure de nanotube de carbone

Les travaux d'**Harold Kroto**, **Richard Smaley** et **Robert Curl** (Prix Nobel de Chimie en 1996 [48]) ont abouti à la découverte d'une nouvelle forme allotropique du carbone, les fullerènes. L'étude de ces nouvelles structures formées de 60 atomes de carbone arrangés sous formes de sphères va très vite susciter un vif intérêt dans le milieu des matériaux nanostructures. C'est en étudiant ces nouvelles structures, synthétisées alors par arc électrique, qu'en 1991 **Sumio Iijima** observe pour la première fois les nanotubes de carbone (NTC) multi-feuillets note MWNT (Multi-Walled NanoTube) [49]. Ils sont constitués de deux ou plusieurs couches de graphène. En 1993, il découvre également des nanotubes mono-feuillet. Le NTC mono-feuillet note SWNT (Single Walled NanoTube), se présente sous la forme d'un graphène, enroulé sur lui-même, décrivant une géométrie tubulaire. Si le NTC n'a pas subi de détérioration, une demi-sphère de fullerène forme généralement l'une de ses deux extrémités, tandis que la seconde peut être occupée par une nanoparticule métallique utilisée comme catalyseur pour la synthèse des NTC. Suivant l'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport à l'axe du tube, il est possible de différencier les divers types de SWNT (Figure.3. 1)

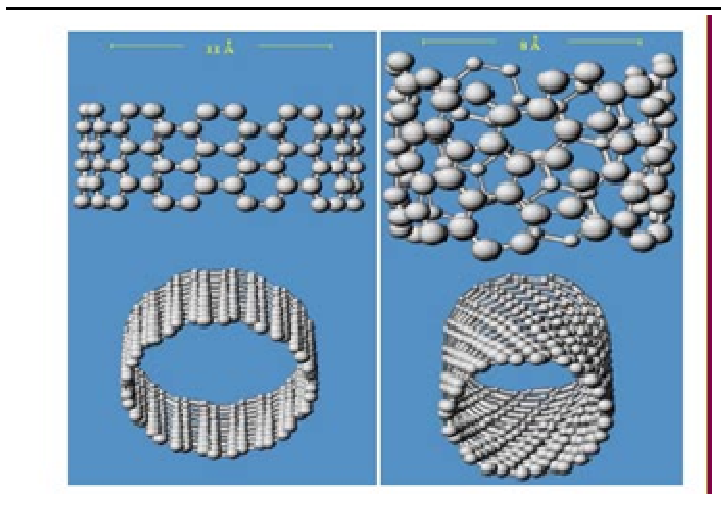


Figure 3.1: Différentes structures de nanotubes identifiées [37]

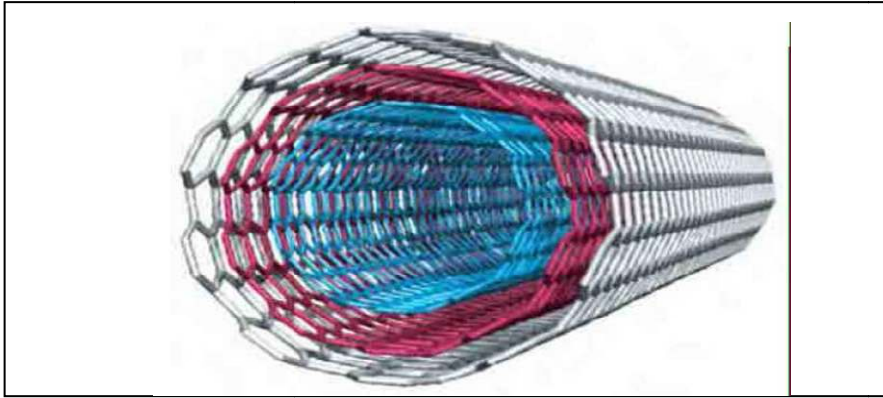


Figure 3.2: Représentation graphique d'un nanotube de carbones multi-feuillets (MWNT)

Les tubes de quelques nanomètres de diamètre peuvent atteindre plusieurs centaines de micromètres de longueur (Fig.3. 3).

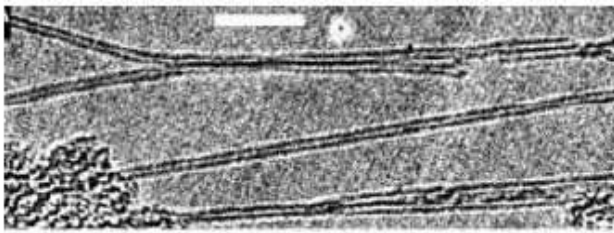


Figure 3.3: Image TEM (Microscope électronique à transmission) de nanotubes mono-feuille (barre d'échelle 10nm) [37].

- **Propriété thermique des nanotubes de carbone**

Les travaux théoriques et expérimentaux ont permis la détermination de la conductivité thermique de ces nanotubes de carbone (3000W/MK) pour les nanotubes de carbone multi-feuillets ou multiwall (MWNTCs) et 6000W/MK pour les nanotubes de carbone mono-feuille ou single-wall (SWNTCs) [51]. Ce sont les études portant sur les nanofluides à base de nanotubes de carbone qui ont montré les augmentations de conductivité thermique les plus élevées. Ces dernières sont de l'ordre plus de 160% pour des concentrations en volume de 1% (Choi et al [52] en 2001). Une manière simple de se représenter l'effet de nanotubes de carbone en solution est de considérer les nanotubes en suspension comme autant de nanoponts thermiques susceptibles de conduire rapidement l'énergie d'un point à l'autre de l'échantillon comme montre la figure (3.4).

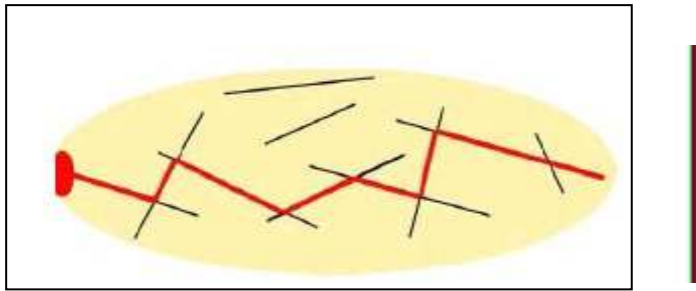


Figure3. 4: Explication schématisée de la création d'un réseau de ponts thermiques (traits rouges) crée par une dispersion de nano-fibres (traits noirs) dans un liquide (couleur beige) qui permet la propagation de la chaleur d'une zone chaude (ovale rouge) vers une zone froide [37].

Cette augmentation de conductivité thermique peut être prédite par la théorie du milieu effectif qui prévoit de fortes augmentations de conductivité thermique pour des fluides contenant des nanoparticules ayant un grand rapport d'aspect (**Keblinski[53]**en 2005). Cette théorie permet de calculer l'augmentation de la conductivité thermique du liquide en fonction du rapport d'aspect des nanotubes utilisés.Elle prédit que la conductivité thermique du nano-fluide devrait augmenter fortement avec le rapport d'aspect des nanotubes.

L'augmentation de la conductivité thermique prévue (jusqu'a 6000%) par cette théorie est largement supérieure à celle obtenue expérimentalement (150%). Ceci pourrait-être expliqué par la forte résistance interfaciale entre le nanotube et le liquide résultant de la faible affinité entre les liquides et les nanotubes de carbone qui provoque une diminution des molécules de liquide environnant, autour du nanotube. Ceci a pour effet de réduire le couplage thermique entre les nanotubes et le liquide environnant, ce qui réduit la conductivité thermique du mélange. Pour limiter cet effet, des travaux sont en cours pour obtenir une meilleure adéquation entre le nanotube et le fluide porteur. Ces travaux de recherche ont un double intérêt : ils permettent d'une part d'améliorer la stabilité de la suspension et d'autre part l'obtention de nano-fluide meilleurs conducteurs de la chaleur. En revanche, les molécules greffées à la surface du nanotube peuvent également induire une résistance interfaciale supplémentaire **Shenogin et al[54]**.

La principale difficulté rencontrée avec les nano-fluides à base de nanotubes de carbone est de disperser de manière stable dans le temps les nanotubes de carbone dans le liquide de base Wang et al [55]Le rapport d'aspect des nanotubes, les méthodes de préparation et d'ensemencement sont différents d'une publication à l'autre, entraînant une grande différence entre les valeurs des conductivités thermiques mesurées pour les nano-fluides avec des nanotubes de carbone. Ainsi la conductivité thermique augmente de 10% pour une concentration de 1% de nanotube dans l'eau (**Xie et al[56]**2003) à 150% pour une concentration de 1% de nanotubes dans l'éthylène glycol (**Choi et al[52]** 2001).

la conductivité thermique est faite par **Choi et al[52]**qui ont dispersé des multi couches de nanotubes de carbone de taille de 25nm et une longueur de 50µm dans l'huile Polyoléfine(PAO) à la température ambiante. L'amélioration de rapport de conductivité

CHAPITRE3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

thermique était plus de 160% avec $\phi=1\%$, ceci indique que l'interaction entre les fibres conduit à une plus grande valeur de la conductivité thermique.

D'autres études ont conduit à des résultats différents pour des nanotubes de carbone dispersés dans l'eau. **Xie et al[56]** ont dispersé des (MNTC) dans l'eau, l'amélioration de la conductivité thermique du nano-fluide est de 20% pour une concentration de 1% de volume.

Wen et Ding[57] ont mesuré l'amélioration de (MNTCs) en suspension dans l'eau en fonction de la température et de la concentration. Ils ont trouvé qu'en dessous de 30°C la conductivité thermique du nano-fluide augmente linéairement avec l'augmentation de la température. L'amélioration maximum obtenue est de 31% pour $\phi = 0.84\%$ et a la température de 60°C. La même expérience a été menée par **Ding et al.[58]** qui ont trouvé une amélioration de 80% pour $\phi= 1\%$ et a une température de 30°C.

Assael et al[59] ont obtenu 38% pour une fraction volumique de 0.6% de nanotubes dans l'eau ou encore de 150% pour une concentration de 1% de nanotubes dans l'éthylène glycol.

Tableau3. 3 : Valeurs mesurées de la conductivity thermique des nanofluides avec des nano-tubes de carbone pour différents fluides de base et pour differences valeurs de la fraction volumique en nano-tubes.

Les Nanofluides	Fraction volumique	k_{nf}/k_f	Référence
MWCNTs+PAO	1	160	Choietal.2001
MWCNTs+eau	1	6	Xieetal.2003
MWCNTs+EG	1	12	Xieetal.2003
MWCNTs+Decène	1	20	Xieetal.2003
MWCNTs+eau	0.84	21	WenetDing2004b
MWCNTs+PAO	0.35	200	Yangetal.2006
DWCNTs+eau	1	8	Assaeletal.2004et2005
MWCNTs+eau	0.6	34	Assaeletal.2004et2005
MWCNTs+huilesynthétique	2	30	Liuetal.2005
MWCNTs+EG	1	12.4	Liuetal.2005

4.1) Phase Max

Les phases MAX sont des structures cristallines du système hexagonal observées dans certaines céramiques de formule générique $M_{n+1}AX_n$, où $n = 1$ à 4 , M est un métal de transition essentiellement des groupes 4, 5 et 6, A est un élément essentiellement des groupes 13, 14 et 15, et X est le carbone ou l'azote, et non un halogène contrairement à la nomenclature habituelle en chimie. Il s'agit donc de carbures et de nitrures dans lesquels des couches d'octaèdres XM_6 distordus partageant des arêtes communes se superposent à des couches planes de l'élément A.

Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires qui associent remarquablement des propriétés typiques à la fois des métaux et des céramiques. Ils ont une bonne conductivité thermique et électrique, une usinabilité, ainsi qu'une tolérance à l'endommagement et une résistance à l'oxydation à haute température.

Cette combinaison unique leur confère un potentiel fort comme matériaux structurels et fonctionnels, notamment en environnement sévère (hautes températures, oxydation, irradiation...).

Cet article traite des différentes voies d'élaboration, propriétés, applications et de leur positionnement face aux céramiques techniques et aux alliages métalliques hautes températures existants [61]

4-2) Propriétés :

Ces structures présentent des combinaisons inhabituelles de propriétés chimiques, physiques, électriques et mécaniques, cumulant des caractéristiques à la fois de métaux et de céramiques dans diverses conditions[62], notamment conductivité électrique et conductivité thermique élevées, résistance aux chocs thermiques, ténacité[63], usinabilité, raideur élevée et faibles coefficient de dilatation thermique. Certaines d'entre elles sont également très résistantes aux attaques chimiques, comme Ti_3SiC_2 , et à l'oxydation dans l'air à haute température, comme Ti_2AlC , Cr_2AlC et Ti_3AlC_2 . On les retrouve dans les technologies impliquant une meilleure résistance à la fatigue, des moteurs à haut rendement, et des systèmes thermiques devant résister aux pannes et aux avaries et devant conserver leur rigidité à haute température[64].

Ces propriétés peuvent être expliquées par la configuration électronique et les liaisons chimiques existant dans les phases MAX[65], qui peuvent être décrites comme des variations périodiques de régions à densité électronique élevée et faible[66]. Ceci permet de concevoir d'autres matériaux ayant une nanostructure laminaire présentant une structure électronique semblable, comme Mo_2BC [67] et $PdFe_3N$ [68]. Par exemple, la conductivité électrique et thermique des phases MAX provient de la nature quasiment métallique de leurs liaisons chimiques, la plupart de ces matériaux étant meilleurs conducteurs de l'électricité que le titane[69]

Bien que les phases MAX soient rigides, elles peuvent être usinées aussi facilement que certains métaux. Elles peuvent toutes être usinées manuellement à l'aide d'une scie à métaux,

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

même si certaines d'entre elles sont trois fois plus rigides que le titane pour une masse volumique comparable. Elles peuvent également être polies jusqu'à présenter un éclat métallique en raison de leur conductivité électrique élevée. Certaines, comme Ti_2AlC et Cr_2AlC , sont résistantes à l'oxydation et à la corrosion[70]. Le Ti_3SiC_2 a un coefficient de Seebeck (en) nul, propriété à mettre en relation avec sa structure électronique anisotrope[71]

Les phases MAX sont généralement légères, rigides et plastiques à haute température. En raison de leur structure atomique en couches, certains de ces matériaux sont également résistants au fluage et à la fatigue, comme Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 [72], et conservent leur rigidité à haute température

4-3) APPLICATIONS

4-3-1) Applications existantes

À la fin des années 1990, la société Kanthal AB (Suède, Groupe Sandvik) a acquis la licence auprès de l'université de Drexel (États-Unis) pour la synthèse de phases MAX par frittage. Passant de quelques dizaines de grammes produits, la production a atteint 100 kg/an en 2005.

La société Kanthal AB produit et commercialise toujours aujourd'hui des poudres et produits finis de phases MAX sous le terme Maxthal® avec, comme application principale, les éléments chauffants. Deux nuances sont produites : Maxthal211 et Maxthal312, respectivement Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 .

Grâce à leur stabilité en température sous air, leur résistance aux chocs mécaniques (cyclage thermique possible), l'usinabilité et leur conductivité électrique, les résistances en Maxthal 211 et Maxthal312 peuvent fonctionner jusqu'à 1 400 °C dans l'air, le vide, l'argon et l'hydrogène.

La société Impact Coatings AB (Suède) a industrialisé la technique de pulvérisation et commercialise des revêtements sous le nom MaxPhase™ pour diverses applications :

- contacts électriques en remplacement de l'or ;
- cibles pour dépôt par pulvérisation ;
- développement des revêtements protecteurs sur acier inox pour les plaques bipolaires des cellules de pile à combustible.

Le revêtement testé en conditions réelles montre une protection de l'acier inox dans l'environnement agressif : pH de 2 à 3, 80 °C pendant plusieurs milliers d'heures.

La société développe également des systèmes de dépôt par pulvérisation et annonce des coûts de production des plaques bipolaires revêtues de MaxPhase™ de l'ordre de 0,5 euros/kW.

4-3-2) Applications potentielles

De par les multiples fonctions offertes par les phases MAX, de nombreuses applications sont en cours de développement dans les domaines :

- des systèmes de production ;
- de la distribution d'énergie ;
- de l'aérospation.

5-1) Phase mxene :

En science des matériaux, les MXènes sont une classe de composés inorganiques bidimensionnels, constitués de couches atomiquement minces de carbures, de nitrures ou de carbonitrures de métaux de transition. Les MXènes acceptent une variété de terminaisons hydrophiles.[73] Les MXènes ont été signalés pour la première fois en 2012 et leurs études ont connu une croissance exponentielle. Depuis 2020, le nombre des familles de brevets à propos de MXenes a dépassé le nombre d'articles de revues sur MXenes, ce qui indique qu'ils sont potentiellement des matériaux à succès commercial.[74]

5-2) Propriétés

Avec une densité électronique élevée au niveau de Fermi, les monocouches de MXène devraient être métalliques. En phases MAX $N(E_F)$ est principalement composé de M orbitales 3d, et les états de valence sous E_F sont composés de deux sous-bandes. Une, sous-bande A, constituée d'orbitales Ti 3d-Al 3p hybridées, est proche de E_F , et une autre, sous-bande B, de -10 à -3 eV en dessous de E_F qui est due à l'hybridation Ti 3d-C 2p et Ti 3d-Al 3s orbitale. Autrement dit, la sous-bande A est la source des liaisons TiAl, tandis que la sous-bande B est la source de la liaison Ti-C. La suppression des couches A entraîné la redistribution des états Ti 3d des liaisons Ti-Al manquantes vers des états de liaisons métalliques Ti-Ti délocalisés proches de l'énergie de Fermi dans Ti_2 , donc $N(E_F)$ est 2,5 à 4,5 fois plus élevé pour les MXènes que pour les phases MAX. Expérimentalement, le $N(E_F)$ plus élevé prévu pour les MXènes n'a pas été montré pour conduire à des résistivités plus élevées que les phases MAX correspondantes. Les positions énergétiques des bandes O 2p (~6 eV) et F 2p (~9 eV) du niveau de Fermi de Ti_2CT_x et $Ti_3C_2T_x$ dépendent toutes deux des sites d'adsorption et des longueurs de liaison aux espèces de terminaison. Des changements significatifs dans la coordination Ti-O/F sont observés avec l'augmentation de la température dans le traitement thermique.

Seuls les MXènes sans terminaisons de surface sont censés être magnétiques. Cr_2C , Cr_2N et Ta_3C_2 devraient être ferromagnétiques ; Ti_3C_2 et Ti_3N_2 sont anti ferromagnétiques. Aucune de ces propriétés magnétiques n'a encore été démontrée expérimentalement.

5-3) Applications potentielles

Les MXènes, en tant que matériaux conducteurs en couches avec des terminaisons de surface accordables, se sont révélés prometteurs pour les applications de stockage d'énergie (batteries Li-ion, super condensateurs et composants de stockage d'énergie), composites, photocatalyse, purification de l'eau, capteurs de gaz, électrodes conductrices transparentes, électrodes neurales, en tant que métamatériau, substrat SERS, diode photonique, dispositif électrochromique, et nanogénérateur triboélectrique (TENG), pour n'en nommer que quelques-uns.

a) Batteries lithium-ion

Les MXènes ont été étudiés expérimentalement dans les batteries lithium-ion (LIB) (par exemple V₂CT_x, Nb₂CT_x, Ti₂CT_x, et Ti₃C₂T_x). V₂CT_x a démontré la capacité de stockage de charge réversible la plus élevée parmi les MXènes sous forme multicouche (280 mAhg⁻¹ à un taux de 1C et 125 mAhg⁻¹ à un taux de 10C). Le Nb₂CT_x multicouche a montré une capacité stable et réversible de 170 mAhg⁻¹ à un taux de 1C et de 110 mAhg⁻¹ à un taux de 10C. Bien que Ti₃C₂T_x présente la capacité la plus faible parmi les quatre MXènes sous forme multicouche, il peut être délaminé par sonication de la poudre multicouche.

grâce à une surface électro chimiquement active et accessible plus élevée, le papier Ti₃C₂T_x délaminé démontre une capacité réversible de 410 mAhg⁻¹ à 1C et de 110 mAhg⁻¹ à 36C. En règle générale, on peut s'attendre à ce que les MXènes M₂X aient une plus grande capacité que leurs homologues M₃X₂ ou M₄X₃ au même courant appliqué, car les MXènes M₂X ont le moins de couches atomiques par feuille.

En plus des capacités de puissance élevée, chaque MXène a une fenêtre de tension active différente, ce qui pourrait permettre leur utilisation comme cathodes/anodes de batterie. De plus, la capacité mesurée expérimentalement pour le papier Ti₃C₂T_x est plus élevée que prévu à partir de simulations informatiques, ce qui indique qu'une enquête plus approfondie est nécessaire pour déterminer le mécanisme de stockage de charge.

b) Batteries sodium-ion

Les MXènes présentent des performances prometteuses pour les batteries sodium-ion. Na⁺ devrait diffuser rapidement sur les surfaces MXène, ce qui est favorable pour une charge/décharge rapide. Deux couches de Na⁺ peuvent être intercalées entre les couches de MXène. [Comme exemple typique, le Ti₂CT_x MXène multicouche en tant que matériau d'électrode négative a montré une capacité de 175 mA h g⁻¹ et une bonne capacité de débit.

Il est possible d'ajuster les potentiels d'insertion des ions Na des MXènes en modifiant les groupes fonctionnels de métal de transition et de surface. V₂CT_x MXène a été appliqué avec succès comme matériau de cathode. Il a été rapporté que les électrodes en papier poreux à

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCES DES FLUIDES CALOPORTEURS

base de MXène présentent des capacités volumétriques élevées et des performances de cycle stables, ce qui est prometteur pour les appareils où la taille compte.

c) Supercondensateurs

Les MXènes sont à l'étude pour améliorer la densité d'énergie des super-condensateurs. Les améliorations proviennent de l'augmentation de la densité de stockage de charge, qui peut être augmentée de plusieurs manières. L'augmentation de la surface disponible pour les réactions redox potentielles en augmentant l'espacement entre les couches peut accueillir plus d'ions, mais réduit la densité des électrodes. La voie de synthèse contrôle la chimie de surface et joue un rôle important dans la détermination de la vitesse de réaction d'intercalation et de la densité de stockage de charge. Par exemple, les MXènes Ti_3C_2Tx préparés au sel fondu, avec des groupes de surface chlorés, présentent une capacité de 142 mAh g^{-1} à un taux de $13C$ et de 75 mAh g^{-1} à un taux de $128C$, entraînés par une désolvatation complète de Li^+ , permettant une densité de stockage de charge accrue dans l'électrode. En comparaison, les MXènes Ti_3C_2Tx préparés par gravure HF montrent une capacité de $107,2 \text{ mAh g}^{-1}$ à un taux de $1C$.

Des électrodes composites à base de Ti_3C_2Tx , y compris Ti_3C_2Tx /polymère (par exemple PPy, Polyaniline), Ti_3C_2Tx/TiO_2 , et Ti_3C_2Tx/Fe_2O_3 ont été explorées. Notamment, les électrodes d'hydrogel Ti_3C_2Tx ont fourni une capacité volumétrique élevée allant jusqu'à 1500 F/cm^3 . Les électrodes de super-condensateur à base de papier Ti_3C_2Tx MXène dans des solutions aqueuses démontrent une excellente cyclabilité et la capacité de stocker 300400 F/cm^3 , ce qui se traduit par trois fois plus d'énergie que pour les condensateurs à base de charbon actif et de graphène. L'argile Ti_3C_2 MXène a montré une capacité volumétrique de 900 F/cm^3 , une capacité plus élevée par unité de volume que la plupart des autres matériaux, sans rien perdre de sa capacité pendant plus de 10 000 cycles de charge/décharge. Dans les électrodes Ti_3C_2Tx MXène pour électrolytes lithium-ion, le choix du solvant a grandement affecté la cinétique de transport et d'intercalation des ions. Dans un solvant de carbonate de propylène (PC), une désolvatation efficace des ions lithium pendant l'intercalation a conduit à un stockage de charge volumétrique accru, avec une augmentation négligeable du volume d'électrode. La cinétique améliorée obtenue grâce au choix du solvant a conduit à une densité de stockage de charge améliorée lors de la comparaison du système PC à l'acétonitrile ou au diméthylsulfoxyde d'un facteur supérieur à 2.

6) la recherche bibliographique des phases Max et Mxene :

Les phases MAX sont des carbures ou nitrures de métaux de transition, présentant une microstructure caractéristique en feuillets. Ces matériaux originaux combinent des propriétés typiques des céramiques, telles qu'une rigidité élevée et un caractère réfractaire, avec des particularités retrouvées usuellement chez les métaux, comme une bonne conduction électrique et thermique ainsi que la faculté à être usinées facilement. Certaines phases, contenant de l'aluminium, sont résistantes à l'oxydation, par la formation à leur surface d'une couche dense et adhérente d' Al_2O_3 . Ces propriétés en font des matériaux avec un fort potentiel pour des applications en milieux exigeants, notamment dans le domaine des transports. Les phases Ti_2AlC , Zr_2AlC et Hf_2AlC ont été sélectionnées dans ces travaux et synthétisées par fusion à l'arc, frittage naturel et Spark Plasma Sintering (SPS) à partir d'un mélange pulvérulent. L'utilisation de précurseurs précéramiques liquides, menant à une céramique après traitement thermique, a également été envisagée. Les phases MAX peuvent également être ablatées avec des composés fluorés pour extraire l'aluminium de la structure et obtenir des MXènes. Le protocole menant à la phase Ti_2C à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'un mélange HCl/LiF a été ajusté. Enfin les propriétés mécaniques étonnantes des phases MAX (Ti_2AlC et Ti_3AlC_2) ont été observées. Celles-ci sont capables de dissiper de l'énergie par l'endommagement de la microstructure lors de la sollicitation mécanique, ce qui se traduit par un comportement non-linéaire de la réponse du matériau. L'influence de la proportion de phase MAX ainsi que de la présence de porosité a été étudiée.

Dans les années 1990, l'équipe de **Barsoum et al.** publie sur les propriétés originales d'une nouvelle famille de matériaux : les phases MAX [75]. Celles-ci avaient en réalité été découvertes une trentaine d'années auparavant par **Jeitschko et Nowotny**[76] mais leurs recherches n'avaient que peu attiré l'attention de la communauté scientifique.

De plus, au début des années 2010, à l'Université **de Drexel (USA)**, l'ablation chimique des phases MAX à l'aide d'une solution fluorée a permis de découvrir les MXènes. L'élément A est sélectivement retiré de la structure, laissant un matériau 2D constitué de feuillets Mn+1Xn .

6-1) Origines des phases Max

Les premiers travaux sur ces phases sont publiés dans les années 1960 par **Nowotny et al.** [76] avec la découverte d'un grand nombre de phases MAX de stœchiométrie 211 (M_2AlX), appelées alors 'phases H', ainsi que deux phases 312 (M_3AlX_2) (Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2), classiquement appelées 'phases N'. En 1980, la phase Ti_3AlC_2 est synthétisée pour la première fois puis, en 1999, une première phase de stœchiométrie 413 (M_4AlX_3),

Ti_4AlN_3 , est découverte [77–78]. Mais ces phases n'attirent que peu l'attention avant la fin des années 1990 où Barsoum et son équipe mettent en avant leurs propriétés particulières [75].

6-2) Synthèse des phases MAX

De nombreuses techniques de synthèse sont présentées dans la littérature afin d'obtenir des phases MAX. Les plus courantes sont des techniques métallurgiques, partant de matériaux pulvérulents traités en température pour mener à la formation des phases d'intérêt. La faisabilité de la synthèse de ces phases est conditionnée par des conditions thermodynamiques.

6-2-1) Description thermodynamique

La bibliographie a permis de connaître les différents composés existant dans les systèmes sélectionnés et leurs conditions d'existence. De plus, les réactions menant aux phases d'intérêt ont pu être discutées. Le système contenant le titane est le système le plus décrit dans la bibliographie, parmi ceux sélectionnés ici. Son étude a permis de rassembler de nombreuses informations.

6-2-1-1) Système Ti-Al-C

L'étude thermodynamique du système Ti-Al-C a commencé par l'observation des diagrammes binaires Ti-Al et Ti-C. Ceux-ci permettent d'observer les phases intermédiaires susceptibles d'intervenir au cours des réactions de synthèse. Le diagramme binaire TiAl recalculé à partir des travaux de **Witusiewicz et al.**[79], le composé intermétallique TiAl a un domaine d'existence qui s'étend de $x_{Al} = 0,48$ à $0,62$. La composition visée est celle de la décomposition péritectique, à la fraction molaire en aluminium de $0,541$, repérable par le trait en pointillés sur le binaire Ti-Al.

La phase TiC possède elle aussi un domaine de stœchiométrie étendu, allant de $TiC_{0,3}$ à $TiC_{0,98}$. L'aluminium fond à très basse température (660 °C) par rapport au titane (1668 °C) et à TiC (congruence à 3260 °C), ce qui complique fortement les synthèses.

Le chemin de synthèse permettant de former la phase MAX Ti_2AlC à partir d'un mélange de titane, d'aluminium et de carbone a été étudié par **Wang et al.** grâce à des analyses de diffraction des rayons X. Les composés TiC et TiAl sont obtenus à environ 900 °C par réaction des poudres élémentaires.

Pang et al. [80] ont étudié la décomposition thermique de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 sous vide. À des températures supérieures à 1300 °C , TiAl et Ti_3AlC_2 se décomposent par sublimation d'Al, et, selon eux, possiblement par la sublimation partielle de Ti pour la phase aluminure.

6-2-1-2) Système Zr-Al-C

Lapauw et al. [81] ont, pour la première fois, synthétisé en 2016 les phases MAX du système Zr-Al-C : Zr_2AlC et Zr_3AlC_2 . Les réactions ayant pu conduire à la formation de ces

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

phases ont été discutées en fonction des phases détectées par DRX à différentes températures. À 1475 °C, trois phases sont présentes : ZrC_{1-x} , Zr_2Al_3 et Zr_2AlC . ZrC existe avec des stœchiométries évoluant de ZrC_0 . Quand la température augmente à 1525 °C, une augmentation de la proportion de la phase MAX est observée avec une diminution de la proportion en intermétallique. La stœchiométrie de la phase ZrC_x a été définie telle que remplissant les conditions de conservation de la matière. Vers 1575 °C, une partie de Zr_2AlC se transforme en Zr_3AlC_2 par réaction avec ZrC . La phase intermétallique $ZrAl_2$ apparaît aussi à 1575 °C, et ZrC reste présent dans l'échantillon, signe d'une réaction compétitive de décomposition de la phase MAX [312].

6-2-1-3) Système Hf-Al-C

Les réactions dans le système ternaire Hf-Al-C permettant la formation des phases MAX n'ont, à notre connaissance, pas été explicitées dans la littérature. De même, la modélisation thermodynamique du système ternaire Hf-Al-C n'a jamais été entreprise. Mais, au vu des similarités entre Ti, Zr et Hf, il est probable que le chemin réactionnel reste identique dans ce système, et que les phases MAX soient formées par réaction entre une phase intermétallique Hf_xAl_y et le carbure d'hafnium HfC

L'observation des diagrammes de phases des systèmes Ti-Al-C, Zr-Al-C et Hf-Al-C a permis d'identifier les phases intermétalliques présentes ainsi que les domaines d'existence de celles-ci et des phases carbures. Néanmoins, dans la bibliographie, la synthèse des phases MAX contenant du zirconium et de l'hafnium est peu rapportée à cause de difficultés à obtenir ces phases. **Chroneos et al.** ont tenté de synthétiser les phases $Zr_{n+1}AlC_n$ par frittage réactif mais n'ont obtenu que des mélanges de ZrC et de phases intermétalliques Zr_xAl_y [82]. Un seul article dans la littérature, de **Lapauw et al.**, rapporte la synthèse simultanée de Hf_2AlC et Hf_3AlC_2 à notre connaissance [85]. Ces phases présentent donc une stabilité moindre par rapport à leurs homologues dans le système Ti-Al-C, où l'observation de ces phases a été rapportée de nombreuses fois [83-84].

6-2-1-4) Stabilité des phases MAX

Arróyave et al. ont étudié la stabilisation des composés Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 et Zr_2AlC lors de la substitution de l'aluminium par un autre élément A des colonnes 12 à 16 [86]. Cette étude a été réalisée par des investigations ab-initio, et par le calcul de l'évolution des énergies de mélange. La substitution par un autre élément permet d'augmenter l'entropie de mélange et donc d'abaisser l'enthalpie libre DG de formation, ce qui traduit une stabilisation de la phase. Tous les éléments A étudiés n'ont pas mené à cette situation : certains tels que S, P et Se montrent une tendance à la séparation de phase. Ainsi, essayer d'obtenir une phase $Ti_2(Al,S)C$ mènera vraisemblablement à la synthèse des deux phases Ti_2AlC et Ti_2SC . Cette tendance se retrouve dans les composés Zr_2AlC et Ti_3AlC_2 . La substitution par des atomes

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

lourds des colonnes 14 et 15 (i.e. Sn, Pb, Sb et Bi) a montré une stabilisation de la structure avec une diminution de DG comprise entre -80 et -160 meV/atome pour une stœchiométrie $Zr_2(Al_{0,5},A_{0,5})C$.

Lapauw et al.[87] ont étudié la possibilité de stabiliser Zr_2AlC par l'ajout de Nb et Sn, respectivement sur le site M et A. Les composés quaternaires formés $(Zr, Nb)_2AlC$ et $Zr_2(Al,Sn)C$ étaient stables sur toute la gamme de composition et la substitution a bien permis d'augmenter la proportion de phase MAX dans les échantillons. Avec une double substitution, des échantillons contenant quasiment uniquement la phase 211 $(Zr, Nb)_2(Al, Sn)C$, sans phase secondaire $(Zr, Nb)C$, ont été obtenus. Les effets de l'ajout de Nb et Sn sur la structure cristallographique, et notamment les distorsions engendrées sur les sites octaédriques ou trigonaux, ont aussi été étudiés. Ces distorsions viennent des différences de taille des noyaux atomiques des éléments se trouvant dans les sites M et A. Ces analyses ont montré que dans la phase Zr_2AlC , la distorsion prismatique est importante mais peut être réduite dans le cas de l'ajout de Nb et Sn, ce qui viendrait stabiliser la phase MAX. Aucune règle de stabilité sur la distorsion de site n'a été présentée mais une corrélation entre les tailles des éléments M et A, soit une stabilité stérique, a été démontrée. Un petit atome M associé à un petit atome A, et inversement, formerait ainsi plus facilement une solution solide stable. Les phases MAX Zr-Al-C et Hf-Al-C combinent un élément M volumineux avec un atome A de petite taille, ce qui explique les difficultés rencontrées pour les synthétiser. Mais dans les travaux de **Lapauw et al.**, l'ajout de Nb réduit la taille moyenne des atomes sur le site M et l'ajout de Sn l'augmente sur le site A, diminuant ainsi les distorsions dans la structure. La création de ces solutions solides pourrait donc permettre de s'approcher de phases MAX difficiles à synthétiser à cause d'un manque de stabilité.

6-2-2) Méthodes de synthèse

L'élaboration de massifs de phases MAX peut être réalisée par de nombreuses voies. Certaines méthodes mènent à l'obtention de matériaux massifs, pouvant être réduits en poudre dans une étape ultérieure, et d'autres à la synthèse d'échantillons sous forme de films minces. L'étude bibliographique s'est ici limitée aux techniques permettant d'obtenir des poudres et des massifs de phases MAX dans les trois systèmes considérés.

6 -2-2-1) Poudres et massifs

Les méthodes de synthèse qui nous ont intéressés dans ces travaux sont des méthodes de réaction à l'état solide, où les constituants sont pris sous forme de poudres ou précurseurs et placés à haute température pour les faire réagir. Les synthèses sont généralement réalisées à des températures comprises entre 1100 et 1700 °C sous atmosphère protectrice. Des techniques comme le frittage naturel (Pressureless Sintering) ou la synthèse par combustion autopropagée (SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis) ont été très étudiées, notamment du fait de leur facilité de mise en œuvre.

a) Premières synthèses

Hong et al. [83] ont synthétisé en 2004 par HP, à partir d'un mélange de Ti, Al, TiC et carbone élémentaire avec un ratio 0,5 TiC/1,5 Ti/1,0 Al/0,5 C, des échantillons purs en Ti₂AlC après hot pressing à 1400 °C pendant 1 ou 3 heures. Une pression de 30 MPa a été appliquée, pour la technique du Hot Pressing est aussi la seule, à notre connaissance ayant été étudiée pour la synthèse des phases MAX des systèmes contenant du zirconium ou de l'hafnium.

Lapauw et al. [81] ont synthétisé la phase Zr₂AlC, avec une pureté maximale de 67 wt.%. L'échantillon contenait aussi 33 wt.% de ZrC après un palier à 1525 °C pendant 30 min sous 20 MPa. La synthèse, qui visait la phase de stœchiométrie Zr₃AlC₂, a été réalisée à partir des poudres de ZrH₂, Al et C, mélangées dans un ratio Zr:Al:C de 3:1,2:1,8. Seule la phase MAX 211 a été obtenue, ce qui correspond à un mélange de composition 2 Zr/0,8 Al/1,2 C. Un excès de carbone et un déficit en aluminium par rapport à la composition visée ont donc favorisé la formation de la phase Zr₂AlC. Cette tendance est contraire à ce qui est observé dans le système Ti-Al-C, et elle n'a pas pu être expliquée. Pour un palier à une température inférieure de 1525 °C, la réaction n'était pas complète et la phase intermétallique Zr₂Al₃ a été détectée, avec la phase majoritaire ZrC. Pour une température plus élevée, à 1575 °C, les phases Zr₃AlC₂ et Zr₂Al sont apparues, par décomposition respectivement de Zr₂AlC et Zr₃AlC₂.

La synthèse de l'autre phase MAX du système, Zr₃AlC₂, a aussi été étudiée par HP par la même équipe **[88]**. Cette phase a été obtenue par le même mélange de poudre que précédemment mais avec un ratio 4 ZrH₂/1,25 Al/2,6 C, là aussi pour viser la composition de la phase MAX de stœchiométrie « n+1 », soit Zr₄AlC. On a atteint des densités finales de 96 % et 98 % de la densité théorique.

b) Frittage naturel

Le frittage naturel ou « pressureless sintering » (PS) est la méthode la plus fréquente pour synthétiser des phases MAX en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa flexibilité en termes de précurseurs.

En 2008, Hashimoto et al. [89] ont synthétisé des massifs purs en Ti₂AlC par frittage réactif d'un mélange Ti/Al/0,75 TiC à 1300 °C pendant 4 heures. L'ajout de 5 wt.% d'Al₂O₃ a permis d'augmenter la densité du massif de 94 % à 96 %. **Li et al. [90]** ont utilisé l'hydrure TiH₂ pour réaliser la synthèse de Ti₂AlC avec des ratios 3 TiH₂/1,5 Al/1 C et 2 TiH₂/1,5 Al/1 TiC pour un traitement à 1400 °C pendant 2 heures. Les échantillons contenaient majoritairement la phase MAX 211, avec TiC comme phase secondaire.

Gauthier-Brunet et al. [91] ont synthétisé un échantillon riche en Ti₂AlC, avec des traces de TiC et Ti₃AlC₂ après un frittage à 1400 °C pendant 1 heure à partir du mélange des poudres de Ti, Al₄C₃ et C dans les proportions.

c) Four à arc

Une autre méthode, très communément utilisée dans l'industrie car rapide et facile à œuvre, Cette méthode permet de produire des matériaux poly-cristallins par fusion des poudres à l'aide d'un arc électrique.

Les premières synthèses sur les phases MAX ont été réalisées par four à arc. En 1980, **Schuster et al.[93]** ont décrit la synthèse de quelques phases MAX de stœchiométrie 211 (Cr₂AlC, V₂AlC and Ti₂AlC) par fusion à l'arc. L'existence et la stabilité de ces phases ont donc pu être prouvées.

En 2015, les transformations de phases dans le système Ti-Al-C ont été étudiées par **Sleptsov et al. [94]** par fusion à arc et des échantillons contenant les deux phases MAX du système ainsi que des phases intermétalliques ont été obtenus. Ces phases sont stables sur un large domaine de température, de 650 °C jusqu'à 1400 °C environ. Après cette température, la quantité de Ti₂AlC diminue et il a été montré par calculs thermodynamiques qu'elle disparaissait à environ 1580 °C. La quantité de phase liquide et de Ti₃AlC₂ augmente ensuite jusqu'à 1770 °C, jusqu'à obtenir seulement du liquide et la phase carbure TiC_{1-x}.

D) Spark Plasma Sintering

Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon au passage d'un courant pulsé avec l'application simultanée d'une pression uni-axiale.

Zhou et al. [95] ont étudié en 2005 la synthèse par SPS de la phase MAX Ti₂AlC à partir des poudres élémentaires Ti, Al et C dans un ratio 2:1,2:1 . L'aluminium y est apporté en excès pour contrebalancer sa perte par vaporisation, d'autant plus prononcée que les rampes de montée en température sont importantes. Ils ont obtenu un échantillon monophasé en analyse DRX après un palier de 8 min à 1100 °C avec une rampe de 80 °C/min, sous 30 MPa.

Wang et al.[96] ont réalisé la synthèse par SPS sous vide de Ti₂AlC à partir d'un mélange Ti, Al et C dans un ratio 2:1:1. Le cycle consistait en une rampe de 80 °C/min et d'un palier de 8 min à 1200 °C, sous une charge de 30 MPa. Bien que Ti₂AlC soit majoritaire, les échantillons contenaient néanmoins une petite proportion de TiC résiduel. Avec une augmentation de la température à 1300 °C, seul TiC a été détecté par DRX. Par calculs thermodynamiques, il a été montré que, dans le système Ti-Al-C, la phase TiC est la plus stable, expliquant sa présence systématique dans les échantillons.

Jeong et al. [97] ont synthétisé des échantillons quasi-purs en Ti₂AlC avec un palier à 1100 °C pendant 10 min, et une rampe en température de 100 °C/min. Une pression de 50 MPa a été appliquée pendant le cycle. Un mélange Ti:Al:C = 1:1,1:1 a été utilisé et des impureté ont été décelées dans l'échantillon pour une proportion différente en aluminium dans le mélange initial.

6-2-2-2) synthèse par voie liquide

La voie de synthèse à partir de précurseurs précéramiques est une méthode d'élaboration des matériaux relativement récente, les premiers travaux datant des années 1950. Elle est aussi appelée « PDCs » pour Polymer-Derived Ceramics [98].

La grande majorité des travaux sur les PDCs se base sur des polymères à base de silicium. Les tout premiers travaux en 1956 traitent justement de la formation de SiC par la décomposition thermique des polyalkylsilanes [99]. D'autres articles apparaissent dans les années 1960, dans lesquels les équipes de **Ainger et Herbert [100]**, et **Chantrell et Popper [101]**, préparent des matériaux non-oxydes à base de silicium à partir de précurseurs moléculaires. **Yajima et al. [102]** étudient la fabrication de fibre de SiC ayant de bonnes propriétés mécaniques en traction. Les premiers polymères dont la transformation vers des céramiques a été étudiée sont des polysilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes. L'équipe de **Verbeek et al.** ont, avec ces derniers, obtenu des fibres de composition Si₃N₄/SiC [103]. Ces premiers travaux, utilisant des précurseurs céramiques de silicium, ont ensuite pavé la voie pour la fabrication de céramiques non-oxydes de composition plus variée, mises en forme avec de nouvelles techniques permettant notamment l'obtention de formes complexes.

a) Principe de la voie PDC

La transformation du polymère précéramique vers une céramique cristallisée se déroule en 4 étapes

Dans un premier temps, les précurseurs moléculaires réagissent entre eux et se lient en un réseau pour former l'édifice polymérique. Cette création de liaisons correspond à l'étape de polymérisation, catalysée chimiquement ou activée thermiquement.

La deuxième étape du procédé correspond à la transformation du polymère en une céramique. Le produit polymérique, mis en forme, subit ensuite un traitement thermique, la pyrolyse, au cours duquel une céramique amorphe est formée. Lors de ce traitement thermique, le polymère peut réagir avec l'atmosphère pour créer de nouvelles liaisons ou certaines liaisons peuvent se rompre, menant à la volatilisation de fragments de la structure de départ.

La céramique obtenue après pyrolyse étant généralement amorphe, un deuxième traitement thermique à plus haute température est réalisé pour mener à la cristallisation des phases et l'obtention d'un réseau cristallographique ordonné. La température est en général supérieure à 1000 °C et l'atmosphère reste contrôlée, pour éviter notamment l'oxydation des phases carbures ou nitrures.

b) Vers la synthèse des phases MAX

La synthèse des phases MAX par la voie PDC a été relativement peu étudiée jusqu'à présent. La seule phase MAX ayant été synthétisée est la phase Ti_3SiC_2 , phase MAX très étudiée par ailleurs et synthétisable par voie polymère du fait des connaissances déjà acquises sur les polycarbosilanes. Pour synthétiser cette phase, différentes sources de titane ont été utilisées : la poudre métallique de titane ou des composés organométalliques.

En 2008, **Yongming et al. [104]** ont synthétisé un produit contenant 93 wt.% de Ti_3SiC_2 à partir du PCS et d'une poudre de Ti élémentaire avec un ratio Ti:Si de 3:1 et avec un traitement thermique à 1400 °C pendant 2 heures sous argon

Yang et al. [105] ont obtenu une poudre de Ti_3SiC_2 de haute pureté par réaction entre le polycarbosilane (PCS) et une poudre de titane métallique avec un ratio Ti:Si de 3:1,5 et un traitement thermique à 1500 °C pendant 30 min. L'incidence de la température de pyrolyse a été étudiée mais peu d'influence a été montrée. Par réaction entre un PCS et de l'hydrure TiH_2 , l'équipe de **Yang et al. [106]** a également obtenu cette phase pour un ratio Ti:Si de 3:1,5 et après une pyrolyse à 700 °C pendant 30 min suivi d'un traitement thermique à 1500 °C pendant 30 min. La proportion de Ti_3SiC_2 dans l'échantillon a été estimée à 96 wt.% à partir d'une analyse des intensités relatives des pics de diffraction de ces phases. Des essais ont aussi été réalisés avec d'autres précurseurs de silicium. Les auteurs ne donnent pas d'information dans ces articles sur les rendements céramiques observés.

Luo et al. [107] ont utilisé du poly(methylsilaacetylene) et du titane métallique, formant la phase Ti_3SiC_2 après un traitement thermique à 1300 °C. **Proust et al. [108]** ont utilisé l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS, SMP-10, Starfire Systems Incorporation, comme précurseur de silicium chargé en nanoparticules de titane afin de synthétiser des céramiques Si-C-Ti.

6-3) Nouvelles phases lamellaires : les phases MXènes:

Ces phases 2D, carbures et nitrures de métaux de transition, sont appelés MXènes car l'élément A est sélectivement retiré de la structure. Le suffixe -ène fait référence au graphène, matériau 2D découvert en 2004 par **Novoselov et Geim [109]** et ayant rapidement attiré l'attention par sa mobilité électronique ($2.10^5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$), sa conductivité thermique ($2800 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$) et son module d'Young ($E \approx 1 \text{ terapascal}$) élevés pour des applications dans des domaines variés, allant du stockage de l'énergie à l'électronique. D'autres phases bi-dimensionnelles sont ensuite découvertes, telles que le stanène, le germanène et le silicène, respectivement formes allotropiques de l'étain, du germanium et du silicium. L'intérêt de ces nouvelles phases MXènes réside dans la possibilité de moduler leur composition en variant les éléments les composant et permettant donc par extension d'ajuster leurs propriétés.

A) Synthèse à partir des phases MAX

En 2011, **Naguib et al. [73]** rapportent l'obtention d'un nouveau matériau 2D par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentrée à 50 mol.% d'une poudre de Ti_3AlC_2 . Une structure dite « accordéon » est observé, dû au départ brutal de H_2

En 2018, **Alhabebe et al. [111]** ont réussi à ablater la phase Ti_3SiC_2 bien que celle-ci contienne du silicium sur le site A avec un mélange de HF et des composés oxydants tels que H_2O_2 , HNO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $KMnO_4$ ou $FeCl_3$. Des MXènes ont également pu être synthétisées par ablation HF de composés non-MAX, des carbures ternaires des systèmes Zr-Al-C et Hf-Al-C notamment. Ainsi, Mo_2Ga_2C , $Zr_3Al_3C_5$ et $Hf_3[Al(Si)]_4C_6$ ont mené aux phases, respectivement, Mo_2C , Zr_3C_2 et Hf_3C .

7) conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre introductif les différents nano-fluides utilisés lors de cette décennie, leurs propriétés thermo physiques et leur application dans de nombreux problèmes.

Le but de ces travaux est d'obtenir un accroissement du transfert de chaleur véhiculé par le Nano-fluide comparé à celui qui serait véhiculé par le seul fluide porteur. Pour cela, il fallait d'abord pouvoir mesurer un paramètre important pour le transfert thermique qui est la conductivité thermique de ces nano-fluides. Si la conductivité thermiques des nanoparticules et celle des fluides de base est connue et semble acceptées par les différents auteurs, il n'en est pas de même pour les résultats trouvés par les uns et les autres concernant la conductivité thermique de ces nano-fluides. Les tableaux présentés dans ce chapitre montrent l'importance de l'écart sur les résultats de mesure de la conductivité thermique des nano-fluides obtenus par les différentes équipes mentionnées précédemment. Le manque de concordance entre les différents résultats expérimentaux obtenus par les différents expérimentateurs et portant sur le même nano-fluide, serait probablement dû, en partie, au fait que la fraction volumique utilisée n'est pas la même pour tous les auteurs puisqu'il n'est nul part précisé la température pour laquelle la mesure de ϕ a été effectuée. Suivant les auteurs les expériences ont été menées à des températures moyennes allant de 5 à 80 °C alors que la variation de la masse volumique du fluide porteur ne peut plus être négligée dans cet intervalle de température.

Pour rappel, ces travaux de thèse avaient pour but, dans un premier temps, de synthétiser des phases MAX capables d'être utilisées dans des conditions exigeantes, avec par conséquent de bonnes propriétés mécaniques et pouvant résister à l'oxydation. Cette synthèse a été réalisée avec des techniques métallurgiques, par voie poudre, mais a également été explorée à partir de précurseurs précéramiques liquides. Ces phases MAX peuvent, avec des solutions fluorées être ensuite ablatées pour obtenir un matériau 2D (MXène). De plus, elles présentent un comportement à la sollicitation mécanique original avec une possibilité accrue par rapport

CHAPITRE 3: INJECTION DES NANOMATÉRIAUX POUR L'AMÉLIORATION DES PERFORMANCE DES FLUIDES CALOPORTEURS

à d'autres matériaux céramiques (intrinsèquement fragiles) de dissiper de l'énergie grâce à une certaine tolérance à l'endommagement.

CHAPITRE 4: SIMULATION ,RÉSULTATS ET DISCUSSION

1) Introduction :

Dans ce chapitre, une simulation réalisée sous ANSYS est présentée pour un tube en Aluminium contenant du liquide (Eau et Eau+Al₂O₃) et soumis à un flux de chaleur de 5kW le long de sa longueur (L=0.6 m).

2) Etapes de simulation :

Résultats

La simulation effectuée respecte le schéma de la figure (4.1).

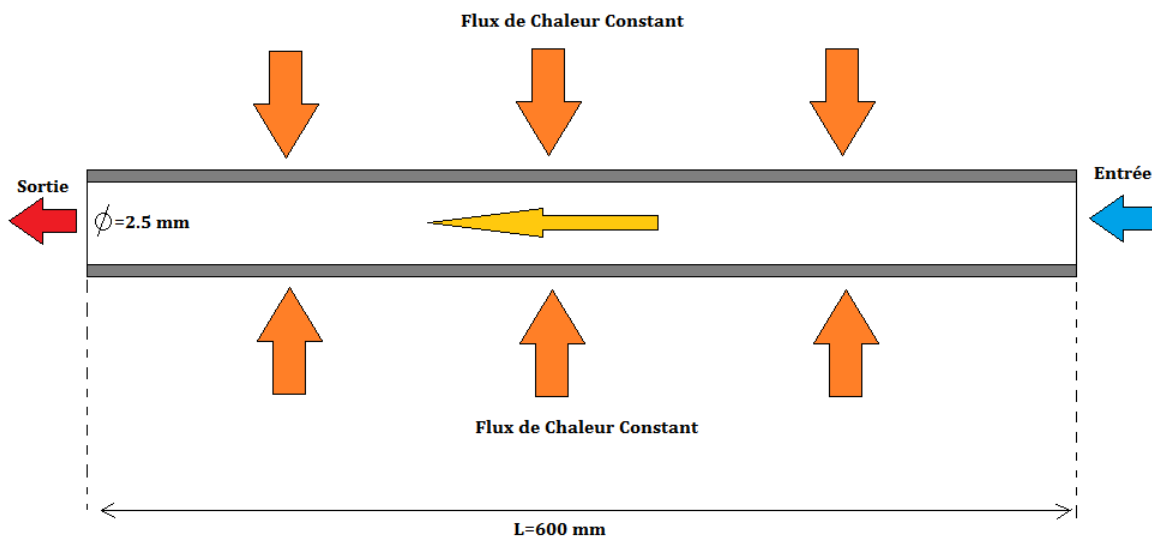


Figure 4.1 : Schéma descriptif du tube en Aluminium simulé.

1) Application sur un mélange d'eau :

Afin de converger les résultats de calculs, un nombre d'itération de 2000 itérations est fixé, la figure 4.2 nous montre la convergence des résultats au bout de 1800 itérations.

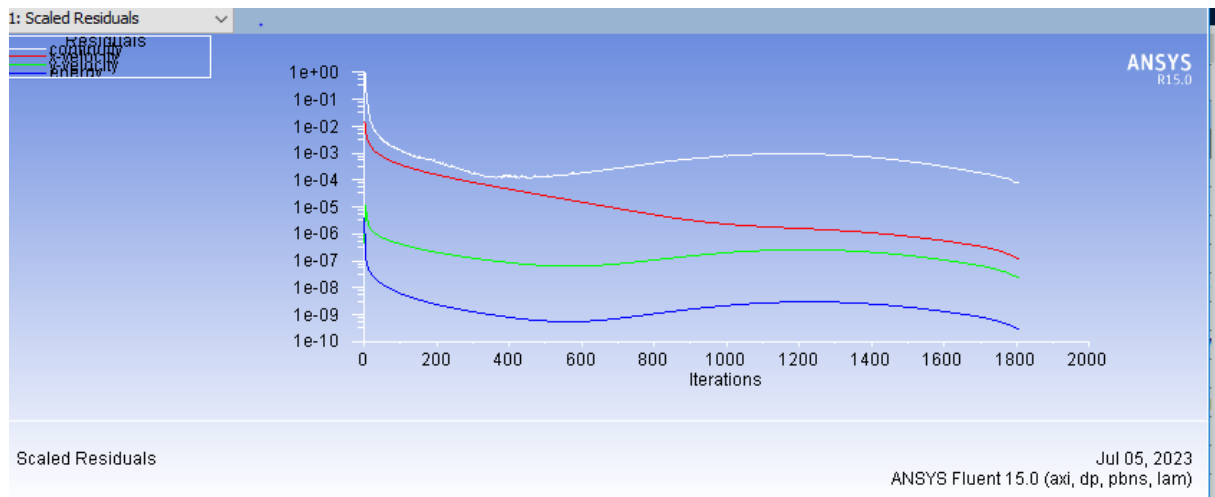


Figure 4.2 : Présentation du calcul d'itérations

Après simulation achevée, l'évolution de la température du fluide ainsi que la paroi du tube est présentée en figure 4.3. D'après cette figure, on note que la température du fluide devient de plus en plus importante en direction de la sortie du tube, ceci est normal vu le flux de chaleur exercé au niveau de la surface du tube d'Aluminium.

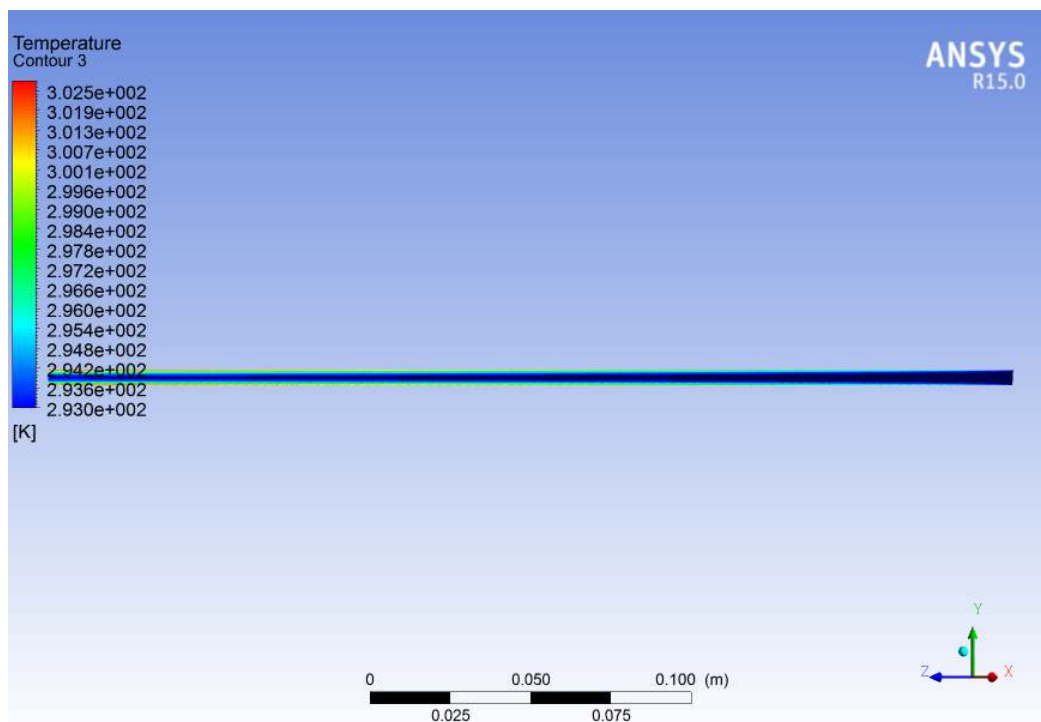


Figure 4.3 : Evolution de la température du fluide et de la paroi le long du tube.

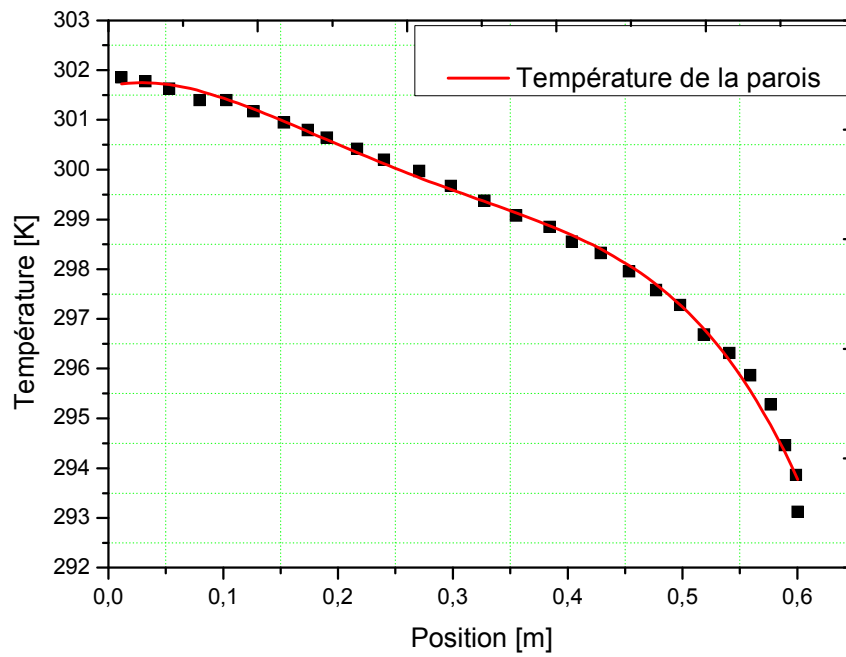


Figure 4.4 : Evolution de la température des parois du tube le long de sa longueur.

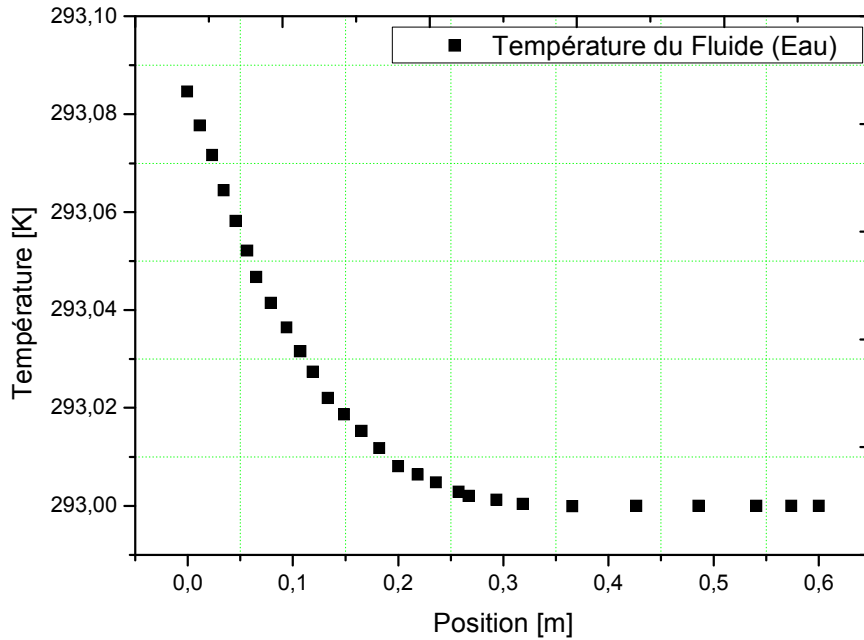


Figure 4.5 : Evolution de la température du fluide le long du tube.

2) Application sur un mélange d'Eau-Al₂O₃ :

Pour visualiser l'influence de l'ajout d'un nanomatériau sur les performances thermiques d'un fluide caloporteur, l'Oxyde d'Aluminium Al₂O₃ (Alumine) est ajouté avec un taux de 4% dans l'eau déjà simulé auparavant, les résultats seront exposés ci-dessous.

La simulation de ce nano fluide nous a pris 1950 itérations pour converger aux résultats (voir figure 4.6).

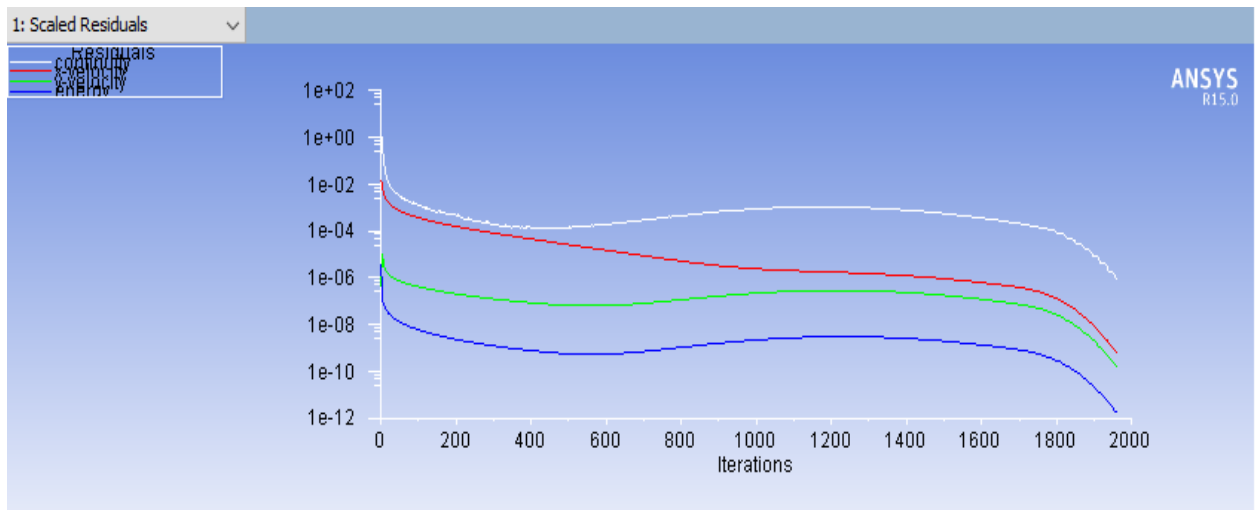


Figure 4.6 : Présentation du calcul d'itérations

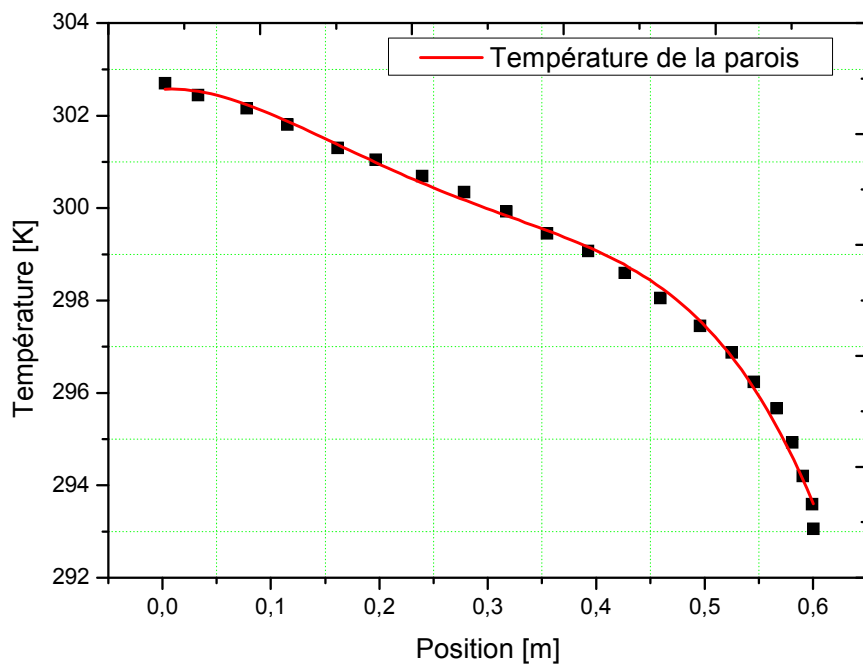


Figure 4.7 : Evolution de la température des parois du tube le long de sa longueur.

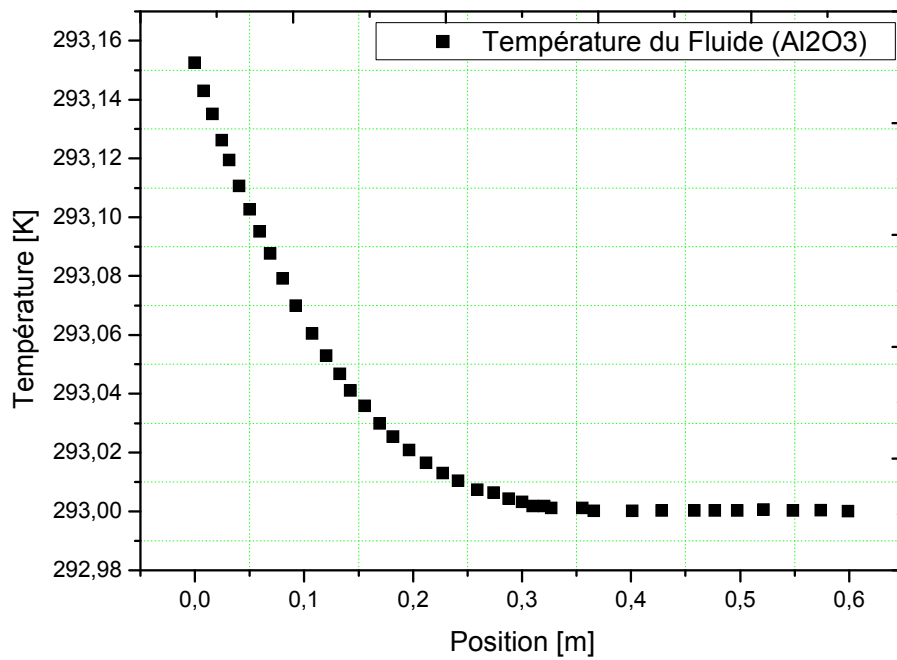


Figure 4.8 : Evolution de la température du fluide le long du tube.

Comparaison des deux fluides :

L'évolution de la température des deux fluides le long du tube en Aluminium est présenté en figure 4.9, il est clairement noté que le fluide contenant le nanomatériau Al₂O₃ présente d'importante évolution de température pour la même quantité d'énergie fournie (5kW).

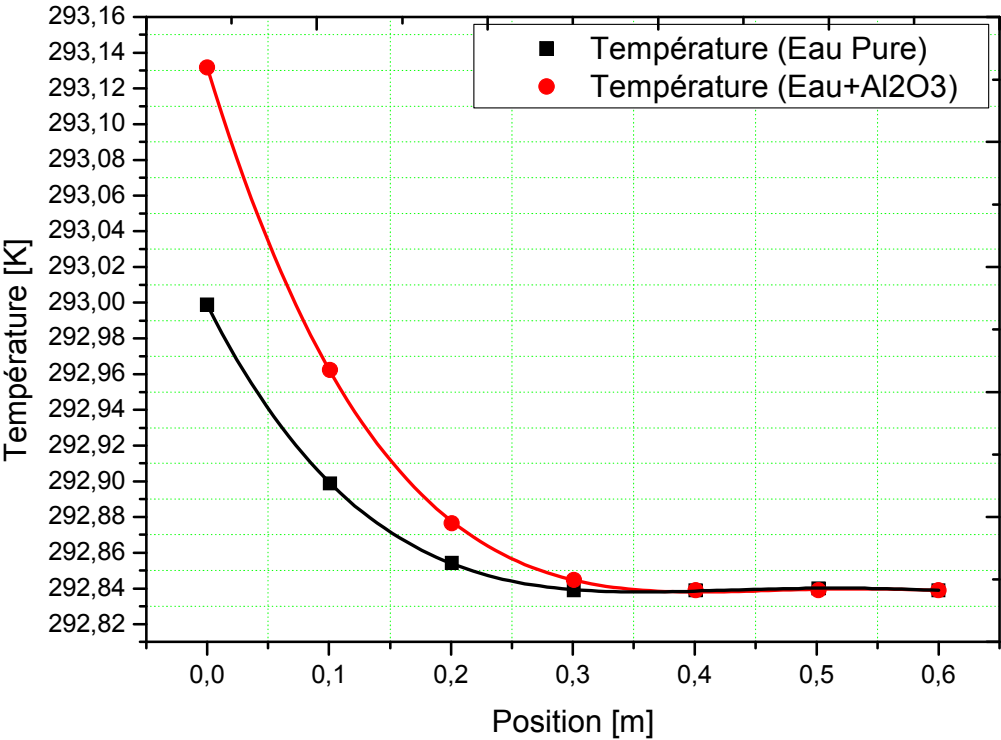


Figure 4.9 : Comparaison des résultats des deux fluides Eau et Eau+Al2O3.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le corps le plus chaud cède de l'énergie au corps le plus froide par conduction ,convection ,rayonnement sa température diminue le désordre l'agitation thermique diminue . en contrepartie ,la température du corps froid augmente, l'agitation thermique augmente en son sein .

Transfert de chaleur est une interaction énergétique qui résulte d'une différence de température .

Plus la conductivité est élevée plus les matériaux laisse passer la chaleur

Pour fonctionner l'échangeur thermique dispose de réseaux parallèle à travers lesquels circulent les fluide à des température différentes et Le fonctionnement d'un échangeur thermique se fait grâce à deux disposition: les plaque et les tube

Le choix du caloporteur adapté à un usage est le résultat d'une analyse multicritère qui intègre ces contraintes de température et d'efficacité énergétique .

Ces fluides caloporteurs interviennent dans les échangeurs de chaleur ex: refroidissement des moteurs thermique (la voiture) et chaque fluide est choisi en fonction de certaines propriétés physicochimique (la viscosité, la capacité thermique).

Les travaux de la recherche expérimentaux et théoriques liés à l'amélioration du transfert de chaleur à l'aide de nano fluides a été menée par un certain nombre d'experts. Leurs résultats ont montré que l'augmentation du transfert de chaleur obtenu avec les nano fluides est supérieure à celle des fluides de base (eau, huile, éthylène glycol)

Pour rappel, ces travaux de thèse avaient pour but, dans un premier temps, de synthétiser des phases MAX capables d'être utilisées dans des conditions exigeantes, avec par conséquent de bonnes propriétés mécaniques et pouvant résister à l'oxydation. Cette synthèse a été réalisée avec des techniques métallurgiques, par voie poudre, mais a également été explorée à partir de précurseurs précéramiques liquides. Ces phases MAX peuvent, avec des solution

Les références :

- [1] : Polycopie pédagogique de cours intitulé établi par l'enseignant mebarki brahim
- [2] : Généralité sur les transfert de chaleur : khaldi souheyla 2019
- [3] : Yves jannot et christian moyne .transfert thermique .ecole des mines nancy 2005 ; p7 ;8
- [4] : Transfert de chaleur .université biskra ; s.bensaada / M.T.bouziane
- [5] : Transfert thermique 1 ; p 4
- [6] : Josè philippe pérez et A. ; M.Romulus :thermodynamique fondement et application ;paris ;Masson ; 1993 ;p 153
- [7] : Pérez et romulus ; 1993 ;p 158
- [8] : Pérez et Romulus ; 1993 ; p 160
- [9] :Convection [archive] comprendre la météo –France ;2019(consulté le 13 janvier 2020)
- [10] : Advection [archive], comprendre la météo –France ;2019(consulté le 13 janvier 2020)
- [11] : Convection([http://www.météo France .fr /publication /gloss aire /149993-convection ,glossaire, météorologique, météo –France](http://www.météo.fr/publication/glossaire/149993-convection_glossaire_meteorologique_meteo) (consulté le 4 mars 2015))
- [12] : P.A.C raats « steady gravitation convection induced by a line source of salt in a soil » soil science society of america journal n 33, 1969,p 483-487 (résumé ([http:// soil journals.org/cgi/contant /abstract p-483](http://soiljournals.org/cgi/contant/abstract/p-483)))
- [13] : Transfert thermique .yves jannot 2012
- [14] : Donald pitts/heat transfer /schams outline series/second edition ;mc graw-hill 1998
- [15] : Modélisation des échangeur de chaleur .pdf.univ.M.S. ben yahia-jijel.2018
- [16] : Sit web : la récupération de la chaleur dans l'industrie des aliment et boissons.htm
- [17] : [http://www,totalenergies.fr/echangeur thermique](http://www.totalenergies.fr/echangeur_thermique)
- [18] : Andre bontemps « échangeur de chaleur »,institut universitaire de technologie ,département génie thermique et energie , université joseph fourier
- [19] : Technique d'ingénieur ;génie des procédé chimiques ,caloporteurs .
- [20] : Izi-by-edf-renov.fr /blog rénovation énergétique /fluide caloporteur .
- [21] : [https://www.technique-ingenieur.fr /base-documentaire energies-th4/fluide-contrôle-et-isolation thermique -42595210/fluide caloporteur.](https://www.technique-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/fluide-contrôle-et-isolation-thermique-42595210/fluide-caloporteur)
- [22] : Quoilins les centrales solaire a concentration. Université de liège 2007

- [23] : A. ferrière ,les centrales solaire thermodynamique .l'état de l'art et les perspectives mondiale ,colloque de l'institut Ensam de corse ,Bastia mars 2015
- [24] : <https://www.pirobloc.com/fr/blog-fr/huile-thermique-minerale/>
- [25] : Kalfali.M,etude de la convection thermique dans des cavités par l'utilisation des nano-fluide hybrides .mémoire de master université mohamed khidar biskra ,2021
- [26] :S.U.S. Choi. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, Developments and applications of Non-Newtonian Flows. D.A. Siginer and H.P. Wang (Eds.), FED-vol. 231/MD-vol. 66, ASME, New York, 99-105, 1995.
- [27] : S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu, F.E. Lockwood, and E.A Grulke. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspension. Applied Physics Letters, 79(14): 2252-2254, 2001.
- [28] : J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, and L.J. Thompson. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol based nanofluids containing copper nanoparticles. Applied Physics Letters, 78(6): 718-720, 2001
- [29] : P. Keblinski, J.A. Eastman, and D.G. Cahill. Nanofluids for thermal transport. Materials today, 8, 36, 2005
- [30] : Y. Yang, Z.G. Zhang, E.A. Grulke, W.B. Anderson, and G. Wu. Heat transfer properties of nanoparticle in fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow. International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 1107, 2005.
- [31] : W. Daungthongsuk, S. Wongwises. A critical review of convective heat transfer of nanofluids. Renewable Sustainable Energy Review, 11,797, 2005.
- [32] : Y. Xuan and Q. Li. Heat transfer enhancement of nanofluids. International Journal of Heat fluid flow, 21(1), pp.58–64, (2000)
- [33] : Y. Xuan and W. Roetzel. Conception for heat transfer correlation of nanofluids. International Journal of Heat and Mass Transfer, 43(19),pp.3701-3707,(2000)
- [34] : J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, L.J. Thomson, and S. Lee. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids. Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 457, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, pp, 3-11, (1997)
- [35] : H.E. Patel, S.K. Das, T. Sundararajan, A.S Nair, B. George, and T. Pradeep. Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. Applied Physics Letters, 83(14), pp.2931–2933, (2003)
- [36] : D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and S.K. Das. Model for heat conduction in nanofluids. Physical Review Letter, 144301,pp.93,(2004).

- [37] : Gladés Bachir, mémoire du doctorat de l'université de toulouse titre Contribution à l'étude de la convection naturelle dans les nanofluides en configuration de RayleighBénard , pp.30, (2010).
- [38] : H. Massuda, A. Ebata, K. Teramae, and N. Hishinuma. Alteration of Thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing Ultra-fine Particles (dispersion of Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ Ultra-fine particles). Netsu Bussei (Japan), 7(4): pp.227-233, (1993).
- [39] : X.W. Wang, X.F. Xu, and S.U.S. Choi. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. Journal of Thermophysic and Heat Transfer, 13(4), pp, 474-480, (1999)
- [40] : S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, and J.A. Eastman. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. ASME J. Heat Transfer, 121, pp, 280-289, (1999).
- [41] : S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel. Temperature depended of thermal conductivity enhancement for nanofluids. Journal of Heat transfer transaction of the ASME, 125(4): pp.567-574, (2003).
- [42] : H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, and F. Ai. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. Journal of Applied Physics, 91(7): pp.4568-4572, (2002).
- [43] : R. Prasher, P.E. phelan, and P. Bhattacharya. Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid). Nano Letters, 6(7): pp.1529-1534,(2006).
- [44] : C.H. Li and G.P. Peterson. Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanopartice suspensions (nanofluids). Journal of Applied Physics, 99(8), pp.084314,(2006)
- [45] : B.C. Pak and Y.I. Choi. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. Experimental Heat Transfer, 11(2), pp.151–170, (1998)
- [46] : S.M.S. Murshed, K.C. Leong, and C. Yang. Thermal conductivity of nanoparticle suspensions. International Journal of thermal science, Singapore (2007).
- [48] : H.W.Kroto,Heath,S.C.O'Brien,R.F.Curl et R.E.smalley,C60: Buckminsterfullerence nature,vol 318,pp.162-163,(1985)
- [49] : Sumio Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », Nature, vol. 354, novembre, pp. 56-58,(1991).
- [50]:échangeurs de chaleur à plaques et joint/arsopi-thermal
- [51] : S. Berber, Y.K. Kwon, and T. David. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. Physical Review Letters, 84(20):pp.4613-4616,(2000).

- [52] : S.U.S. Choi. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles Developments and applications of Non-Newtonian Flows. D.A. Siginer and H.P. Wang (Eds.), FED-vol. 231/MD-vol . 66, ASME, New York, pp. 99-105, (1995).
- [53] : P. Keblinski, J.A. Eastman, and D.G. Cahill. Nanofluids for thermal transport. *Materials today*, 8, pp.36, (2005).
- [54] : S. Shenogin, A. Bodapati, L. Xue, R. Ozisik, and P. Keblinski. Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.*, 85,pp.2229,(2004).
- [55] : Y. Wang, Z. Iqbal, and S. Mitra. Rapidly functionalized water-dispersed carbon nanotubes at high concentration. *J. AM. CHEM. SOC. E*, 128, pp.95, (2005).
- [56] : H. Xie, H. Lee, W.Youn, and M. Choi. Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *J. Appl. Phys*, 94(8): pp .4967–71, (2003)
- [57] : D.S. Wen and Y.L. Ding. Effective thermal conductivity of aqueous suspensions of carbon nanotubes (carbon nanotubes nanofluids). *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 18(4):pp.481-485, (2004).
- [58] : Y. Ding, H. Alias, D. Wen, and R.A. Williams. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49 (1-2): pp .240-250, (2006).
- [59] : M.J. Assael, C.F. Chen, I. Metaxa, and W.A. Wakeham. Thermal conductivity of suspensions of carbon nanotubes in water. *International Journal of Thermophysics*, 25(4): pp. 971-985, (2004).
- [61] : www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matériau-métallique-avances-42660210/pahase-max-elaboration-et-prop
- [62] : Michel W. Barsoum, « The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, nos 1-4, 2000, p.201-281
- [63] : D.A.H.Hanaor, L. Hu, W.H.Kan, G. Proust, M. Foley, I. Karaman, et M. Radovic, « compressive performance and crack propagation in Al alloy/Ti2AlC composites », *materials science and engineering :A*. Vol 672, 30 aout 2016, p.247-256
- [64] : Bikramjit Basu et Kantesh Balani, *Advanced Structural Ceramics*, Wiley, 2011. (ISBN 978-0-470-49711-1)
- [65] : Martin Magnuson et Maurizio Mattesini, « Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory », *Thin Solid Films*, vol. 621, janvier 2017, p. 108-130

[66] : Denis Music et Jochen M. Schneider, « The correlation between the electronic structure and elastic properties of nanolaminates », *The Journal of The Minerals (JOM)*, vol. 59, no 7, juillet 2007, p. 60-64

[67] : J. Emmerlich, D. Music, M. Braun, P. Fayek, F. Munnik et J. M. Schneider, « A proposal for an unusually stiff and moderately ductile hard coating material: Mo₂BC », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no 18, 3 septembre 2009, article no 185406

[68] : Tetsuya Takahashi, Denis Music et Jochen M. Schneider, « Influence of magnetic ordering on the elastic properties of PdFe₃N », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, no 3, mai 2012, article no 030602

[69] : M. Magnuson, O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, U. Jansson, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja et O. Eriksson, « Electronic structure and chemical bonding in Ti₂AlC investigated by soft x-ray emission spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 74, no 19, novembre 2006, article no 195108

[70] : Darin J. Tallman, Babak Anasori et Michel W. Barsoum, « A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air », *Materials Research Letters*, vol. 1, no 3, 2013, p. 115125

[71] :) Martin Magnuson, Maurizio Mattesini, Ngo Van Nong, Per Eklund et Lars Hultman, « Electronic-structure origin of the anisotropic thermopower of nanolaminated Ti₃SiC₂ determined by polarized x-ray spectroscopy and Seebeck measurements », *Physical Review B*, vol. 85, no 19, mai 2012, article no 195134

[72] : C. J. Gilbert, D. R. Bloyer, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, A. P. Tomsia et R. O. Ritchie, « Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti₃SiC₂ », *Scripta Materialia*, vol. 42, no 8, mars 2000, p. 761-767

[73] : Naguib M, Kurtoglu M, Presser V , Lu J, Niu J, Heon M, et al. (October 2011). "Twodimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃ AlC₂". *Advanced Materials*. 23 (37): 4248–4253.

[74] : wikipédia.org/wiki/Mxene

[75] : M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Layered machinable ceramics for high temperature applications, *Scr. Mater.* 36 (1997) 535–541. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(96\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(96)00418-6).

[76] : W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbides of formula T₂MC, *J. Common Met.* 7 (1964) 133–138. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90055-4).

[77] : M.A. Pietzka, J.C. Schuster, Summary of constitutional data on the Aluminum-Carbon-Titanium system, *J. Phase Equilibria*. 15 (1994) 392–400

[78] : C.J. Rawn, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A. Prociopio, C.M. Hoffmann, C.R. Hubbard, Structure of Ti₄AlN₃—a layered Mn+1AX_n nitride, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1785–1796.

- [79] : V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 64–77.
- [80] : W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O’Connor, V.K. Peterson, A.J. Studer, J.P. Palmquist, In situ diffraction study of thermal decomposition in Maxthal Ti₂AlC, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 172– 176.
- [81] : T. Lapauw, K. Lambrinou, T. Cabioc’h, J. Halim, J. Lu, A. Pesach, O. Rivin, O. Ozeri, E.N. Caspi, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosén, M.W. Barsoum, J. Vleugels, Synthesis of the new MAX phase Zr₂AlC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1847–1853.
- [82] : A. Chronos, D. Horlait, W.E. Lee, S. Grasso, Attempts to synthesise quaternary MAX phases (Zr,M)₂AlC and Zr₂(Al,A)C as a way to approach Zr₂AlC, *Mater. Res. Lett.* 4 (2016) 137–144.
- [83] : X. Hong, B. Mei, J. Zhu, W. Zhou, Fabrication of Ti₂AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1589–1592.
- [84] : J. Haemers, R. Gusmão, Z. Sofer, Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases, *Small Methods.* 4 (2020) 1900780.
- [85] : T. Lapauw, B. Tunca, T. Cabioc’h, J. Lu, P.O.Å. Persson, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of MAX Phases in the Hf–Al–C System, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10922–10927.
- [86] : R. Arróyave, A. Talapatra, T. Duong, W. Son, H. Gao, M. Radovic, Does aluminum play well with others? Intrinsic Al-A alloying behavior in 211/312 MAX phases, *Mater. Res. Lett.* 5 (2017) 170–178
- [87] : T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, K. Lambrinou, The double solid solution (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C MAX phase: a steric stability approach, *Sci. Rep.* 8 (2018).
- [88] : T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioc’h, L. Hultman, M.W. Barsoum, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of the novel Zr₃AlC₂ MAX phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 943–947
- [89] : S. Hashimoto, M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, S. Zhang, Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1480– 1483.
- [90] : L. Li, A. Zhou, L. Xu, Z. Li, L. Wang, Synthesis of high pure Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC powders from TiH₂ powders as Ti source by tube furnace, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 28 (2013) 882–887
- [91] : V. Gauthier-Brunet, T. Cabioc’h, P. Chartier, M. Jaouen, S. Dubois, Reaction synthesis of layered ternary Ti₂AlC ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 187–194.

- [92] : S.V. Sleptsov, A.A. Bondar, V.T. Witusiewicz, U. Hecht, B. Hallstedt, V.M. Petyukh, O.I. Dovbenko, T.Ya. Velikanova, Cocrystallization of Max-Phases in the Ti–Al–C System, *Powder Metall. Met. Ceram.* 54 (2015) 471–481
- [93] : J.C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, The ternary systems: CrAlC, VAlC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M₂AlC), *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 213–219.
- [94] : A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel, SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.* 17 (2008) 129–135
- [95] : W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong, Rapid synthesis of Ti₂AlC by spark plasma sintering technique, *Mater. Lett.* 59 (2005) 131–134
- [96] : P. Wang, B. Mei, X. Hong, J. Zhu, W. Zhou, Fabrication of Ti₂AlC by spark plasma sintering from elemental powders and thermodynamics analysis of Ti-Al-C system, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed.* 22 (2007) 325–328
- [97] : G. Jeong, G. Baek, T.F. Zhang, K.H. Kim, K. Kim, H.I. Shin, M.-C. Kang, MAX-phase Ti₂AlC ceramics: syntheses, properties and feasibility of applications in micro electrical discharge machining, *J. Ceram. Process. Res.* 17 (2016) 1116–1122.
- [98] : P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1805–1837
- [99] : G. Fritz, B. Raabe, Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von Si(CH₃)₄ und Si(C₂H₅)₄, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 286 (1956) 149–167.
- [100] : F.W. Ainger, J.M. Herbert, *Special ceramics*, Heywood Lond. 168 (1960).
- [101] P.G. Chantrell, P. Popper, *Special Ceramics*, Ed Popper P Acad. Press N. Y. (1965) 87
- [102] : S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor, *Nature.* 273 (1978) 525–527.
- [103] : W. Verbeek, Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride, Google Patents, 1974
- [104] : L. Yongming, Z. Zhimin, X. Caihong, M. Xuening, Polycarbosilane derived Ti₃SiC₂, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3570–3572
- [105] : J. Yang, S. Dong, Y. Ding, Z. Wang, H. Zhou, B. Lu, Fabrication of High-Purity Ti₃SiC₂ Powders by an In Situ Reaction of Polycarbosilane and Metal Titanium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2117–2120
- [106] : J. Yang, X. Zhang, Z. Wang, P. He, L. Gao, S. Dong, Fabrication of Ti₃SiC₂ powders using TiH₂ as the source of Ti, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3509–3512.

[107] : Y. Luo, Z. Zheng, X. Mei, J. Hu, C. Xu, Synthesis and phase evolution of Si–C–Ti powder derived from poly(methylsilaacetylene) and Ti, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4232–4234

[108] : V. Proust, M.C. Bechelany, R. Ghisleni, M.-F. Beaufort, P. Miele, S. Bernard, Polymer-derived Si-C-Ti systems: From titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-phase components with high hardness, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 3671–3679.

[109] : K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 666– 669

[111] : M. Alhabeab, K. Maleski, T.S. Mathis, A. Sarycheva, C.B. Hatter, S. Uzun, A. Levitt, Y. Gogotsi, Selective Etching of Silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene), *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 5444–5444

